Spurenanalytische Untersuchung der nasschemischen Prozesse in der Siliziumphotovoltaik

INAUGURALDISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Antje Oltersdorf
aus Berlin

angefertigt am
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
Freiburg im Breisgau

2013

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Thorsten Koslowski
Referent/in: Prof. Dr. Stefan Weber
Korreferent/in: Prof. Dr. Ingo Krossing
Datum der mündlichen Prüfung: 07.01.2014

KURZFASSUNG

Diese Arbeit widmet sich der spurenanalytischen Untersuchung der nasschemischen Prozesse in der Silizium-Solarzellenherstellung. Die nasschemischen Prozesse in der Zellherstellung dienen zum Texturieren der Oberfläche und zum Reinigen von organischen und metallischen Verunreinigungen. Bisher wurden die nasschemischen Prozesse kaum analytisch untersucht. Erst durch die Massenproduktion von Solarzellen und durch die Industrietauglichkeit von Hocheffizienz-Solarzellen ist das Interesse an der Spurenanalytik stark gestiegen. In den Texturprozessen kommt es immer wieder zu Störungen der texturierten Oberfläche. Die Spurenanalytik der Prozesslösungen und der Waferoberfläche kann - neben der Untersuchung der Badzusammensetzung - einen maßgeblichen Beitrag leisten, um mögliche Störungen während der Texturprozesse zu vermeiden. In den Hocheffizienz-Zellkonzepte ist die Reinigung der Waferoberflächen vor der Basispassivierung notwendig. Mit Hilfe der spurenanalytischen Untersuchung können bestehende Reinigungen untersucht sowie neuentwickelte Reinigungen evaluiert werden.

Zunächst wurden in dieser Arbeit spurenanalytische Methoden (ICP OES und AAS) für die Untersuchung der Prozesslösungen und der Waferoberflächen auf ihre Handhabbarkeit, ihre Richtigkeit, auf dem Anwendungsbereich und ihre Nachweisgrenze hin untersucht und evaluiert. Für die Oberflächenanalyse wurde das Droplet-Etching-Verfahren, in dem die Metallverunreinigungen von der Oberfläche in eine flüssige Probe überführt werden, näher untersucht.

Für die weitere Charakterisierung der Reinigungen und der Oberflächen nach den nasschemischen Prozessen wurden neben der spurenanalytischen Untersuchung die Rauheit und die Ätzrate hinzugezogen. Die Rauheit der Waferoberfläche nach den Reinigungslösungen wurde mittels Rasterkraftmikroskopie ermittelt. Die Ätzrate der verschiedenen Reinigungslösungen wurde mit Schichtwiderstandsmessungen durch das Zurückätzen des Emitters bestimmt. Das Adsorptionsverhalten von metallischen Verunreinigungen in der SC1- und SC2-Lösung wurde intensiv untersucht. Des Weiteren wurden neuartige Reinigungslösungen auf Ozonbasis entwickelt. Abschließend wurden die Reinigungen bzw. die gereinigten Oberflächen auf ihre Rauheit und ihrer Ätzrate hin charakterisiert.

Nach der Methodenentwicklung wurde der Einfluss von organischen und metallischen Verunreinigungen auf die Waferoberfläche während der Texturierung untersucht. Die vorgefundenen Verunreinigungen stammen aus der Lagerung, dem Wafering, dem Handling bzw. aus dem Zellprozess selbst. Anschließend wurden drei verschiedene Reinigungssequenzen für die eventuell notwendige Entfernung der Verunreinigungen vor der Texturierung untersucht. Im weiteren Verlauf wurde der Texturprozess selbst mit Hilfe der entwickelten spurenanalytischen Messmethoden analysiert. Neben der Spurenanalytik der metallischen Verunreinigungen während der Texturierung von Wafern wurde das Adsorptionsverhalten der metallischen Verunreinigungen aus der Lösung auf die Waferoberfläche untersucht. Zuletzt wurde das Adsorptionsverhalten der metallischen Verunreinigungen aus den Lösungen der Nachreinigungssequenz ermittelt, um so einen möglichen Einfluss der Verunreinigungen auf den folgenden Diffusionsprozess abschätzen zu können.

Im zweiten Teil wurden die nasschemischen Reinigungen und ihr Einfluss vor den Passivierungen, Oxidation und PECVD SiNx, untersucht. Zum einem wurden bekannte Reinigungslösungen verwendet und mit den neuentwickelten ozonbasierten Reinigungen verglichen. Weiter wurden die Rauheit und die Ätzrate von den Reinigungen ermittelt und in Bezug zu den Lebensdauerergebnissen von symmetrisch passivierten Proben gesetzt.

Dabei zeigen die neuentwickelten Reinigungen auf Ozonbasis ihre Stärken in ihrer Vielseitigkeit, ihrer einfachen Handhabbarkeit, dem geringen Chemikalieneinsatz und der kurzen Prozesszeiten. Diese Reinigungen können einen wichtigen Beitrag leisten, um die Effizienz von Solarzellen zu verbessern und die Kosten der Produktion zu senken.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG 9

1.1. Motivation **9**

1.2. Zielsetzung und Herangehensweise **9**

1.3. Gliederung der Arbeit **12**

2. GRUNDLAGEN 15

2.1. Physik der Solarzellen **15**
2.1.1. Aufbau und Funktion einer Solarzelle 15
2.1.2. p-n-Übergang 16
2.1.3. Verlustmechanismen 17
2.1.4. Ersatzbild und Kennlinie einer Solarzelle 20
2.1.5. Passivierung der Grenzfläche 23

2.2. Vom Siliziumwafer zur Solarzelle **25**

2.3. Nasschemische Prozesse **28**
2.3.1. Ätzprozesse 29
2.3.2. Nasschemische Reinigungen 35

2.4. Verunreinigungen und deren Einfluss auf die Solarzelle **41**
2.4.1. Auswirkungen der Verunreinigungen 41
2.4.2. Metallische Verunreinigungen 42

3. INSTRUMENTELLE ANALYTIK 49

3.1. Ausgangssituation **49**

3.2. Optische Emissionsspektroskopie **50**
3.2.1. Theorie 50
3.2.2. Untersuchungen zu den Einflüssen auf die Messsignale 52
3.2.3. Zusammenfassung 63

3.3. Atomabsorptionsspektrometrie **64**
3.3.1. Theorie 64
3.3.2. Untersuchungen zu den Einflüssen auf die Messsignale 66
3.3.3. Zusammenfassung 69

3.4. Oberflächenanalytik **70**
3.4.1. Vergleich der Analyse-Lösungen 71
3.4.2. Nachweisgrenzen 74

3.5. Vergleich der verschiedenen Analytikgeräte **74**

4. CHARAKTERISIERUNG NACH NASSCHEMISCHEN REINIGUNGEN 77

4.1. Ausgangssituation **77**

4.2. Adsorption/Desorption in SC1- und SC2-Lösungen 77
4.2.1. SC1-Lösung 79
4.2.2. SC2-Lösung 80

4.3. Die Entwicklung von ozonbasierten Reinigungslösungen 83
4.3.1. Ozonbeständigkeit in DI-Wasser 83
4.3.2. Ozonbeständigkeit in verschiedenen HCl-Lösungen 85

4.4. Charakterisierung von Siliziumoberflächen nach nasschemischen Reinigungen 87
4.4.1. Ätzrate der Reinigungslösungen 89
4.4.2. Rauheit verschiedener Reinigungslösungen 91
4.4.3. Bestimmung der Oxidschicht auf der Oberfläche 93

4.5. Zusammenfassung 95

5. VERUNREINIGUNGEN IM TEXTURPROZESS 99

5.1. Ausgangssituation 99

5.2. Verunreinigung auf der Oberfläche und der Lösung vor der Textur 100
5.2.1. Metallische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche 100
5.2.2. Organische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche 101
5.2.3. Verunreinigungen aus den verwendeten Prozesschemikalien 104

5.3. Alkalische Texturierung 104
5.3.1. Einfluss der Verunreinigungen auf der Oberfläche vor der Texturierung 104
5.3.2. Reinigung von Oberflächenverunreinigungen 113
5.3.3. Spurenanalytische Prozessuntersuchung 118
5.3.4. Adsorptions-/Desorptionsprozess in der alkalischen Textur 120
5.3.5. Nachreinigung nach der Textur 123

5.4. Saure Texturierung 128
5.4.1. Einflüsse von Verunreinigungen vor der Texturierung 128
5.4.2. Spurenanalytische Prozessuntersuchung 131
5.4.3. Adsorptions-/Desorptionsprozess in der sauren Textur 133
5.4.4. Nachreinigung nach der Textur 135

5.5. Simulation der Emitterdiffusion 137

5.6. Zusammenfassung 140

6. REINIGUNGSSEQUENZEN VOR DER PASSIVIERUNG 145

6.1. Ausgangssituation 145

6.2. Untersuchung der Oberflächenverunreinigung nach verschiedenen Prozessschritten 145

6.3. Reinigung vor der Oxidation 147
6.3.1. Lebensdaueruntersuchung zur RCA-Sequenz 149
6.3.2. Lebensdaueruntersuchung zur Ozonreinigung 150
6.3.3. Einfluss der Rauheit 152
6.3.4. Einfluss der Ätzrate 153
6.3.5. Bestimmung von Eisen im Siliziummaterial 155

6.4. Oberflächenkonditionierung vor Nitridpassivierung 157
6.4.1. Einfluss der Rauheit 158
6.4.2. Einfluss des Ätzabtrages 159

6.4.3. Einfluss von nasschemischen Oxiden unter der Nitridpassivierung..... 161

6.5. Zusammenfassung..... 163

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 167

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFOEL	Akrions Front End of Line
AR-Schicht	Antireflexschicht
BEC	Background equivalent concentration
Cz	Czrochalski
DDC	Diluted dynamic Clean
dHF	diluted HF /verdünnte Flussäure
DIOzon	ozonisiertes Wasser
FZ-Silizium	Float-Zone
HClOzon	Salzsäure in ozonisierten Wasser
HFOzon	Flusssäure in ozonisierten Wasser
ICP OES	Optische Emissionsspektroskopie
IMEC	Interuniversity Microelectronic Centre
mc	multikristallin
PECVD SiNx/SiN_x	Plasma enhanced chemical vapour deposition Siliziumnitrid
PEG	Polyethylenglykol
PERC	Solarzellen mit passiviertem selektiven Emitter und Rückseitenkontakten
PSG	Phosphorglas
RCA	Radio Cooperation of America
SC1/APM	Standard Clean1/ alkaline peroxide mixture von Kern 1970 entwickelt
SC2/HPM	Standard Clean2/ hydrogen peroxide mixture von Kern 1970 entwickelt
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie
SRH	Shockley Read-Hall
SPM	sulfuric peroxide mixture
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid

1. EINLEITUNG

1.1. Motivation

Die fossilen Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas werden langfristig nicht den weltweit steigenden Energiebedarf decken können. Insbesondere durch das Bestreben der industriellen Schwellenländer, den wirtschaftlichen Standard der Industrienationen zu erreichen, ist ein immer höherer Bedarf an nutzbaren Energien nötig.

Der Ausbau von regenerativen Energien wurde in den letzten Jahren stark vorangetrieben. Im Jahr 2010 lag der Anteil an erzeugtem Strom aus erneuerbaren Energien in Deutschland bei 17,1 % [Bundesministerium für Umwelt 2010]. Ein großer Teil der regenerativen Energien wird von der Photovoltaik eingenommen. Die Photovoltaik hat den entscheidenden Vorteil, aus der unbegrenzt zur Verfügung stehenden Sonnenenergie direkt und emissionsfrei elektrische Energie zu erzeugen.

Aufgrund dieses Potenzials muss es ein primäres Anliegen sein, für die vermehrte Verbreitung der Photovoltaik zu sorgen. Um dieses Ziel schneller zu erreichen, müssen die Kosten der Solarzellenherstellung reduziert werden. Die Kostensenkung kann durch Steigerung des Wirkungsgrades, aber auch durch die Reduzierung der Herstellungskosten erfolgen. Durch die detaillierte nasschemische Untersuchung kann zum Erreichen dieser Ziele beigetragen werden.

1.2. Zielsetzung und Herangehensweise

Solarzellen werden überwiegend (90 % aller Solarzellen) aus kristallinem Silizium hergestellt, wobei das gängige Herstellungsverfahren das Siebdruck-Verfahren ist [Gatz 2011]. Die nasschemischen Prozesse spielen hierbei eine wichtige Rolle in der Herstellung von Siliziumsolarzellen. Sie werden zum Reinigen und/oder zum Texturieren der Oberfläche verwendet.

Die Texturierung der Oberfläche wird über alkalische und saure Texturlösungen erreicht. Es bilden sich pyramiden- oder würmchenähnliche Strukturen, die für eine Verbesserung der Lichtabsorption sorgen. Die alkalischen Texturlösungen basieren auf verdünnten alkalischen Lösungen unter Zugabe eines organischen Additivs. Der Einfluss der Badzusammensetzung auf die alkalische Texturierung der Oberfläche wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht [Zimmer 2011]; [Seidel 1990a; Seidel 1990b], wobei die Initiierung der Pyramiden nicht

vollständig geklärt werden konnte. Einige Untersuchungen weisen auf den Zusammenhang zwischen der Pyramideninitiierung in der alkalischen Texturierung und den Metallen hin [Campbell 1987; Campbell 1990; Campbell 1995]. Saure Texturlösungen bestehen aus einer Mischung aus HF/HNO_3, in der die Siliziumoberfläche je nach Zusammensetzung isotrop texturiert oder auch poliert wird [Röver 2004].

Die Wafer werden in der Siliziumsolarzellenherstellung vor den Hochtemperaturprozessen, wie Diffusion oder Oxidation, nasschemisch gereinigt. Aufgrund der Löslichkeit der Metalle bei hohen Temperaturen können metallische Verunreinigungen während der Hochtemperatur-prozesse ins Siliziummaterial hineindiffundieren [Istratov 2000; Istratov 2005; Bouonassisi 2006; Heuer 2006]. In der Zelle führen sie zu einer zusätzlichen Rekombination der Ladungsträger und somit zu einer Verringerung der Zelleffizienz. Durch die Industrie-tauglichkeit von Hocheffizienz-Solarzellkonzepten wird die Entwicklung von wirksamen nasschemischen Reinigungen notwendig. Die bisher verwendeten Reinigungs-lösungen für die Hocheffizienz-Solarzellkonzepte stammen aus der Halbleiterelektronik. Am bekanntesten ist die RCA-Reinigung (Radio Cooperation of America) von Kern [Kern 1970], die aus zwei Prozessschritten besteht. Die erste Lösung (SC1) ist eine NH_4/H_2O_2-haltige Lösung, in der organische Reste entfernt und einige Metalle komplexiert werden. In der zweiten Prozesslösung (SC2), eine wässrige Lösung aus HCl/H_2O_2, werden die restlichen Metalle oxidiert und entfernt. Der Einsatz neuer Techniken, wie ozonisierte Lösungen und Becken mit Megaschall-Technologien, ermöglichte verschiedene Ansätze für neue Reinigungssequenzen in der Halbleiterelektronik. Zu nennen sind hier in erster Linie Ohmi [Ohmi 1989; Ohmi 1991], IMEC [Meuris 1995; Meuris 1999], AFOEL [Song 2001] und DDC [Tardif 1999; Abbadie 2004]. Neben den Entwicklungen von neuen Reinigungen wurden auch einige grundsätzliche Studien zum Thema Reinigung veröffentlicht [Li 1995; De Gendt 1998; Loewenstein 1998; Loewenstein 1999a; Loewenstein 1999b]. Von Loewenstein untersuchte insbesondere die Metalladsorption aus der SC1-Lösung auf hydrophile Siliziumoberflächen [Loewenstein 1998; Loewenstein 1999a]. Die resultierende Rauheit der Waferoberfläche nach dem Prozess in ammoniumhaltigen Lösungen in Abhängigkeit der Eisenkonzentration steht bei Gendt [De Gendt 1998] im Vordergrund. Li erforschte die Passivierung und die Mikrorauheit auf der Siliziumoberfläche nach der Prozessierung in halogen-wasserstoffhaltigen Lösungen [Li 1995].

Spurenanalytische Untersuchungen der nasschemischen Lösungen in der Silizium-Solarzellenherstellung existieren bis zu diesem Zeitpunkt nicht. Bisher wurden lediglich die Kriterien für die Reinheit der Lösungen und der Siliziumoberfläche aus der Halbleiterelektronik adaptiert. Angesichts der sehr sensiblen Strukturen müssen die Kriterien in der Halbleiterelektronik sehr hoch angesetzt werden; bezüglich der anorganischen Verunreinigungen auf der Oberfläche liegen sie bei 10^{10} Atome/cm² und bei der Partikelgröße kleiner als 0,1 µm [Kern 1993]. Die Ergebnisse der Reinigungsuntersuchungen aus der Halbleiterelektronik können aufgrund der sehr unterschiedlichen Prozessierung nicht einfach übernommen werden, sondern müssen eigens für die Solarzellenherstellung evaluiert werden.

Mit dieser Arbeit wird die bestehende Forschungslücke geschlossen. Sie widmet sich der spurenanalytischen Untersuchung der nasschemischen Prozesse während der Herstellung von Silizium-Solarzellen. Zunächst werden analytische Methoden entwickelt und modfiziert, um metallische Verunreinigungen in den Ätz- und Reinigungslösungen und auf der Waferoberfläche bestimmen zu können.

Mit Hilfe der evaluierten Analysemethoden wird das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von einigen Metallen (Al, Cr, Cu, Fe, Ni) in den Ätz- und Reinigungslösungen untersucht. Des Weiteren wird der Einfluss von organischen und metallischen Verunreinigungen auf die Texturierung von Siliziumwafern erforscht.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue ozonbasierte Reinigung entwickelt. Für die Untersuchung von nasschemisch gereinigten Wafern vor der Passivierung werden weitere Charakterisierungsmethoden hinzugezogen, mit denen die gereinigte Oberfläche näher erforscht wird: Die Untersuchung der Rauheit mittels Rasterkraftmikroskopie, die Bestimmung der Ätzrate mittels Schichtwiderstandsmessungen des Emitters und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie der nasschemisch erzeugten Oxidschicht werden in Bezug zu den Ladungsträgerlebensdauern von symmetrisch passivierten Wafern gesetzt. Die Qualität der untersuchten Passivierungen nach Oxidation und PECVD SiNx wird über die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt.

1.3. Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Zunächst werden in Kapitel 2 die Solarzelle und ihre Wirkungsweise vorgestellt. Im Weiteren werden kurz der Siebdruck-Zellprozess sowie die Unterschiede zum Hocheffizienz-Zellkonzept dargestellt. Intensiver werden die nasschemischen Prozesse und ihre Wirkungsweisen erklärt sowie auf die verschiedenen Passivierungsmöglichkeiten eingegangen. Abschließend wird der Einfluss von Verunreinigungen auf die Oberfläche und auf das Material dargestellt.

Die optische Emissionsspektroskopie und die Atomabsorptionsspektroskopie werden in Kapitel 3 hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit und Eignung für die spurenanalytischen Untersuchungen der verschiedenen nasschemischen Lösungen untersucht. Neben der Analyse der nasschemischen Lösungen wird eine Methode zur Bestimmung der Metallkonzentration auf der Oberfläche näher überprüft.

Im Kapitel 4 wird zunächst das Adsorptions- und Desorptionsverhalten in der SC1- und SC2-Lösung der RCA-Reinigung analysiert. Die Prozessbedingungen von einer neuentwickelten ozonbasierten Reinigung werden u.a. über die Ozonbeständigkeit in den Lösungen ermittelt. Im nächsten Schritt werden weitere Charakterisierungsmöglichkeiten von Siliziumoberflächen vorgestellt: Die Bestimmung der Rauheit mittels Rasterkraftmikroskopie, die Bestimmung der Ätzrate über Schichtwiderstandsmessungen von Emitterproben und die Röntgenphotospektroskopie für die Bestimmung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche. Die Charakterisierungen werden nach verschiedenen nasschemischen Reinigungen durchgeführt.

Im Kapitel 5 wird der Einfluss von metallischen und organischen Verunreinigungen auf den alkalischen und den sauren Texturprozess untersucht. Zunächst werden die Verunreinigungen auf der Waferoberfläche ermittelt und deren Einfluss auf die Texturierung der Wafer bestimmt. Im weiteren Verlauf werden die Prozesslösungen während des Texturierens von mehreren Tausend Wafern analytisch begleitet. Anschließend wird das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von einigen Metallen in unterschiedlich verunreinigten Texturlösungen bestimmt. Nach dem Texturprozess erfolgt eine Nachreinigungssequenz, in der poröses Silizium und Verunreinigungen entfernt werden. Ebenfalls werden die Waferoberflächen bezüglich der möglichen Adsorption und Desorption von Metallen aus den Reinigungslösungen untersucht. Zuletzt wird der mögliche Einfluss der metallischen Verunreinigung auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger diskutiert.

Die Vorreinigung vor den Passivierungen, Oxidation und PECVD SiNx, werden mittels symmetrisch prozessierten Lebensdauerproben im Kapitel 6 untersucht. Zunächst wird ermittelt, ob ein Einfluss von metallischen Verunreinigungen aus den Vorprozessen zu erwarten ist. Dazu werden die Oberflächen auf Metallverunreinigungen nach den nasschemischen Prozessen im Zellprozess untersucht. Die Ergebnisse der Lebensdauer-untersuchungen der unterschiedlichen Reinigungssequenzen vor der Passivierung werden mit den Ergebnissen der weiteren Charakterisierungsmöglichkeiten aus Kapitel 4 in Bezug gesetzt und ausgewertet.

Abschließend werden im siebten Kapitel die wesentlichen Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zusammengefasst und ein Ausblick auf die mögliche Weiterführung dieser Arbeit gegeben.

2. GRUNDLAGEN

2.1. Physik der Solarzellen

2.1.1. Aufbau und Funktion einer Solarzelle

In Abbildung 2-1 ist der prinzipielle Aufbau einer Siliziumsolarzelle dargestellt. Die Siliziumsolarzelle besteht aus einem p-dotiertem Siliziummaterial (Basis). In einer Emitterdiffusion wird ein vollflächiger p-n-Übergang erzeugt. Die Antireflexschicht auf der Vorderseite soll optische Verluste minimieren. Auf der Vorderseite wird ein Kontaktgitter und rückseitig vollflächig ein Kontakt mittels Siebdruckverfahren aufgedruckt.

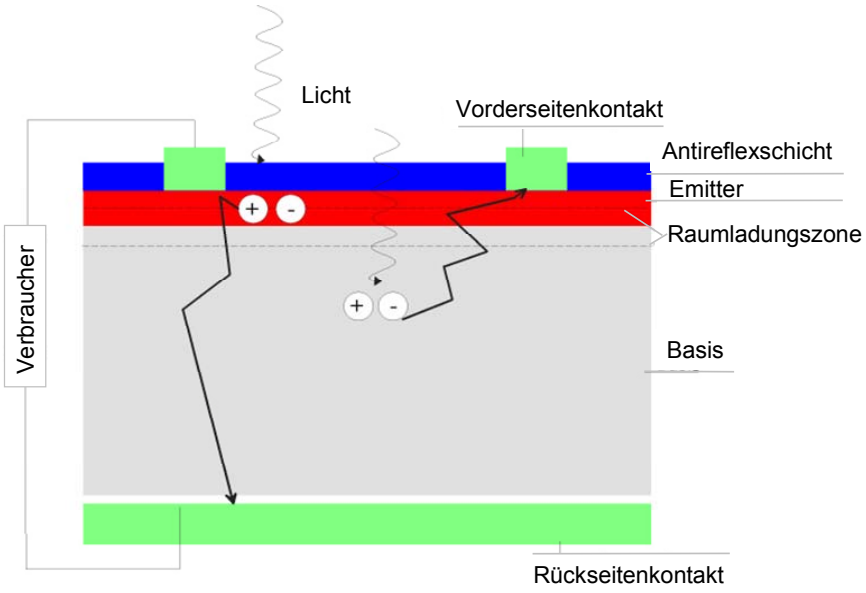


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Solarzelle und deren Wirkungsweise.

Die Erzeugung von Strom aus Licht in der Solarzelle basiert auf dem physikalischen Prinzip des Photoeffekts. Mit Hilfe der Energie eines Photons wird ein Elektron von einem niedrigen Energiezustand in ein höheres Niveau gehoben. Im Halbleiter können Elektronen somit vom Valenzband in das Leitungsband überführt werden. Gleichzeitig entsteht im Valenzband ein sogenanntes Defektelektron mit positiver Ladung. Die Elektronen im Leitungsband und die Defektelektronen im Valenzband sind frei beweglich. Man spricht in diesem Fall auch von der Erzeugung der Elektronen-Loch-Paare. Durch einen p-n-Übergang wird eine räumliche Trennung dieser beiden Ladungsträger erzwungen. Der Potentialunterschied des p-n-Übergangs führt bei geschlossenem Kontakt dann zum Fließen eines Stromes [Würfel 1995].

2.1.2. p-n-Übergang

Die Grundlage für die Siliziumsolarzelle ist der p-n-Übergang. Er wird gebildet aus einem p-dotierten Bereich, der an einem n-dotierten Bereich angrenzt. Unter Dotierung eines Halbleiters versteht man den gezielten Einbau von Fremdatomen unterschiedlicher Wertigkeiten an Gitterplätzen. Typische Dotierstoffe in der Siliziumsolarzelle sind Phosphor für die n-Dotierung und Bor für die p-Dotierung.

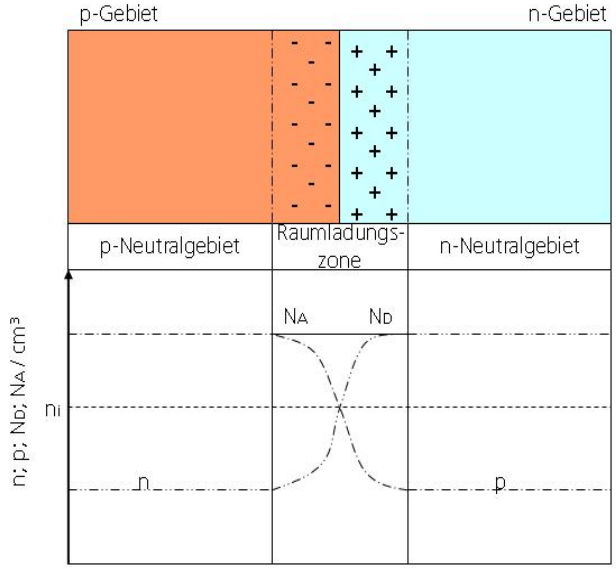


Abbildung 2-2: Dotierungsverlauf und Konzentrationsverteilung in einem symmetrischen p-n-Übergang im thermischen Gleichgewicht nach [Goetzberger 1997]. Mit N_A=Anzahl der Akzeptoren, N_D= Anzahl der Donatoren, p=Anzahl positiver Ladungsträger, n= Anzahl negativer Ladungsträger, n_i=Intrinsische Ladungsträgerdichte.

Am p-n-Übergang beginnt aufgrund des Konzentrationsunterschiedes der Ladungsträger ein Diffusionsstrom in beide Richtungen zu fließen. Das führt zur negativen Aufladung des p-Bereichs und zur positiven des n-Bereichs. Es bildet sich ein elektrisches Feld aus, wodurch ein dem Diffusionsstrom entgegenwirkender Feldstrom induziert wird. Beide Ströme befinden sich in der Raumladungszone im Gleichgewicht.

Gelangt nun ein Ladungsträger durch seine thermische Eigenbewegung zum p-n-Übergang, wird er aufgrund seiner Ladung entweder ins n-Gebiet oder ins p-Gebiet geschleust. Die Ladungstrennung kann aber nur erfolgen, wenn der Ladungsträger aufgrund seiner Diffusionslänge die Möglichkeit hat, den p-n-Übergang zu erreichen. Die Diffusionslänge beschreibt den mittleren Weg den ein Ladungsträger zurücklegt, bevor er rekombiniert. Sie ist eine materialspezifische Eigenschaft und stark vom Reinheitsgrad des Siliziums abhängig.

2.1.3. Verlustmechanismen

Eine Siliziumsolarzelle kann theoretisch einen Wirkungsgrad von 29 % erreichen [Sze 1981]. Verschiedene Verlustmechanismen verursachen diesen geringen Wirkungsgrad. Sie lassen sich in drei Bereiche einteilen: optische, elektrische und durch die Bandlücke induzierte.

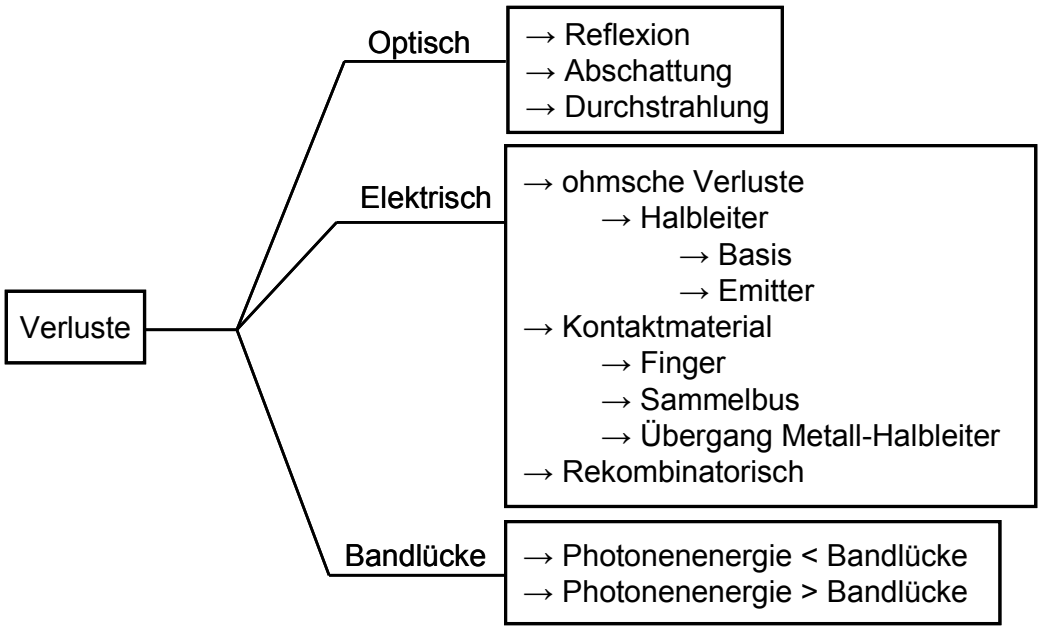


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Verlustmechanismen nach [Luther 2003].

Optische Verluste

Die Reflexion von Photonen an der Oberfläche, die Abschattung durch Vorderseitenkontakte und die Durchstrahlung sind Faktoren, die optische Verluste hervorrufen. Die Reflexion kann durch zwei Maßnahmen reduziert werden, die sich miteinander kombinieren lassen. Durch das Aufbringen einer Antireflexschicht und durch die Texturierung der Oberfläche kann die Oberflächenreflexion reduziert werden. Die optischen Verluste verringern die Kurzschluss-stromdichte, da weniger Photonen für die Ladungsträgererzeugung zur Verfügung stehen.

Elektrische Verluste

Die elektrischen Verlustmechanismen werden wiederum in ohmsche und rekombinatorische Verluste eingeteilt [Luther 2003].

Die Ohmschen Verluste bestehen aus Parallel- und Serienwiderstandsverlusten. Parallelwiderstandsverluste werden durch interne Kurzschlüsse verursacht, wohingegen Serienwiderstände im Halbleiter und an den Kontaktierungen auftreten. Für Serienwider-standsverluste sind der Metall-Halbleiter-Kontakt, die Geometrie und der spezifische

Widerstand des Vorderseitenkontaktgitters und der Emitterschichtwiderstand von Bedeutung. Lokale Kurzschlüsse (Shunts) können bei der Herstellung der Vorderseitenkontaktierung entstehen, wenn es zu einem direkten elektrischen Kontakt von der Basis zum Vorderseitenkontaktgitter kommt. Der Parallelwiderstand kann durch diese Kurzschlüsse reduziert werden. Ohmsche Verluste äußern sich vorwiegend in einer Verringerung des Füllfaktors und somit auch des Wirkungsgrades.

Unter *Rekombination* versteht man die Umkehrung der Ladungsträgererzeugung, wodurch die Minoritätsladungsträgerlebensdauer verringert wird. Die unterschiedlichen Rekombinationsprozesse in der Solarzelle sind abhängig voneinander und werden in der Gesamtlebensdauer τ_{Vol} des Volumens (Bulk) zusammengefasst:

$$\frac{1}{\tau_{\mathrm{Vol}}} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{SRH}}} \qquad 2\text{-}1$$

(τ_{Auger} der Lebensdauer der Auger-Rekombination, τ_{rad} der Lebensdauer der strahlenden Rekombination und τ_{SRH} der Lebensdauer der nichtstrahlenden Störstellenrekombination (Shockley-Read-Hall-Rekombination))

Die effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} ergibt sich unter Berücksichtigung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und somit der Ladungsträgerlebensdauer an der Oberfläche τ_{surf} zu:

$$\frac{1}{\tau_{\mathrm{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\mathrm{surf}}} \qquad 2\text{-}2$$

Bei der Auger-Rekombination wird freiwerdende überschüssige Energie, die durch die Rekombination eines Elektronen-Loch-Paars erzeugt wurde, auf einen dritten Ladungsträger übertragen. Der angeregte Ladungsträger gibt seine überschüssige Energie ab, indem er mit dem Kristallgitter in Wechselwirkung tritt. Bei dem dritten Ladungsträger kann es sich um ein Elektron im Leitungsband (Elektron-Elektron-Loch-Prozess) oder um ein Loch im Valenzband (Elektron-Loch-Loch-Prozess) handeln. Die Rekombinationsrate ist proportional zum Produkt der Ladungsträgerkonzentrationen [Aberle 1999]. Das Modell zur Beschreibung der Auger-Rekombination von Kerr [Kerr 2002] verwendet eine generalisierte Parametrisierung der Nettorekombinationsrate und beruht auf experimentell bestimmten Volumenlebensdauern. Nach diesem Modell ergibt sich für τ_{Auger}.

$$\frac{1}{\tau_{\text{Auger,Kerr}}} = \frac{\Delta n}{np(1{,}8 \cdot 10^{-24} n_0^{0{,}65} + 6 \cdot 10^{-25} p_0^{0{,}65} + 3 \cdot 10^{-27} \Delta n^{0{,}8} + 9{,}5 \cdot 10^{-15})} \qquad 2\text{-}3$$

Bei indirekten Halbleitern ist die Auger-Rekombination der dominierende intrinsische Prozess.

Unter strahlender Rekombination versteht man den spontanen Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband in einen unbesetzten Zustand des Valenzbandes, wobei ein Photon mit der Energie $h\nu > E_g$ emittiert wird. Die Rekombinationsrate U_{rad} ist proportional zum Produkt der Ladungsträgerdichten. Unter Berücksichtigung der Ladungsträgerneutralität ($\Delta n = \Delta p$) erhält man die Lebensdauer für die strahlende Rekombination.

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)} \qquad 2\text{-}4$$

n_0 und p_0 sind die Konzentrationen von Elektronen und Löchern im thermischen Gleichgewicht. Δn entspricht der Überschussladungsträgerdichte. B ist die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus dem Leitungs- ins Valenzband; für Silizium beträgt sie bei 300 K $4{,}73 \cdot 10^{-15}$ [Trupke 2003]. τ_{rad} ist bei Niederinduktion ($\Delta n << n_0 + p_0$) nur von der Dotierkonzentration, bei Hochinduktion ($\Delta n >> n_0 + p_0$) nur von der Überschussladungsträgerdichte abhängig. Bei direkten Halbleitern ist die strahlende Rekombination der dominierende intrinsische Prozess.

Die nichtstrahlende Störstellenrekombination läuft über zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke ab, welche durch Fremdatome oder Kristallfehler erzeugt werden können. Sie wird auch als Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH-Rekombination) bezeichnet. Für die auf einer statistischen Betrachtung beruhenden Rekombinationsrate nach Shockley-Read-Hall [Shockley 1952] und unter Berücksichtigung der Ladungsträgerneutralität ($\Delta n = \Delta p$) ergibt sich:

$$\tau_{SRH} = \frac{\sigma_p^{-1}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \sigma_n^{-1}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{N_t v_{th}(n_0 + p_0 + \Delta n)} \qquad 2\text{-}5$$

σ_p und σ_n entsprechen den Einfangquerschnitten der Störstellen. Mit v_{th} wird die thermische Geschwindigkeit beschrieben und N_t ist die Konzentration der Störstellen.

Die Rekombination von Ladungsträgern über Störstellenzustände an der Halbleiteroberfläche wird als Oberflächenrekombination bezeichnet. Störstellen an der Halbleiteroberfläche weisen

gegenüber der SRH-Rekombination, eine breite energetische Verteilung innerhalb der Bandlücke auf. Die Defekte werden überwiegend durch nicht abgesättigte Siliziumbindungen (dangling bonds) an der Oberfläche hervorgerufen. Aufgrund der breiten Verteilung der Störstellen innerhalb der Bandlücke, muss der erweiterte SRH-Formalismus zur Beschreibung der Oberflächenrekombinationsrate verwendet werden. Dabei wird über die Energieniveaus in der Bandlücke integriert.

Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) S wird folgendermaßen definiert [Aberle 1999]:

$$S = \frac{U_S}{\Delta n_S} \qquad 2\text{-}6$$

Sie dient als Maß für die Qualität der Oberflächenpassivierung, die zur Absättigung der Oberflächenzustände führt. Δn_S entspricht der Überschussladungsträgerkonzentration der Minoritäten. Je größer die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, desto schneller erfolgt die Ladungsträgerrekombination.

Bandlückeninduzierte Verluste

Photonen, deren Energie kleiner ist als die der Bandlücke von Silizium, werden nicht absorbiert und tragen daher nicht zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren bei. Ist die Energie eines Photons größer als die Bandlücke, so wird ein Ladungsträgerpaar erzeugt. Der Energieanteil, der größer ist als die Bandlücke, kann jedoch nicht für die Generation von weiteren Ladungsträgern genutzt werden, sondern wird über Stöße der Ladungsträger mit dem Kristallgitter in thermische Energie umgewandelt.

2.1.4. Ersatzbild und Kennlinie einer Solarzelle

Zur elektrischen Charakterisierung einer Solarzelle wird mehrheitlich die Strom-Spannungs-Kennlinie herangezogen. Eine unbeleuchtete Solarzelle verhält sich wie eine gewöhnliche Diode. Bei einer beleuchteten Solarzelle wird von Hellkennlinien und bei unbeleuchteten Solarzellen von Dunkelkennlinien gesprochen, woraus sich die Strom-Spannungskennlinie ergibt.

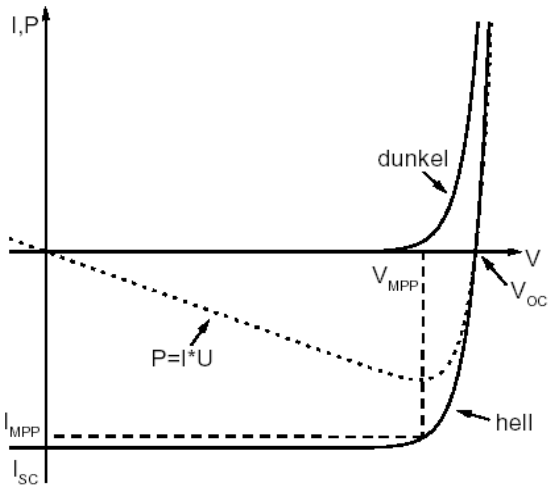


Abbildung 2-4: Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle, entnommen aus [Würfel 1995]. Mit I_{MPP}= Strom bei maximaler Leistung, V_{MPP}/U_{MPP} = Spannung bei maximaler Leistung, I_{SC} = Kurzschlussstrom, V_{OC}/U_{OC} = Leerlaufspannung

Die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung von Solarzellen werden im Folgenden kurz erläutert:

- Der *Kurzschlussstrom I_{SC}* (von short circuit current) ist der Strom, an dem die beleuchtete Solarzelle kurzgeschlossen wird. Die Kurzschlussstromdichte ist gleich dem absoluten Betrag der Lichtstromdichte I_L. Unter Vernachlässigung aller Verluste kann die Höhe der Stromdichte bei der Einstrahlung mit 1,5 AM 44 mA/cm^2 in einer Siliziumsolarzelle nicht übersteigen. AM (Air Mass) ist ein Faktor zur Beschreibung der ortsabhängigen Abschwächung der Solarstrahlung vom Rand der Atmosphäre zum Erdboden.

$$I_{SC} = -I_L \qquad 2\text{-}7$$

- Wird der Solarzelle kein Strom entnommen, erhält man die *Leerlaufspannung Voc* (von open circuit voltage). Das theoretische Limit für die Leerlaufspannung beträgt laut Green [Green 1986] etwa 700 mV. Mit I_0= Sättigungsstromdichte, V_T= Temperaturspannung.

$$V_{OC} = V_T \cdot \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \qquad 2\text{-}8$$

- Über den Arbeitspunkt, an welchem die maximale Leistungsentnahme: $P_{MPP} = I_{MPP} \cdot U_{MPP}$

einer Solarzelle möglich ist, wird der *Füllfaktor FF* definiert. Er gibt an, wie groß das Verhältnis der Flächen an der Maximalspannung (MPP) ist, welche durch die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom begrenzt ist.

$$FF = \frac{V_{\mathrm{MPP}} \cdot I_{\mathrm{MPP}}}{V_{\mathrm{OC}} \cdot I_{\mathrm{SC}}} \qquad 2\text{-}9$$

- Der Wirkungsgrad η: Das Verhältnis von erzeugter elektrischer Leistung zu eingestrahlter Lichtleistung wird gemäß Gleichung (2-10) als Wirkungsgrad definiert. P_{STC} beschreibt die eingestrahlte Leistung unter Standardtestbedingungen (E=1000 W/m²; T= 25°C; AM=1,5).

$$\eta = \frac{I_{\mathrm{SC}} \cdot V_{\mathrm{OC}} \cdot FF}{P_{\mathrm{STC}}} \qquad 2\text{-}10$$

Die reale Solarzelle wird mit dem Zweidiodenmodell beschrieben (Abbildung 2-5), in dem auch die Rekombinationen in der Raumladungszone und Verluste durch Serienwiderstände R_{S} und Parallelwiderstände R_{P} in die Berechnung der Kennlinie mit einbezogen werden.

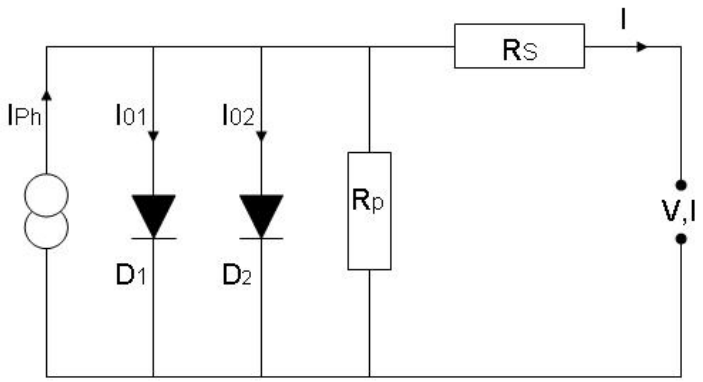


Abbildung 2-5: Ersatzschaltbild des Zweidiodenmodells einer realen Solarzelle nach Temperaturspannung, entnommen aus [Würfel 1995].

Die seriellen Widerstände beinhalten die ohmschen Widerstände der Basis, der Kontakte sowie der Kontaktwiderstände zwischen Metall und Halbleiter. Die parallelen Widerstände geben die Kurzschlüsse zwischen Vorder- und Rückseite durch die Raumladungszone an. Die erste Diode beschreibt die Rekombinationen im Kristall und an den Oberflächen. Die Einflüsse der Shockley-Read-Hall-Rekombination in der Raumladungszone werden durch die zweite Diode beschrieben. Die Gleichung 2-11 beschreibt das Zwei-Dioden-Model:

$$I(V) = I_{01} \cdot \left(e^{\frac{V - I \cdot R_S}{n_1 \cdot V_T}} - 1 \right) + I_{02} \left(e^{\frac{V - I \cdot R_S}{n_2 \cdot V_T}} - 1 \right) + \frac{V - I \cdot R_S}{R_P} - I_{Ph} \qquad 2\text{-}11$$

Mit I= Strom an den Kontakten der Solarzelle, V= Zellspannung, V_T= Temperaturspannung bei 300 K = 25,7mV, n_1/n_2= Diodenfaktor der Dioden 1und 2: n_1=1, n_2=2, I_{Ph}= Photostrom, I= Strom an den Kontakten der Solarzelle, R_P= Parallelwiderstand, R_S= Serienwiderstand, I_{01}/I_{02}= Diodenstrom der Dioden 1 und 2.

2.1.5. Passivierung der Grenzfläche

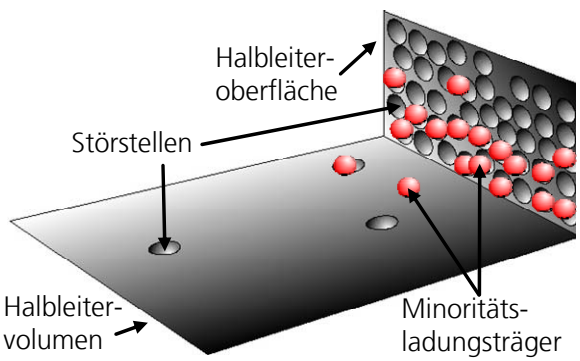
Durch eine Passivierung der Oberfläche wird die Rekombination der freien Ladungsträger im Volumen oder an der Oberfläche reduziert. Die Oberflächenrekombination hängt von der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} der Störstellen sowie den Ladungsträgerkonzentrationen n_s (Elektronendichte an der Grenzfläche) und p_s (Löcherdichte an der Grenzfläche) an der Oberfläche ab [Hofmann 2003]. Typische Passivierungsschichten sind Siliziumnitrid, thermisches Siliziumdioxid, amorphes Silizium oder Aluminiumoxid.

Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Passivierung von Halbleiteroberflächen [Hofmann 2003]:

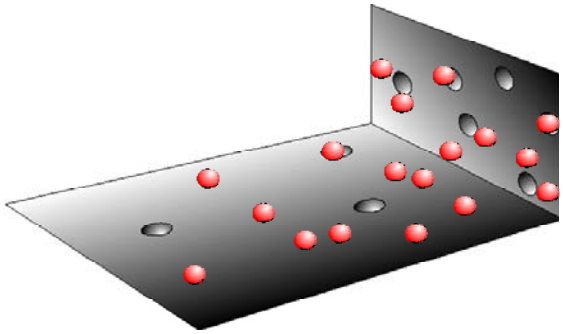
Passivierung durch Absenkung der Grenzflächenzustandsdichte D_{it}: Durch Aufwachsen oder Abscheiden einer dielektrischen Schicht lässt sich die Grenzflächenzustandsdichte absenken (Abbildung 2-6 b, d). Offene Bindungen an den Halbleiteroberflächen werden abgesättigt und es bilden sich neue chemische Bindungen mit der Passivierungsschicht aus.

Passivierung durch Absenkung der Ladungsträgerkonzentrationen n_s und p_s: Am Rekombinationsmechanismus sind beide Ladungsträgerarten beteiligt. Aus diesem Grund führt die Absenkung der Ladungsträgerkonzentration einer Art zur Verringerung der Oberflächenrekombination. Durch Erzeugung eines elektrischen Feldes wird eine Ladungsträgerart von der Oberfläche ferngehalten. Der Passivierungseffekt wird Feldeffektpassivierung genannt und kann u.a. durch ortsfeste Ladungen in der Passivierschicht hervorgerufen werden.

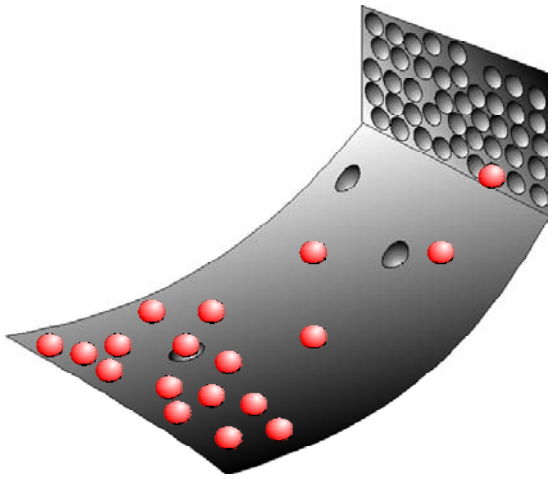
In den meisten Passivierungsschichten treten beide Effekte auf, jedoch je nach verwendeter Schicht in unterschiedlicher Ausprägung. Thermisches Siliziumdioxid passiviert hauptsächlich durch die Absenkung der Grenzflächenzustandsdichte $D_{it.}$ Durch ortsfeste positive Oxidladungen wird auch ein Anteil Feldeffektpassivierung erzeugt. Die Silizium-nitridschicht passiviert ebenfalls über beide Effekte, Abbildung 2-6 d.



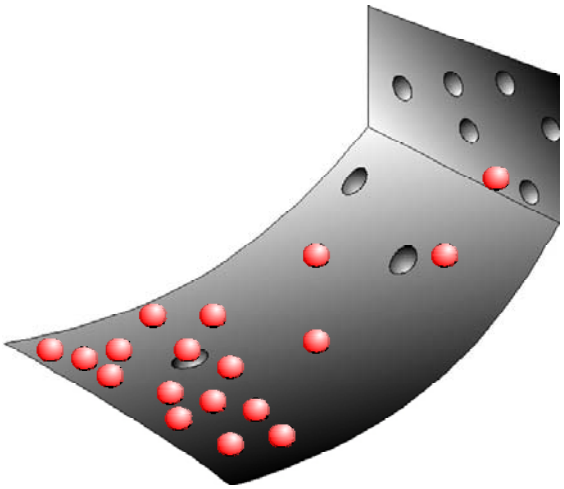
a) Hohe Grenzflächenzustandsdichte D_{it}, keine Feldeffektpassivierung.



b) Geringe D_{it}, keine Feldeffektpassivierung.



c) Hohe D_{it}, Feldeffektpassivierung.



d) Geringe D_{it}, Feldeffektpassivierung.

Abbildung 2-6: Modell zur Beschreibung der Passivierung von Oberflächen, entnommen aus [Hofmann 2003]. a) Eine unpassivierte Halbleiteroberfläche weist viele Störstellen auf, an denen viele Minoritätsladungsträger rekombinieren können. b) Durch eine Oberflächenpassivierung wird die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} herabgesenkt. c) Die reine Feldeffektpassivierung ist dargestellt, durch die die Minoritätsladungsträger von der Halbleiteroberfläche fern gehalten werden. d) Kombination beider Passiviereffekte.

2.2. Vom Siliziumwafer zur Solarzelle

In diesem Abschnitt wird die Prozessierung der Siliziumwafer zur Solarzelle kurz dargestellt. In Abbildung 2-7 ist der schematische Aufbau einer kristallinen Silizium-Solarzelle abgebildet. Im Folgenden werden kurz die einzelnen Prozesse erklärt.

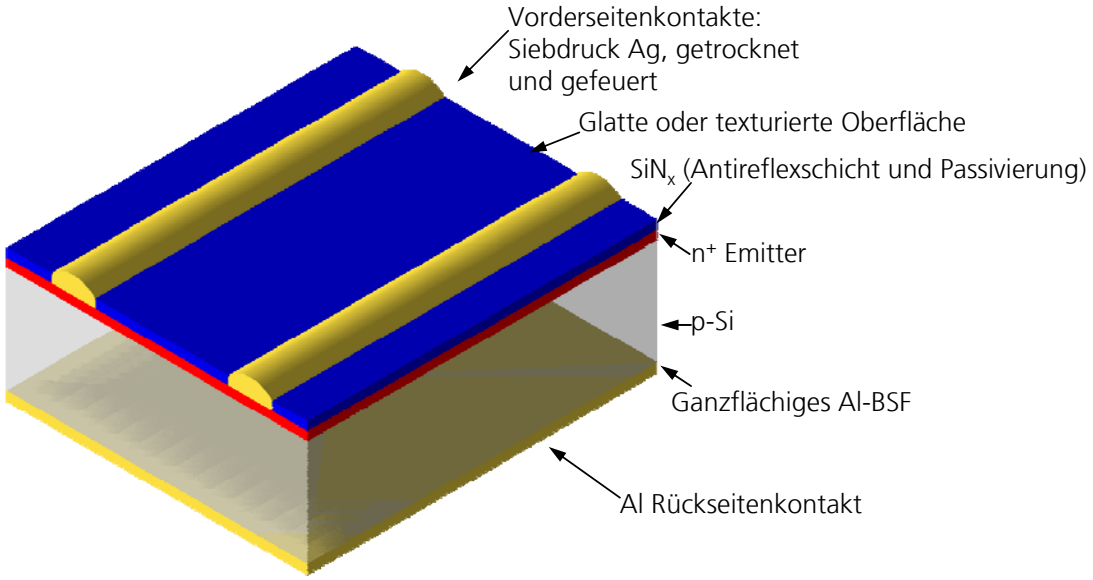


Abbildung 2-7: Schematischer Aufbau einer kristallinen Silizium-Solarzelle aus [Hofmann 2008]

(Die nasschemischen Prozesse in der Zellherstellung sind im folgenden Abschnitt farblich hervorgehoben.)

- ***Sägeschadenätze und Textur:*** In der Sägeschadenätze werden die Kristallschäden auf der Waferoberfläche, die durch das Wafering entstanden sind, nasschemisch entfernt. Gleichzeitig erhalten die Wafer eine texturierte Oberfläche, durch die deutlich weniger Licht als bei einer glatten Oberfläche reflektiert wird. Es gibt saure und alkalische Texturlösungen. Aufgrund der Abhängigkeit des Ätzprozesses von den Korngrenzen kann die alkalische Textur nur für monokristalline Wafer verwendet werden. Die saure Textur wird für multikristalline Wafer verwendet. Sie ätzt isotrop, also unabhängig von der Kristallorientierung.
- ***Phosphordiffusion:*** Im Rohrofen werden die Wafer bei hohen Temperaturen (800-900°C) mit Phosphoroxidchlorid ($POCl_3$) behandelt. Es entsteht vollflächig und beidseitig ein p-n-Übergang. Auf der Waferoberfläche wächst ein phosphorreiches Glas, das

Phosphorsilikatglas.

- ***PSG-Ätze***: Das Phosphorsilikatglas wird in verdünnter Flusssäure nasschemisch entfernt.
- ***Antireflexbeschichtung:*** Um die Lichtabsorption weiter zu verbessern, wird eine Antireflexschicht (AR-Schicht) aufgebracht. Diese besteht meist aus einem Nitrid (SiN_x) oder Oxid (SiO_x), welche durch ein PECVD-Verfahren aufgebracht werden kann. Der in der SiNx-Schicht eingebaute Wasserstoff bewirkt eine gute Oberflächenpassivierung (Verringerung der Rekombinationsrate an der Zellvorderseite).
- ***Rückseitenkontaktierung:*** Im Siebdruckverfahren werden zunächst die lötbaren Kontaktflächen (AgAl-Pads) auf der Zellrückseite gedruckt. Der hohe Silberanteil der Paste (AgAl) ermöglicht das Verlöten. Reines Aluminium lässt sich nicht löten. In einem zweiten Siebdruckschritt wird vollflächig Aluminium (Al-Paste) aufgedruckt, wobei die AgAl-Pads ausgespart werden. Durch das Überlappen der Al-Paste mit den AgAl-Pads, wird der elektrische Kontakt hergestellt. Nach jedem Siebdruckschritt durchlaufen die Zellen einen Trockenofen (bei ca. 200°C), um die Lösungsmittel aus den Leitpasten auszutreiben.
- ***Vorderseitenkontaktierung***: Die Vorderseitenkontaktierung erfolgt ebenfalls mittels Siebdruck, wobei hier eine Silberpaste (Ag-Paste) verwendet wird. Diese hat eine höhere Leitfähigkeit und beinhaltet eine sogenannte Glasfritte, die für die Kontaktbildung beim Kontaktfeuern wichtig ist. Die höhere Leitfähigkeit wird benötigt, da der Vorderseiten-kontakt in Form eines fein strukturierten Netzes (Vorderseitengrid) und nicht vollflächig aufgedruckt wird.
- ***Kontaktsintern:*** Das Vorderseitengrid ist auf die elektrisch isolierende AR-Schicht gedruckt. Erst durch das Kontaktfeuern (oder auch Kontaktsintern) bei 800-900°C wird die in der Siebdruckpaste enthaltene Glasfritte aktiviert und somit die AR-Schicht geätzt, so dass ein Kontakt zwischen Vorderseitengrid und Emitter entstehen kann. Ein weiterer Effekt des Feuerns ist die Überkompensation des rückseitigen Emitters durch Einlegieren von Aluminium zu einer p^+-Schicht. Die Al-Paste überkompensiert die Phosphordotierung auf der Zellrückseite und bildet das sogenannte Back-Surface-Field (BSF). Dieses wirkt vereinfacht betrachtet wie ein Spiegel für Elektronen und verringert so die Rekombinationsrate an der Zellrückseite.
- ***Kantenisolation:*** Am Rand der Zellrückseite grenzt der Emitter unmittelbar an die Al-Paste. Die p- und n-Kontakte sind somit kurzgeschlossen. Die Kantenisolierung wird

heutzutage direkt nach der Diffusion durch nasschemisches Rückätzen erreicht. Im PVTEC-Labor wird der Kurzschluss mit Hilfe von Lasergräben, die vorder- oder rückseitig entlang des Zellrandes gezogen werden, aufgehoben. Die Zellen werden oft vorderseitig bearbeitet, da am Zellrand im Emitter vermehrt Rekombinationszentren vorhanden sind. Durch die Abtrennung des am Zellrand liegenden Emitters werden Leckströme vermieden.

- ***I-V-Messung:*** Die elektrischen Eigenschaften der Zelle werden abschließend im Zelltester bestimmt. Unter standardisierten Beleuchtungsbedingungen werden die Strom-Spannungskennlinien bei Dunkel- und Hellmessung aufgenommen. Daraus können nun die wichtigsten Kenngrößen der Solarzelle (η, V_{OC}, J_{SC}, FF) sowie der Parallelwiderstand (S_{Shunt}) berechnet werden.

Der oben vorgestellte Zellprozess ist ein Industrie-Siebdruck-Prozess. In Abbildung 2-8 ist eine Hocheffizienz-PERC-Zelle dargestellt.

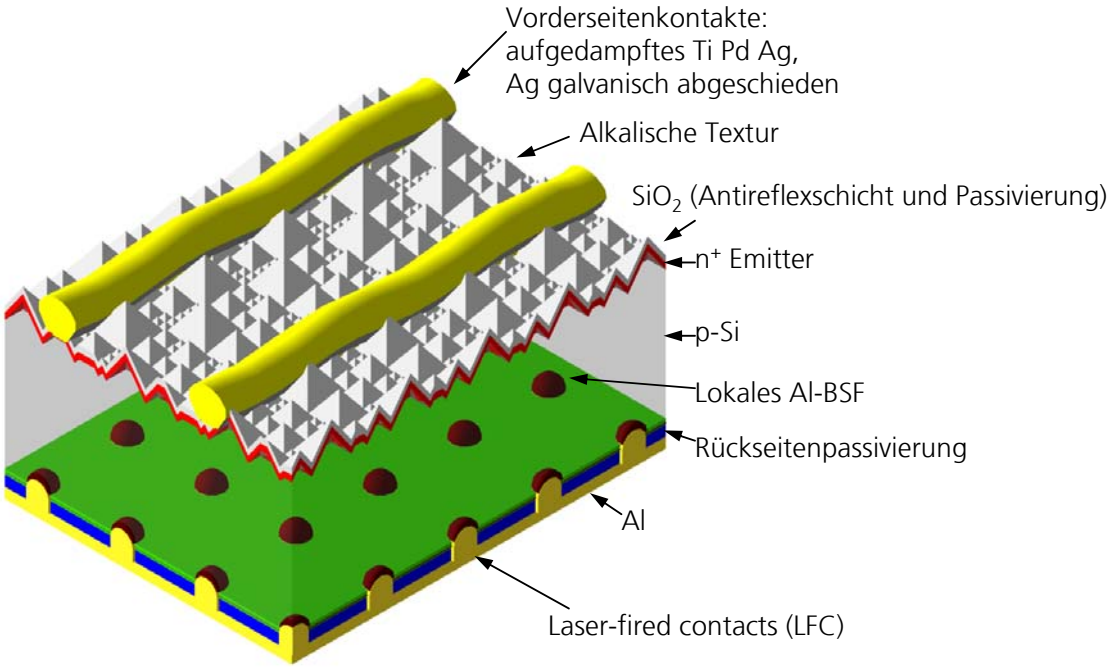


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung einer Hocheffizienz-PERC-Zelle aus [Hofmann 2008]

Die Hocheffizienz-Solarzelle unterscheidet sich hauptsächlich durch die Passivierung und die lokalen Kontakte auf der Rückseite. Ziel hierbei ist, die elektrischen und optischen Verluste in

der Zelle zu verringern, z.B. PERC-Zelle mit 95 % interne Reflexion gegenüber der einfachen Siebdruck-Zelle mit 70 % interne Reflexion. Die Passivierung der Rückseite erfolgt direkt auf dem Siliziummaterial und nicht wie auf der Vorderseite auf dem Emitter. Die Basispassivierung ist sehr sensitiv gegenüber Verunreinigungen auf der Oberfläche. Aus diesem Grund müssen nasschemische Reinigungen eingesetzt werden.

Die Metallkontakte werden über Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition, kurz PVD) oder Siebdruck aufgebracht. Wegen der elektrisch isolierend wirkenden Passivierung muss der Kontakt der Metallisierung zur Basis mittels lokaler Öffnungen hergestellt werden. Mit Hilfe des Last Fired Contact (LFC)-Verfahrens [Glunz 2004] wird die Passivierung punktuell mit einem Laserstrahl aufgeschmolzen, wodurch es zu einer leitenden Verbindung zwischen Kontaktmetall und Basis kommt.

Die höchsten Zelleffizienzen, die auf diesen Konzept basieren, liegen bei 24,5 % [Zhao 2001] im Labormaßstab. In industrieller Fertigung wurden Zellen mit Wirkungsgraden um die 20 % erreicht [Gatz 2011; Mack 2010; Münzer 2011].

2.3. Nasschemische Prozesse

In der Herstellung von Siliziumsolarzellen werden verschiedene nasschemische Lösungen verwendet (abgebildet in Tabelle 2-1). Abhängig von der Zusammensetzung werden die Lösungen unterschiedlich eingesetzt. Viele von ihnen sind aus der Halbleiterindustrie bekannt und modifiziert in die Herstellung von Siliziumsolarzellen übernommen worden.

In den Ätz- und Texturprozessen wird zum einem der Sägeschaden entfernt und zum anderen erhalten die Wafer eine strukturierte Oberfläche. Die Reinigungssequenzen erfolgen vor den Diffusions- und Passivierungsschritten, wobei in dem einfachen Siebdruck-Solarzellenprozess meist nur HCl-HF-Sequenzen durchgeführt werden. Durch die Industrietauglichkeit von Hocheffizienz-Solarzellenkonzepten, bei denen auf der Siliziumbasis Passivierungen eingesetzt werden, müssen die Waferoberflächen intensiver gereinigt werden. In diesem Fall werden spezielle Reinigungssequenzen prozessiert.

Tabelle 2-1: Einige verwendete nasschemische Lösungen in der Herstellung von Siliziumsolarzellen

Lösung	Zusammensetzung	Funktion der Lösung
Saure Ätzprozesse	$H_2O/HF/HNO_3/(CH_3COOH)$	Saure Texturierung, Politur
Alkalische Ätzprozesse	H_2O/KOH/Additiv	Zufällig verteilte Pyramidenstruktur
	H_2O/KOH/(H_2O_2)	Sägeschadenätze, Entfernung von Lacken
Ozonisierte Lösungen	DIOzon, HClOzon, HFOzon	Oxidation von organischen Verbindungen und einiger Metalle in einen wasserlöslichen Zustand
SC1/APM	$H_2O/NH_4OH/H_2O_2$	Entfernt organische und metallische Verbindungen (nur leichtlösliche Hydroxide), sowie Partikel
SC2/HPM	$H_2O/HCl/H_2O_2$	Entfernt metallische Verbindungen
	H_2O/HNO_3	Entfernt organische und metallische Verbindungen
Spüler	H_2O/(H_2O_2)	Entfernt wasserlösliche Rückstände aus vorherigen Prozessschritten
dHF	HF/H_2O/(H_2O_2)	Entfernt die native Oxidschicht mit ihren Einschlüssen, mit H_2O_2 Ätzen von Silizium
dHCl	HCl/H_2O	Entfernt metallische Verbindungen

2.3.1. Ätzprozesse

In den Ätzlösungen werden die Siliziumwafer poliert oder texturiert. In alkalischen Ätzlösungen können aufgrund der Abhängigkeit von der Kristallorientierung nur monokristalline Wafer texturiert werden. Es werden pyramidenähnliche Strukturen auf der Oberfläche erhalten (Abbildung 2-9). Die multikristallinen Wafer werden in einer sauren Ätzlösung texturiert. Das Ziel der Texturierung ist eine homogen texturierte Oberfläche zu erhalten. Mit der Texturierung der Oberfläche werden die optischen Verluste an der Oberfläche reduziert, als Maß dient die Reflexion. Die Vorteile einer texturierten Oberfläche liegen in der Reduzierung der Reflexion durch schräg eingekoppeltes Licht. Die gewichtete Reflexion eines alkalisch texturierten Wafers liegt zwischen 11 und 13 %. Auf der

multikristallinen Siliziumoberfläche bildet sich eine würmchenförmige Struktur aus (Abbildung 2-10), die eine gewichtete Reflexion von ~ 26 % hat.

Abbildung 2-9: Mikroskop-Aufnahme eines alkalisch texturierten monokristallinen Si-Wafers.

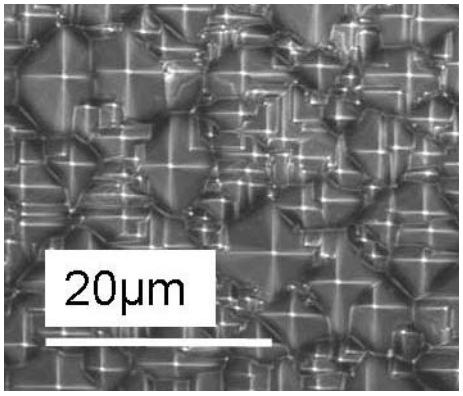
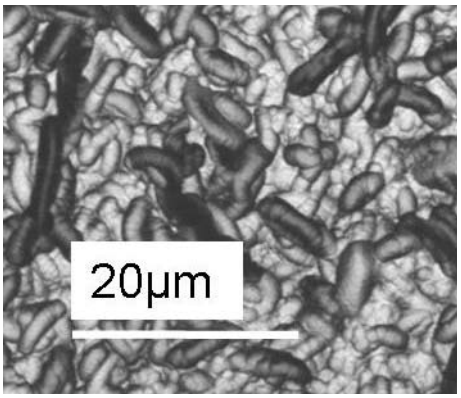


Abbildung 2-10: Mikroskop-Aufnahme eines sauer texturierten multikristallinen Si-Wafers.



Alkalischer Ätzprozess

Die oft verwendeten Lösungen für den alkalischen Texturprozess sind KOH oder TMAH mit organischen Additiven [Seidel 1990a; Seidel 1990b]. Der Prozess findet bei hohen Temperaturen (bis zu 80 °C) und aufgrund der langen Prozesszeiten in einem Tauchbecken statt.

Der chemische Ablauf des Ätzmechanismus wird seit vielen Jahren intensiv untersucht. Neben dem Interesse an dem Ätzmechanismus widmen sich viele Studien dem Anisotropieverhalten und der Entstehung der Mikropyramiden [Zimmer 2011]. Der Ätzmechanismus kann heute mittels verschiedener Ansätze vollständig erklärt werden. Die Ausbildung der Oberflächenstruktur wird jedoch noch kontrovers diskutiert.

In einer Studie von Palik [Palik 1982; Palik 1987] wird $[Si(OH)_2O_2]^{2-}$ als Reaktionsprodukt nachgewiesen. Damit ergibt sich folgende Gesamtreaktionsgleichung:

$$Si + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow [Si(OH)_2O_2]^{2-} + 2H_2 \qquad 2\text{-}12$$

Dieselbe Studie brachte das Ergebnis, dass das oft als Additiv verwendete Isopropanol nicht an der Reaktion beteiligt ist. Seidel erklärte den Ätzmechanismus über die Anisotropie und die Verringerung der Ätzgeschwindigkeit mit der unterschiedlichen Anzahl der zu brechenden Rückbindungen und den damit verbundenen unterschiedlichen Aktivierungsenergien [Seidel 1986]. Die Struktur eines einkristallinen Siliziums weist verschiedene Kristallebenen auf. In

dem Modell von Seidel wird allerdings nicht berücksichtigt, dass die (100)-Ebene zwei Bindungen zum Siliziumkristall haben und die (110)-Ebene eine Bindung zum Kristall und zwei Bindungen zu weiteren Atomen der Oberfläche aufweisen.

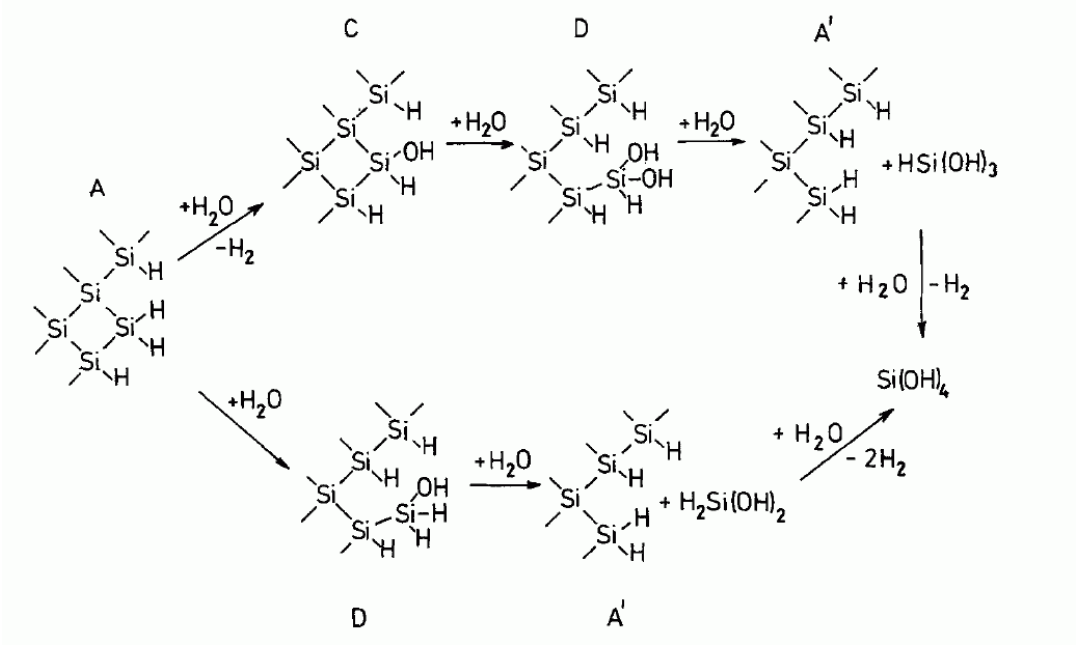


Abbildung 2-11: Die möglichen Reaktionswege für den chemischen Ätzmechanismus des Siliziums in alkalischen Lösungen, entnommen aus [Allongue 1993].

Erst Allongue stellte ein Reaktionsmodell auf atomarer Ebene vor, auf welche Weise Silizium in wässrigen Lösungen über zwei konkurrierende Reaktionswege aufgelöst werden kann [Allongue 1993]. Den chemischen (Abbildung 2-11) und den elektrochemischen: Die chemische Reaktion beginnt entweder mit der Hydrolyse der Si-H-Bindung an der Oberfläche oder der Hydrolyse einer Si-Si-Rückbindung. Die Hydrolyse der Si-Si-Rückbindung wird sterisch stark gehindert, daher ist die Hydrolyse der Si-H-Bindung der wahrscheinliche Reaktionsweg. In weiteren Hydrolyseschritten löst sich Trihydroxysilan $HSi(OH)_3$ von der Oberfläche und reagiert weiter mit einem Wassermolekül unter Abgabe von H_2 zur Orthokieselsäure. Der elektrochemische Schritt spielt beim stromlosen Ätzen kaum eine Rolle, ist jedoch für das Ätzen der (111)-Ebene von Bedeutung.

Auf alkalisch geätzten (100)-Ebenen können Mikropyramiden entstehen, die durch (111)-Ebenen begrenzt werden. Der Mechanismus der für die Ausbildung dieser Pyramiden verantwortlich ist, ist bis heute nicht vollständig geklärt. Ausgegangen wird mittlerweile von einer kurzzeitigen Maskierung der Waferoberfläche, die für eine Initiierung der Pyramide verantwortlich ist.

Tabelle 2-2: Arten der Maskierung, die für die Initiierung der Pyramiden verantwortlich sein können

	Kurzbeschreibung	**Literatur**
Wasserstoffblasen	Wasserstoffblasen verantwortlich für die Maskierung bei Initiierung der Pyramiden; Rauheit der Oberfläche abhängig von der Größe der entstandenen Wasserstoffblase	[Palik 1991], [Haiss 2006], [Campbell 1995]
Chemische Verunreinigung	Schwermetalle verantwortlich für erhöhte Pyramidendichte, Maskierung auf atomarer Ebene reicht schon aus	[Campbell 1995], [Tanaka 2000], [Gosálvez 2003]
SiO_2-Präzipitate im Bulk	Intrinsische SiO_2-Präzipitate führen augrund ihrer langsameren Ätzrate zu einer temporären Maske, durch welche die Pyramiden initiiert werden	[Matsuoka 1992]
Aufwachsen durch Rückreaktionen	Aufwachsen einer Initialstruktur von wenigen Atomlagen aus der Ätzlösung	[Tan 1996]

Saurer Ätzprozess

Multikristalline Wafer werden in einem Gemisch aus $HF/HNO_3/H_2O$ geätzt, da sowohl der Abtrag von Silizium als auch die entstehende Oberflächentopologie unabhängig von der Kristallorientierung an der Siliziumoberfläche sind. Die Reaktion ist stark exotherm. Aus diesem Grund wird das Texturbad auf 5-20°C gekühlt. Die Reaktion dauert nur wenige Minuten, so dass dieser Prozess in Tauchbecken- sowie in Durchlaufanlagen realisiert werden kann.

Schon in den 1960er Jahren gibt es Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ätzrate in sauren Texturlösungen und den daraus resultierenden Oberfläche [Robbins 1960; Schwartz 1961; Schwartz 1976]. Die Auflösung von Silizium in HF/HNO_3-Lösung wird mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben [Robbins 1959]:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O \qquad 2\text{-}13$$

Die Reaktion wird in folgende Reaktionsschritte unterteilt: die Oxidation von Silizium zu Siliziumdioxid mit HNO_3 und die Umwandlung von Siliziumdioxid durch HF zu Hexafluoro-kieselsäure.

$$3Si + 4HNO_3 \rightarrow 3SiO_2 + 4NO + 2H_2O \qquad 2\text{-}14$$

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O \qquad 2\text{-}15$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6 \qquad 2\text{-}16$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit Hilfe der Theorie für Halbleiter in flüssigen Redoxsystemen beschrieben [Hamann 1998]. Dabei wird angenommen, dass aufgrund der Bandverbiegung eine negativ geladene Schicht an der Oberfläche von Silizium entsteht. Die somit erhaltene aktive Barriere ist für negativ geladene Ionen wesentlich höher als für positive. Abhängig vom pH-Wert und von der HNO_3-Konzentration tritt eine alternative Dissoziation von HNO_3 auf.

$$HNO_3 + H^+ \rightarrow H_2NO_3^+ \rightarrow H_2O + NO_2^+ \qquad 2\text{-}17$$

Die positiv geladenen Nitrit-Ionen können die Barriere durchdringen, Silizium oxidieren und somit den Gesamtprozess katalysieren [Steinert 2005]. Der Dissoziationsgrad von HNO_3 ist abhängig von der Konzentration und der Zusammensetzung der Stickstoff-Spezies (NO_x, NO_3^+, NO_2^+ und $H_2NO_3^+$).

Zur Bildung von NO_3^+ werden in der Literatur [Steinert 2005, Steinert 2006, Patzig 2007] verschiedene Mechanismen aufgeführt. Die Dissoziation von HNO_3 durch Silizium an der Siliziumoberfläche (Gleichung 2-17) ist der initiierende Schritt, um die verschiedenen Oxidanten (NO_2, HNO_2 oder NO) zu erhalten. Die Abwesenheit von HNO_2 als Oxidant oder in der Lösung führt zu langsamen Ätzraten (Gleichung 2-18).

$$H^+ + NO_3^- + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O\,(\text{langsam}) \qquad 2\text{-}18$$

$$N_2O_4 + 2NO + 2H_2O \rightarrow 4HNO_2\,(\text{schnell}) \qquad 2\text{-}19$$

$$H^+ + NO_3^- + 2NO + H_2O \rightarrow 3HNO_2 \qquad 2\text{-}20$$

Der Einfluss der aktiven Spezies spielt jedoch nur in der Initiierung der Ätzreaktion eine Rolle, in dem sie die Schnelligkeit der Reaktion vorgeben. Nach dem Einstellen einer ausreichend hohen Ätzrate ist die Ätzrate selbst limitiert durch die Diffusion der Edukte zur Oberfläche und der Produkte weg von der Oberfläche. Ein zusätzlicher die Länge der Initiierungsphase beeinflussender Parameter ist die Oberflächenrauheit der Siliziumwafer und die daraus resultierende aktive Oberfläche. Je rauer die Oberfläche, umso kürzer ist die Initiierungsphase [Steinert 2005].

Das Verhältnis der Konzentrationen der Säuren und ihr Einfluss auf die Oberflächenmorphologie des Siliziums werden in Abbildung 2-12 dargestellt.

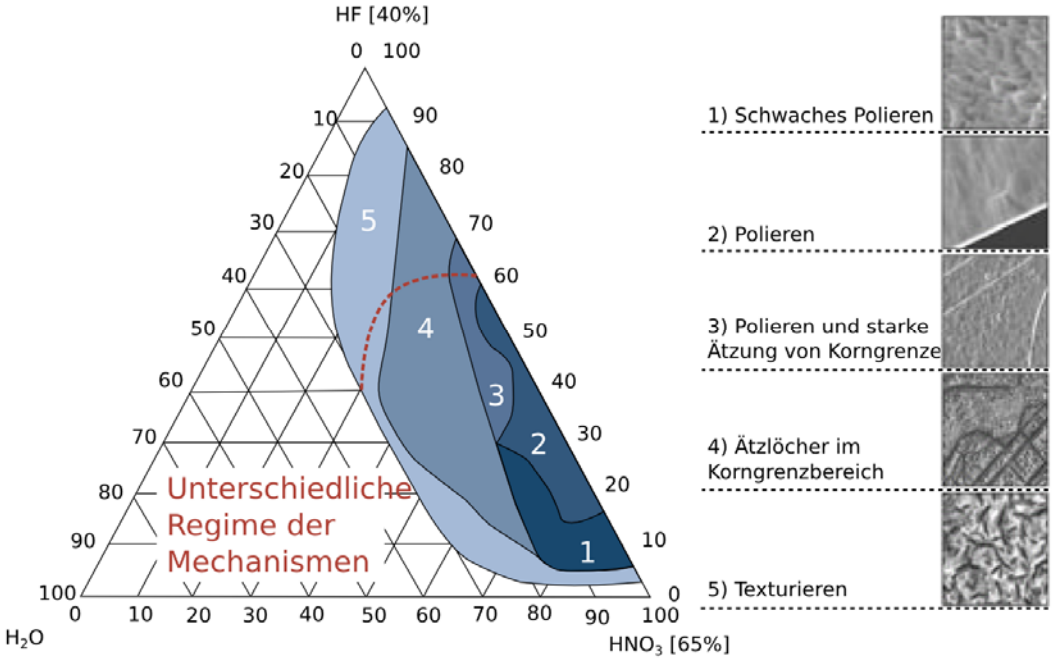


Abbildung 2-12: Einfluss der Konzentrationen auf die Oberflächenbehandlung im $HF/HNO_3/H_2O$-System. Die Abbildung wurde modifiziert aus [Röver 2004] entnommen.

Aber nicht nur die Edukte (HF, HNO_3) des Ätzbades, sondern auch die Produkte (H_2SiF_6) haben einen Einfluss auf die Strukturausbildung auf der Waferoberfläche. Mit zunehmender Konzentration der Hexafluorokieselsäure und der gleichzeitigen Abnahme der Konzentration der H^+-Ionen sinkt die Ätzrate [Steinert 2005].

In verschiedenen Quellen [Schwartz 1961, Weinreich 2006] wurde ein Einfluss der Konzentration der Hexafluorokieselsäure auf die Ätzgeschwindigkeit und die sich ausbildende Topologie nachgewiesen. Hohe Konzentrationen von Hexafluorokieselsäure in der Ätzlösung führen zu glatteren Oberflächen und somit zu größeren Reflektivitäten. Dies führt wiederum zu niedrigeren Strömen bei den Solarzellen [Röver 2004].

Die Oberflächenmorphologie verändert sich je nach Zusammensetzung der Texturlösung (Abbildung 2-12). Röver untersucht in seiner Studie den Einfluss der Säurenzusammensetzung auf die makroskopische Oberflächenstruktur. Bei hohen Ätzraten läuft die Reaktion diffusionsgesteuert ab. Es werden bevorzugt exponierte Bereiche geätzt, so dass eine Glättung bzw. Politur der Oberfläche stattfindet. In verdünnten Lösungen ist die Reaktion eher ratenbestimmt. Diese Lösungszusammensetzungen führen eher zu einer Aufrauung bzw. Textur der Oberfläche, da bevorzugt Defektstellen geätzt werden.

2.3.2. Nasschemische Reinigungen

Die wesentlichen Ziele einer effektiven Reinigung sind im Folgenden aufgeführt:

- Entfernen von Partikeln
- Minimales/gezieltes Ätzen
- Entfernen von organischen Verunreinigungen
- Entfernen von nativen oder chemischen Oxiden
- Entfernen von metallischen und ionischen Verunreinigungen
- Kontrollierte Oberflächenterminierung (hydrophil/hydrophob).

Im Jahr 1970 veröffentlichten Kern und Puotin eine wasserstoffperoxidbasierte Reinigungssequenz, die sie in den Laboratorien der Radio Corporation of America (RCA) entwickelten [Kern 1970]. Die sogenannte RCA-Reinigung besteht aus zwei Schritten. In der ersten Lösung, dem Standard Clean 1 (SC1), werden organische Verunreinigungen mit Partikeleigenschaften und Partikel entfernt. Neben der oxidierenden Eigenschaft des H_2O_2 unterstützt die ätzende Wirkung des NH_4OH den Reinigungseffekt. Im zweiten Schritt, dem Standard Clean 2 (SC2), werden Metalle und ionische Rückstände aus der SC1 von der Oberfläche mit Hilfe einer wässrigen Lösung aus HCl/H_2O_2 entfernt. Die RCA-Reinigungssequenz hat sich weltweit als Reinigung für Siliziumwafer speziell in der Halbleiterindustrie durchgesetzt. Am Fraunhofer ISE wird eine modifizierte Form der RCA-Reinigung als Referenzreinigung verwendet (SC1-HF-SC2-HF). In den zusätzlichen HF-Schritten wird die chemisch aufgewachsene Oxidschicht mit ihren Einschlüssen entfernt und es entsteht eine hydrophobe Oberfläche.

In den folgenden Jahren wurden an verschiedenen Forschungsinstituten neue Reinigungsmethoden entwickelt, bzw. die RCA-Reinigung mit neuen Methoden (Megaschall, Ozon, Zusatz von komplexbildenden Additiven) kombiniert, um sie zu verbessern und effektiver zu gestalten. Das Grundprinzip ist jedoch erhalten geblieben. Im ersten Schritt werden die organischen und metallischen Verunreinigungen oxidiert, um sie in der folgenden Sequenz zu entfernen.

Tabelle 2-3: Unterschiedliche Entwicklungen der Reinigungssequenzen in der Halbleiterindustrie

Reinigung	Sequenz	Literatur
dRCA mit Megaschall	verdünnte RCA mit Megaschall in den Reinigungslösungen	[Tardif 1999]
Interuniversity Microelectronic Centre (IMEC)	1. Schwefelhaltige Lösung (SPM) 2. alternativ DIW oder DIW-O_3 3. alternativ dHF/HCl oder dHF 4. DIW-O_3 +HCl Megaschall	[Meuris 1995; Meuris 1999]
Diluted Dynamic Clean (DDC)	1. DIW-O_3 2. dHF/HCl 3. dHCl 4. DIW-O_3	[Tardif 1999; Abbadie 2004]
Ohmi	1. DIW-O_3 2. FPMS: HF/H_2O_2/Tensid/ Megaschall 3. DIW-O_3 4. dHF 5. DIW/Megaschall	[Ohmi 1989; Ohmi 1991; Ohmi 1996]
Akrions Front-End-of-Line (AFEOL)	1. DIW-O_3 2. SC1 mit Megaschall 3. dHF/HCl 4. dHCl 5. DIW-O_3	[Song 2001]
HNF	1. HNO_3 2. dHF	[Mayer 2009]
Modifizierte RCA mit Komplexbildner	Einsatz von Komplexbildner in den Reinigungslösungen	[Burkman 1981; Burkman 1993] [Anttila 1992]

RCA-Reinigung

SC1-Lösung: Die SC1-Lösung ist ursprünglich entwickelt worden, um Partikel und organische Verunreinigungen von der Siliziumoberfläche zu entfernen. Das Silizium wird durch das Wasserstoffperoxid zu Siliziumdioxid oxidiert, welches sich in der alkalischen Ammoniaklösung (pH~11) löst. Der Mechanismus ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Einerseits werden durch die ätzende Wirkung des OH^- der Ammoniaklösung Partikel unterätzt. Zum anderen verändert sich im alkalischen Milieu die Oberflächenladung von

Silizium und den Partikeln, so dass sie durch die Coulomb-Kräfte von der Oberfläche abgestoßen werden und in der Lösung bleiben [Kern 1993; Kern 2008].

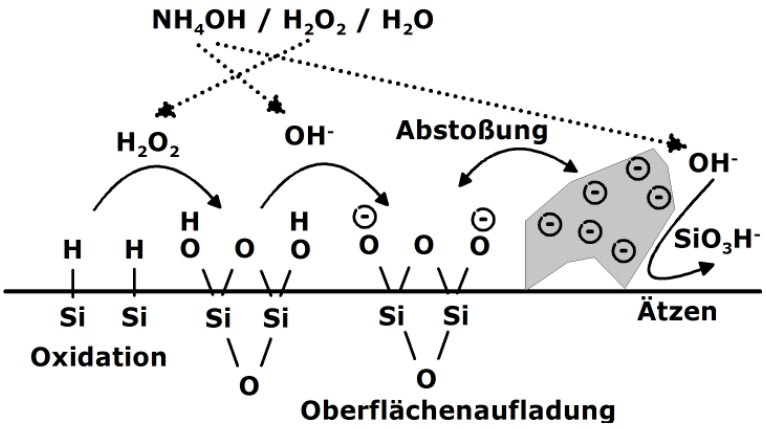


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung der Reinigungswirkung im SC1-Prozess. Die Abbildung wurde modifiziert aus [Reinhardt 2011] entnommen.

Die Zusammensetzung der Lösung beeinflusst die Effizienz des Partikelentfernens, die resultierende Oberflächenrauheit und die Ätzrate von Silizium und Siliziumdioxid. Nicht nur die durch die SC1-Lösung erzeugte Oberflächenrauheit kann zu Problemen im weiteren Prozessieren der Siliziumwafer führen. Ein viel wichtigerer Aspekt ist der Einfluss der Metalle auf der Waferoberfläche. Es gibt eine direkte Korrelation zwischen den Metallen auf der Waferoberfläche und der Verunreinigung in der Lösung [Reinhardt 2011]. Um die Anlagerung von Metallen an die Oberfläche zu unterbinden, gibt es Ansätze, der SC1-Lösung Komplexbildner hinzuzufügen. Die Metalle werden mit den Komplexbildern in der Lösung gebunden.

SC2-Lösung: In der SC2-Lösung werden die metallischen und ionischen Verunreinigungen entfernt, die nach dem SC1-Schritt auf der Waferoberfläche verblieben sind. Zudem wächst ein chemisches Oxid von 9 -11 Å auf. Metalle sind in oder an der Siliziumdioxidschicht über =SiOM-Bindungen gebunden oder als unlösliche Salzablagerungen auf der Siliziumoberfläche präsent. Die chemisch gebundenen Metallionen werden durch Protonen ausgetauscht und dabei entstehen Silanolgruppen SiOH und freie Metallionen M^+ (Abbildung 2-14). Die freien Metallionen werden durch die Cl^--Ionen oder durch Wasser komplexiert. Um diese Gleichgewichtsreaktion in die gewünschte Richtung reagieren zu lassen, muss der pH-Wert der Reaktionslösung niedrig gehalten werden. Liegen Metalle in metallischer Form vor, müssen sie zunächst oxidiert werden. Aus diesem Grund wird der Lösung Wasserstoffperoxid zugesetzt. Kern optimierte die H_2O_2-Konzentration in der SC2-Lösung

auf das Entfernen von Goldverunreinigung [Kern 1984]. Darüber hinaus verhinderte er die Adsorption von Gold aus der Lösung. Für das Vermeiden der üblichen Verunreinigungen auf der Oberfläche ist die H_2O_2-Zugabe nicht nötig.

Die Metallionen bilden in der SC2-Lösung Komplexe wie $\left[MO_w(OH_2)_x \cdot (OH)_y Cl_z\right]^{+/-}$ mit w, x, y, z = 0-6. Damit ein Metallion an die Siliziumoberfläche adsorbiert werden kann, muss es einen Liganden durch SiOH austauschen. Die Anzahl und der Typ (OH^-, Cl^-, H_2O, O_2) der Liganden sind abhängig vom Metall und der Oxidationszahl. Diese wiederum beeinflussen das Reduktionspotential der Metalle und das Reduktionspotential der Lösung [Kern 1993; Kern 2008].

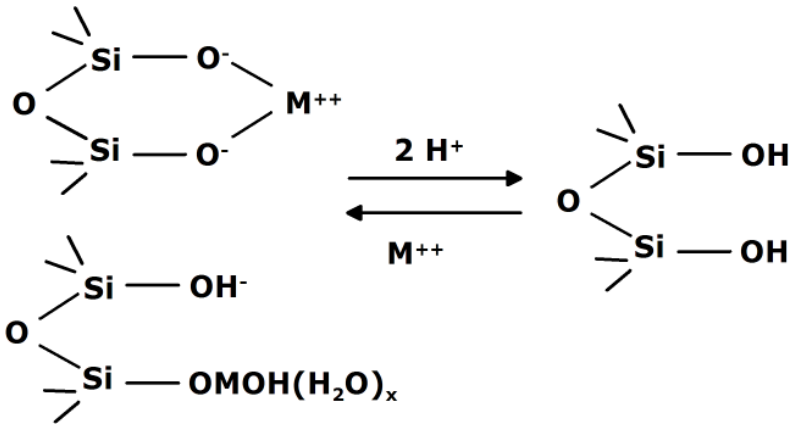


Abbildung 2-14: Die chemische Reaktion von Metallen auf der Siliziumoberfläche in der SC2-Lösung. An der Siliziumoberfläche bilden sich Silanolgruppen (SiOH) und die Metalle gehen als Ionen in Lösung. Die Abbildung wurde modifiziert aus [Reinhardt 2011] entnommen.

Schwefelhaltige Reinigungslösungen (SPM)

Mischungen aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid werden als SPM-Reinigungslösungen (engl. sulfuric acid hydrogen peroxide mixture) bezeichnet und dienen dem Entfernen von organischen Verunreingungen und dem Entfernen von Photolack. Folgt ein dHF-Schritt, so wird das chemische Oxid und dessen Einschlüsse (Metalle und Partikel) ebenfalls entfernt. Das Entfernen von organischen Verunreinigungen ist in zwei Teilreaktionen unterteilt. In der ersten Reaktion werden die organischen Verbindungen durch die H_2SO_4 aufgelöst und in der zweiten Reaktion die Lösung entfärbt.

In der ersten Reaktion sind nur die Schwefelsäure und deren reaktive Spezies, die sich in wässriger Lösung bilden, beteiligt. In folgender Gleichung ist ein möglicher Reaktionsweg dargestellt.

$$C_xH_yO_z + H_2SO_4 \rightarrow C_xH_{y-2}O_{z-1} + H_2SO_4 \cdot H_2O \qquad 2\text{-}21$$

Die Oxidation der gelösten Organik wird als Entfärbungsreaktion bezeichnet. An dieser Reaktion sind die Peroxide (H_2O_2 und H_2SO_5) beteiligt.

$$C_xH_y + \text{Peroxide} \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad 2\text{-}22$$

Die Konzentration von H_2SO_5 in der Lösung ist abhängig von der Konzentration des „molekularen“ H_2SO_4 und des H_2O_2 in der Lösung. In einigen Veröffentlichungen [Meuris 1995, Meuris 1999] werden Alternativen zu Wasserstoffperoxid im SPM diskutiert, z.B. $H_2S_2O_8$, HNO_3, Ozon. Ozon reagiert nicht mit der H_2SO_4, dadurch ist die Reaktionskraft der Entfärbungsreaktion nicht stark genug, um den Photolack zu oxidieren. Der Nachteil bei der Verwendung von HNO_3 in der Lösung ist die Entstehung von giftigen NO_x-Gasen während der Reaktion [Kern 1993; Kern 2008].

Flusssäurehaltige Lösungen

In der HF-Lösung wird die native, die nasschemisch oder thermisch aufgewachsene Oxidschicht von der Siliziumoberfläche entfernt, wobei auch Verunreinigungen in und auf der Oxidschicht mit entfernt werden. Durch Zusatz von HCl oder anderen Additiven kann die Effizienz der Metall- und Partikelentfernung verbessert werden.

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \qquad 2\text{-}23$$

Die Oberfläche von Silizium wird durch das Entfernen der Oxidschicht H-terminiert [Reinhardt 2011]. Diese Reaktion läuft in drei Schritten ab: Zunächst wird das Siliziumdioxid auf der hydrophilen Oberfläche durch HF geätzt. Die Reaktion läuft sehr schnell ab und in knapp einer Minute ist das Oxid entfernt. Im zweiten Schritt reagiert die letzte Monolage SiOH, die fest mit dem Bulk verbunden ist, mit HF. Die Siliziumoberfläche wird H-terminiert und hydrophob. Der Kontakt mit Wasser führt zu einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion und einer schnelleren Rückreaktion zu einer hydrophilen SiOH-Oberfläche. Im letzten Schritt wird die F-Terminierung der Oberfläche in eine H-Terminierung umgewandelt. Ein HF-Molekül nähert sich der F-terminierten Siliziumoberfläche an und reagiert mit der Si-Si-Bindung. Es entsteht eine Si-H-Bindung und eine weitere Si-F-Bindung. Das Si-Atom mit der Si-F-Bindung hat eine leicht positive Partialladung, was den weiteren Angriff durch F^--Atome begünstigt. Das Si-Atom mit der F-Bindung reagiert zu einem SiF_4-Molekül und verlässt die

H-terminierte Siliziumoberfläche. Der letzte Schritt ist relativ langsam und wird in folgender Abbildung dargestellt [Reinhardt 2011].

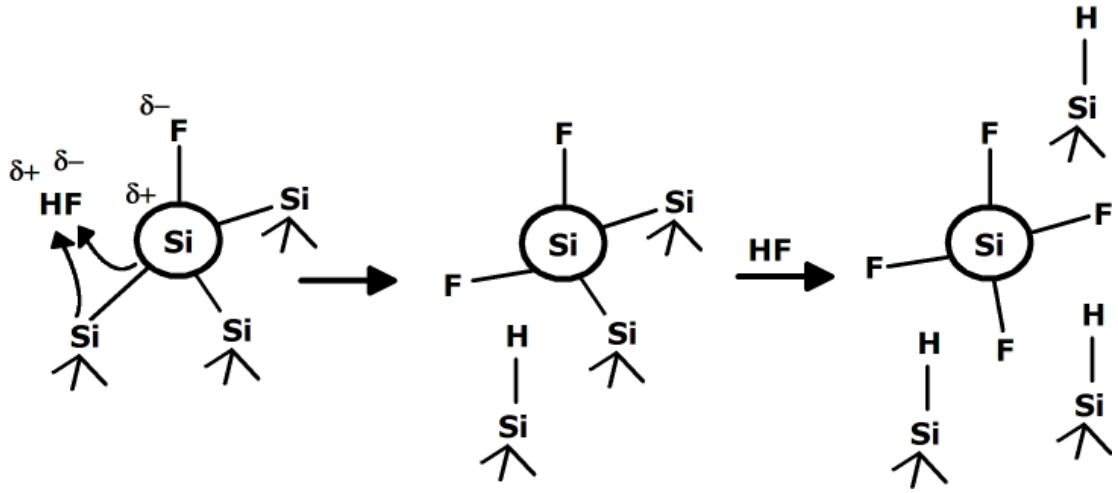


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Reaktion von HF mit der F-terminierten Oberfläche, entnommen aus [Reinhardt 2011].

Ozon

Ozon in deionisiertem Wasser (DIO_3) ist ein starkes Oxidationsmittel und eignet sich zum Entfernen von organischen Verunreinigungen. Ozon (E_0=2,07 V) besitzt ein höheres Standardpotential als Wasserstoffperoxid (E_0=1,776 V). Die Vorteile beim Einsatz von Ozon sind die geringe Arbeitstemperatur, der niedrige Energie- und Materialverbrauch und der reduzierte chemische Abfall.

Ozon reagiert nicht mit Metallen oder Partikeln auf der Oberfläche, es ätzt nicht die Oberfläche an. Mit anderen Chemikalien (HF oder HCl) kann es jedoch eingesetzt werden, um metallische und ionische Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen [Chen 2012; Kern 1990].

$$3O_3(aq) + Si(s) \rightarrow SiO_2(s) + 2O_2 \qquad 2\text{-}24$$

$$O_2(aq) + Si(s) \rightarrow SiO_2(s) \qquad 2\text{-}25$$

Salpetersäurehaltige Lösungen (HNO_3)

In der reinen Säure liegen folgende Gleichgewichte vor [Cotton 1988].

$$2HNO_3 \leftrightarrow H_2NO_3^+ + NO_3^- \qquad 2\text{-}26$$

$$H_2NO_3^+ \leftrightarrow NO_2^+ + H_2O \qquad 2\text{-}27$$

Die konzentrierte Säure ist ein starkes Oxidationsmittel. Sie greift nahezu alle Metalle (außer Au, Pt, Rh und Ir) an und passiviert deren Oberfläche mit einer widerstandsfähigen Oxidschicht. Die Oxidationsreaktion von HNO_3 mit Silizium ist autokatalytisch.

$$Si + 2HNO_3 \rightarrow SiO_2 + 2NO + H_2O \qquad 2\text{-}28$$

2.4. Verunreinigungen und deren Einfluss auf die Solarzelle

Auf der Siliziumoberfläche können sich organische und metallische Verunreinigungen anlagern (Abbildung 2-16). Die Verunreinigungen können als Filme, Partikel oder adsorbierte Gase durch die verschiedenen Prozesse in der Siliziumsolarzellenherstellung auftreten.

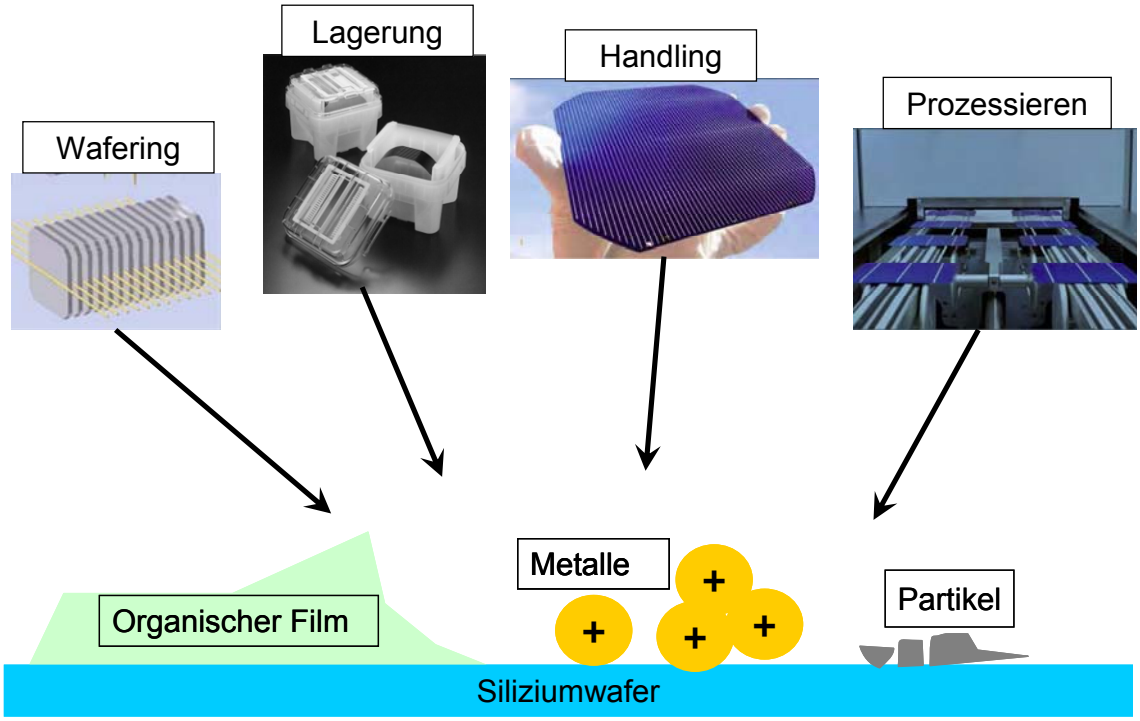


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Verunreinigungen auf der Waferoberfläche

2.4.1. Auswirkungen der Verunreinigungen

Die Auswirkungen der Verunreinigungen auf die verschiedenen Prozessschritte in der Siliziumsolarzellenherstellung sind sehr vielfältig und abhängig von der Art und der Konzentration der Verunreinigung. In der Halbleitermikroelektronik wird seit 1987 der Einfluss verschiedenster Verunreinigungen auf die Prozesse untersucht [Kern 1993]. In der folgenden Tabelle sind einige Auswirkungen von Verunreinigungen zusammengefasst.

Tabelle 2-4: Kurze Zusammenfassung der Auswirkungen von Verunreinigungen modifiziert aus [Kern 1993]

Molekulare Verunreinigung	– Unerwünschtes Blockieren und Maskieren von folgenden Prozessen – Schädigende Adhäsion – Schädigende Zersetzungsprodukte
Ionische Verunreinigungen	– Diffusion auf Oberfläche, ins Bulk oder auf Grenzflächen – Elektrische Defekte und Verluste – Kristalldefekte – Wirkungsgradverlust
Atomare Verunreinigungen	– Schnelle Diffusion – Elektrische Defekte und Verluste – Wirkungsgradverlust – Kristalldefekte – Kurzschlussströme

Organische Verunreinigungen

Die organischen Verunreinigungen, meist Partikel oder Filme, stammen u.a. von Lösemitteln, Fetten oder Fotolacken. Sie können eine effektive Reinigung lokal verhindern, was zu Problemen bei Maskierungs- oder Lackprozessen führt. Des Weiteren beeinträchtigen sie die Initiierung der Mikropyramiden und unterbinden somit eine homogen texturierte Oberfläche. Bei hohen Temperaturen können organische Rückstände in einer nicht oxidierenden Atmosphäre verkohlen. Im Falle von Silizium bildet sich Siliziumcarbid, was zu poly-kristallinen Regionen und dies wiederum zu einer inhomogenen Oberfläche führt [Kern 1993].

2.4.2. Metallische Verunreinigungen

Metallische Verunreinigungen können aus den nasschemischen Lösungen durch Physisorption und/oder Chemisorption an die Waferoberfläche gebunden werden. Sie können aber auch elementar als Partikel vorliegen. Beide Verunreinigungen können in den Ätz- und Reinigungslösungen vorkommen. Informationen über die thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen von Metallen in wässrigen Lösungen sind in den Pourbaix-Diagrammen enthalten. Es sind keine kinetischen Effekte oder Reaktionsraten berücksichtigt. Die Pourbaix-Diagramme geben nur einen groben Überblick über die möglichen Reaktionen [Langmuir 1997].

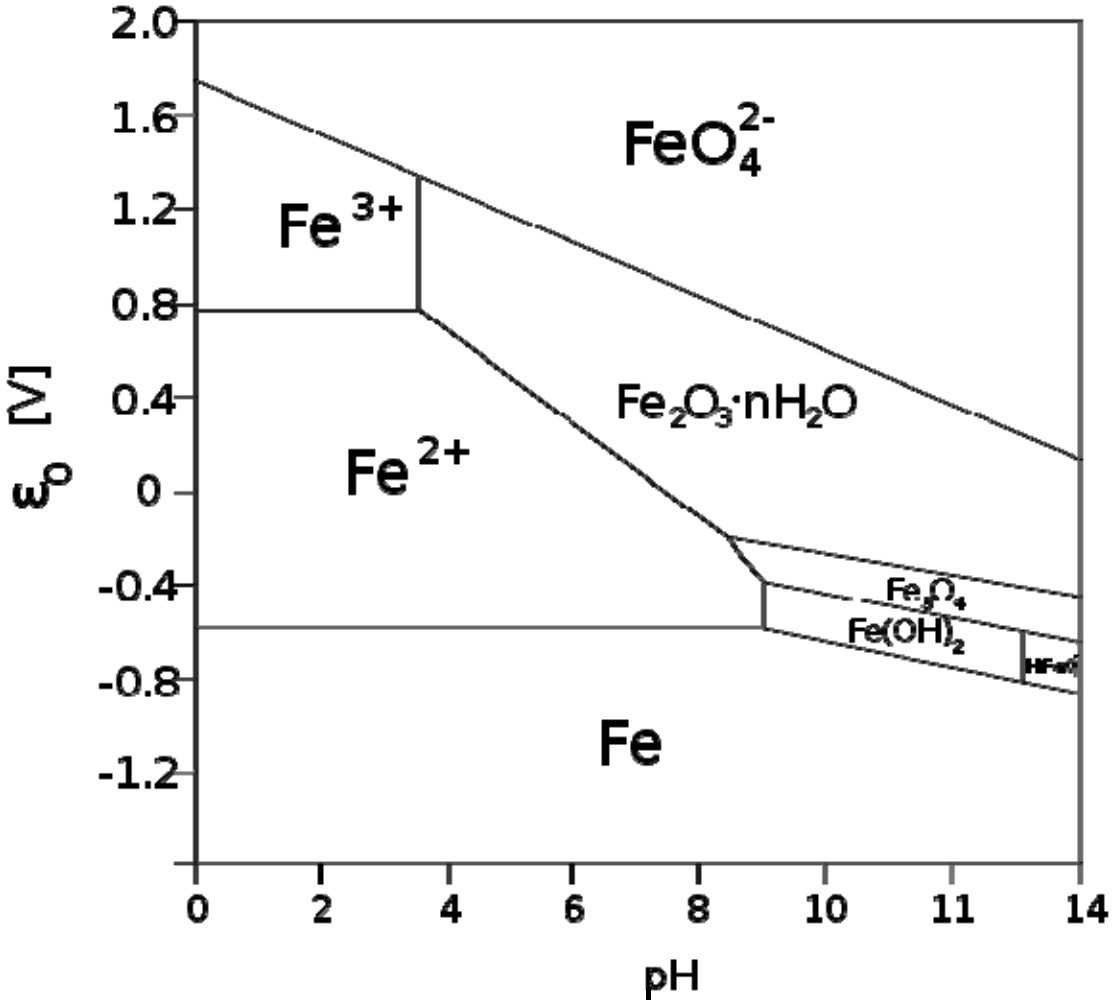


Abbildung 2-17: Pourbaix-Diagramm von Eisen in wässriger Lösung entnommen aus [Pourbaix 1974]

Im Folgenden wird das Pourbaix-Diagramm am Beispiel von Eisen beschrieben, siehe Abbildung 2-17 [Pourbaix 1974]. Abhängig vom pH-Wert und vom Redoxpotential liegt Eisen in unterschiedlicher Form in wässrigen Lösungen vor. Eisen tritt im sauren Milieu als wasserlösliches bivalentes Eisen-(II)-ion (Fe^{2+}) auf, bzw. in Form von Eisenhydroxid-Ionen $Fe(OH)^+$ oder in komplexierter Form als trivalentes Eisen-(III)-ion (Fe^{3+}) bzw. fällt als $Fe(OH)^3$ aus. In alkalischen Lösungen kommt Eisen komplexiert vor. Dabei wird ein Metallion von anderen Molekülen, den sogenannten Liganden umrundet. Abhängig von der chemischen Lösung können sich um das Metallion unterschiedliche Liganden ($H_2O_6^{2+}$, $H_2O_6^{3+}$, F^-, Cl^- oder NH_3^+) anordnen [Langmuir 1997, Pourbaix 1974].

Löslichkeiten

Die Oberflächenkonzentration ist sehr stark von der Löslichkeit der Metalle in den wässrigen Lösungen abhängig. Je besser sich die Metalle in der Lösung lösen, desto weniger neigen sie

dazu, an der Oberfläche von Silizium anzuhaften. Die Löslichkeiten der Metalle in wässrigen Lösungen nehmen mit dem pH-Wert sehr stark ab [R.Lide 1999]. Ist die Löslichkeitsgrenze erreicht, fallen die Metalle in der Lösung aus.

Adsorptionsreaktionen

Die Adsorption von Metallen auf die Siliziumoberfläche ist abhängig von den Eigenschaften der Oberfläche. Insbesondere spielt die Oberflächenladung von Silizium eine große Rolle (Abbildung 2-18).

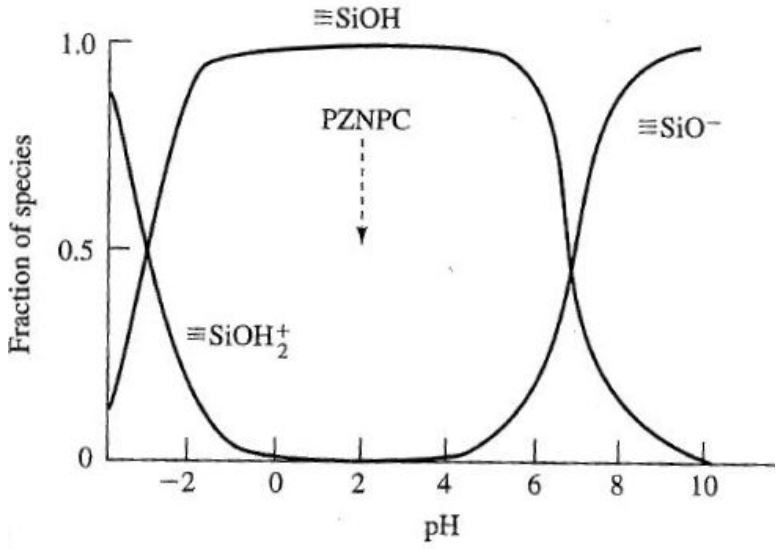


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der Oberflächenladung von Silica-gel aus [Langmuir 1997]

Der pH-Wert von point of zero net proton charge (*PZNPC*) ist erreicht, wenn Folgendes gilt [Healy 1974]:

$$\left[\equiv \mathrm{SiOH_2^+}\right] = \left[\equiv \mathrm{SiO^-}\right] \qquad 2\text{-}29$$

An der Siliziumoberfläche werden die Metallionen durch Chemisorption gebunden, wie in Gleichung 2-30 dargestellt:

$$\mathrm{SiOH(s) + M^{n+}(aq) \leftrightarrow SiOM_i^{(n-1)+}(s) + H^+(aq)} \qquad 2\text{-}30$$

Chemisorption ist eine Form der Adsorption, bei der die Bindung zwischen Adsorbat und Subtratoberfläche sehr stark ist, wobei sich Adsorbat und Subtrat chemisch verändern können. Die Adsorptionsreaktionen können über verschiedene Modelle erklärt werden. Zu nennen sind hier z.B. die Verteilungsisotherme, Langmuir, Freundlich oder Triple-Layer-Modell [Langmuir 1997]. Die chemischen Modelle beschreiben die molekularen Reaktionen über den

Gleichgewichtszustand. Mit diesen Modellen können die thermodynamischen Eigenschaften der Adsorptionsreaktionen simuliert werden [Langmuir 1997].

Elektrochemische Reaktion

Ist die Oberfläche H-terminiert, können sich Edelmetalle im elementaren Zustand an der Oberfläche ablagern. Durch die Reduktion der Metalle und der Oxidation von Silizium kommt es zu einem Ladungsaustausch an der Grenzschicht Silizium/Flüssigkeit (Abbildung 2-19). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bestimmt durch die Überlappung von den besetzten Elektronen-Energiezuständen und den unbesetzten Zuständen im Metall-Redox-System. Die Elektronen und die Löcher rekombinieren - nach der Shockley-Read-Hall (SRH) Theorie - in zwei oder mehreren Schritten [Kwapil 2010]. Rekombination findet statt, wenn eine Defektstelle mit einem Loch aus dem Valenzband oder einem Elektron aus dem Leitungsband besetzt wird. Der inverse Prozess, dass ein Elektron vom Defektniveau ins Leitungsband oder ein Loch ins Valenzband emittiert, wird stärker mit zunehmender Nähe des Defektniveaus zum Leitungs- bzw. Valenzband. Die Defektniveaus nahe dem Zentrum der Bandlücken haben daher den größten Einfluss auf die Rekombinationsaktivität.

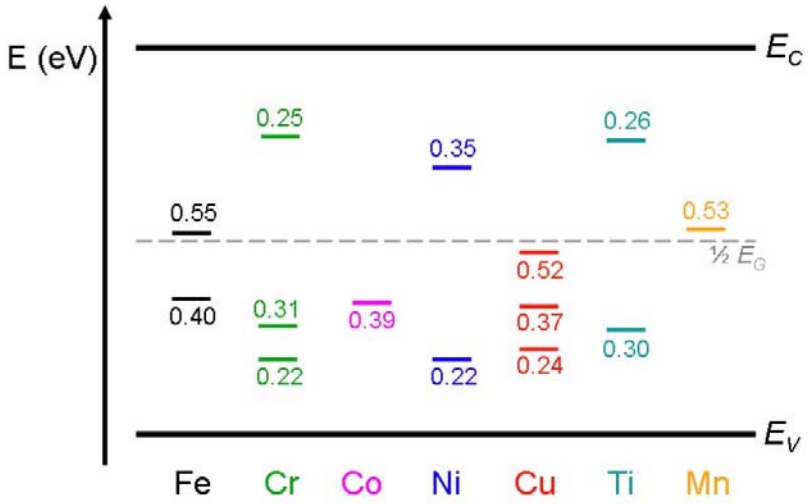


Abbildung 2-19: Darstellung der elektrochemischen Energieniveaus im Silizium und einiger ausgewählter Übergangsmetalle. Trap-Niveaus aus [Sze 1968],[Davis 1980], nach [Blazek 2009] entnommen aus [Kwapil]. Die gestrichelte Linie zeigt das Zentrum der Bandlücke.

Metalle im Siliziumbulk

Metallverunreinigungen von der Oberfläche können über Hochtemperaturschritte mobilisiert werden und ins Material hineindiffundieren. In folgender Abbildung 2-20 sind einige Diffusionsgeschwindigkeiten und Löslichkeiten von mehreren Metallen dargestellt. Viele der

Verunreinigungen sind nicht als neutrale Spezies gelöst, sondern als geladene Teilchen. Dotierungstyp und Konzentration im Siliziumsubstrat beeinflussen das Verhalten von Verunreinigungen: direkt durch die Komplexformation und indirekt durch ihre elektrostatischen Zustände.

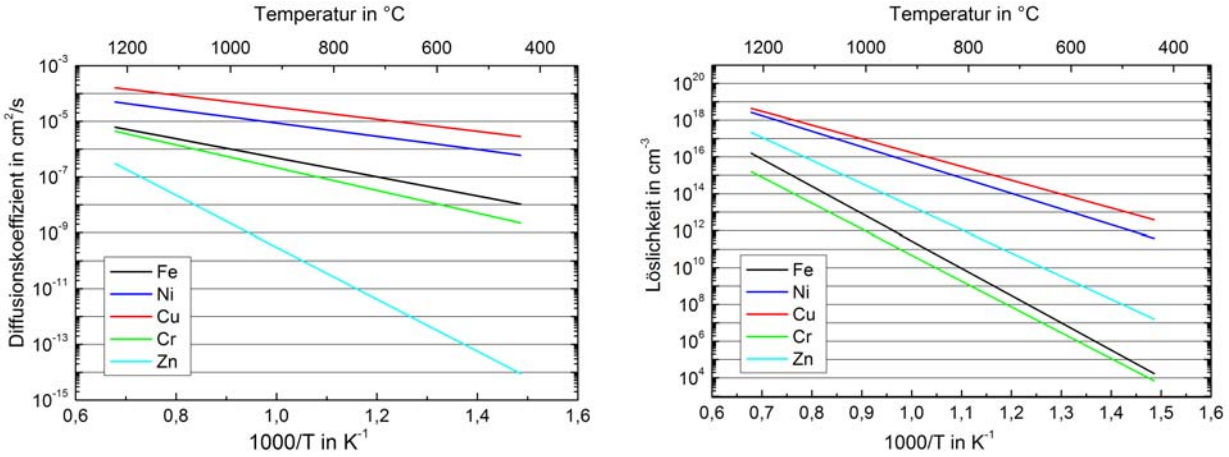


Abbildung 2-20: Diffusionsvermögen und Löslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur für einige Metalle im Silizium, berechnet nach [Weber 1983; Istratov 2000]

Effekte von metallischen Verunreinigungen

Metallische Verunreinigungen auf der Siliziumoberfläche beeinflussen die chemischen Reaktionen an der Oberfläche von Silizium. Aluminiumverunreinigungen an der Oberfläche können zu einer veränderten Oxidationsrate führen [Lim 2000]. Wolfram- und Nickelverunreinigungen führen zu Erhöhung der Ätzrate von Silizium [Sebel 1999].

In den nasschemischen Lösungen können metallische Verunreinigungen die Badlebenszeit verringern, in dem sie die H_2O_2-Zersetzung katalysieren [Knotter 1998]. Des Weiteren entsteht eine rauere Oberfläche durch die zusätzlichen Gasblasen und deren Maskierungseffekt an der Oberfläche.

Diffundieren die Verunreinigungen ins Siliziumsubstrat beeinflussen sie dort sehr stark die Generierung und Rekombination von Minoritätsladungsträgern. Durch die metallischen Verunreinigungen entstehen Defektniveaus in der Nähe der Bandlücke, die die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger stark reduzieren [Istratov 2006].

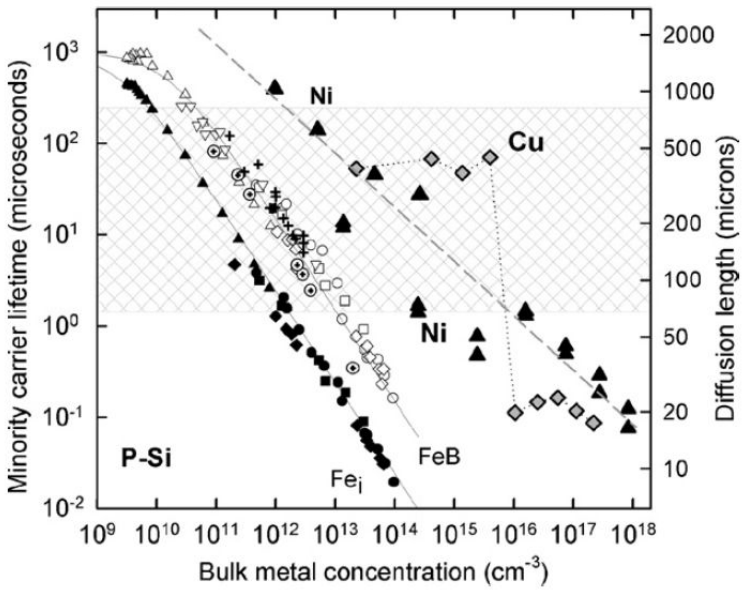


Abbildung 2-21: Einfluss der Verunreinigungen Fe, Ni und Cu im multikristallinen Siliziummaterial auf die Lebensdauer [Istratov 2006]. Der markierte Bereich weist die typischen Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger einiger Metalle in multikristallinen Silizium-Solarzellen auf.

In Abbildung 2-21 ist der Einfluss einiger im Material enthaltenen Metallverunreinigungen auf die Ladungsträgerlebensdauer dargestellt. Es ist bekannt, dass Metalle unterschiedliche Effekte auf die Ladungsträgerlebensdauer und somit auf die Zelleffizienz haben. Wie zu erkennen sind für Fe_i Konzentrationen bis zu $2 \cdot 10^{12}$ Atome/cm^3 im Material akzeptabel. Für Cu und Ni können sogar Konzentrationen von 10^{14} bis 10^{16} Atome/cm^3 toleriert werden. Diese Ergebnisse decken sich mit experimentellen Studien von Davis [Davis 1980]. Im Diffusionsprozess können die Verunreinigungen aus dem Material in das Phosphorglas gettern [Bentzen 2006b; Blazek 2009] und werden somit durch die Phosphorglas-Ätze entfernt.

3. INSTRUMENTELLE ANALYTIK

3.1. Ausgangssituation

In Kapitel 2 wurden die verschiedenen nasschemischen Lösungen in der Herstellung von Silizium-Solarzellen vorgestellt. Die verwendeten Chemikalien in der Siliziumsolarzellenherstellung entsprechen der Reinheitsklasse VLSI - very larged scale integration. In dieser Reinheitsklasse enthalten die Chemikalien Metalle in einer Konzentration kleiner als 100 ppb (parts per billion). In den Lösungen jedoch variiert je nach Prozess und Prozessstadium der nasschemischen Lösungen und der Siliziumwafer der Verunreinigungsgrad. In den Textur- und Damage-Ätz-Lösungen erfahren die Wafer einen relativ hohen Materialabtrag, was zu einer hohen Anreicherung von Verunreinigungen abhängig vom Wafermaterial in der Lösung führt. In den Reinigungslösungen hingegen ist der Materialabtrag relativ gering. Jedoch können sich auf der Oberfläche noch Reste von vorangegangenen Prozessen befinden [Schmidt 1981; Meissner 2012]. Die Analytikmethode sollte daher metallische Verunreinigungen in den Lösungen im unteren ppb-Bereich störungsfrei nachweisen können. Zu berücksichtigen sind dabei nicht nur die unterschiedlichen Lösungen, sondern ebenfalls die Reaktionsprodukte (H_2SiF_6) in den Lösungen, die die Messsignale ebenfalls stören können.

Für die quantitative chemische Analyse zur Bestimmung der Konzentrationen von Metallen können verschiedene Analytikmethoden eingesetzt werden. Weit verbreitet sind die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv eingekoppelten Plasma (ICP OES) [Beebe 2010], die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), die Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (XRF) [Pianetta 2000] oder die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) [Marguí 2005; Bock 2008]. Die Methoden unterscheiden sich stark in ihrem Einsatzbereich, in den Anschaffungs- und laufenden Kosten sowie in ihrer Nachweisstärke. XRF und EDS eignen sich für die Analyse fester Proben. Bei der Bestimmung von Lösungen mit unterschiedlichen Matrixhintergründen sind sie jedoch ungeeignet. Für die Analyse von flüssigen Proben bewähren sich die ICP OES und die AAS, wobei die Nachweisgrenzen der AAS noch etwas besser sind [Bentlin 2007; Rodrigues 2007].

Aufgrund des kleinen Probevolumens, das für die Messung mit der AAS benötigt wird, und der sehr guten Nachweisgrenze können Proben aus der Oberflächenanalytik vermessen

werden. Für die Analyse von metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche müssen die Verunreinigungen von der Oberfläche in eine flüssige Phase überführt werden. Aus der Literatur sind einige Möglichkeiten hierfür bekannt, wie etwa die Vapor Phase Deposition (VPD) oder das Droplet Etching (DE) [Shabani 1996; Hellin 2005].

3.2. Optische Emissionsspektroskopie

3.2.1. Theorie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) wird für quantitative und qualitative Analysen von flüssigen, gasförmigen und festen Stoffen eingesetzt. In dieser Arbeit wurde dazu ein Spektroskop mit induktiv eingekoppelter Plasmaanregung (engl. inductively coupled plasma - ICP) der Firma Varian (720-ES, horizontaler Fackel) verwendet.

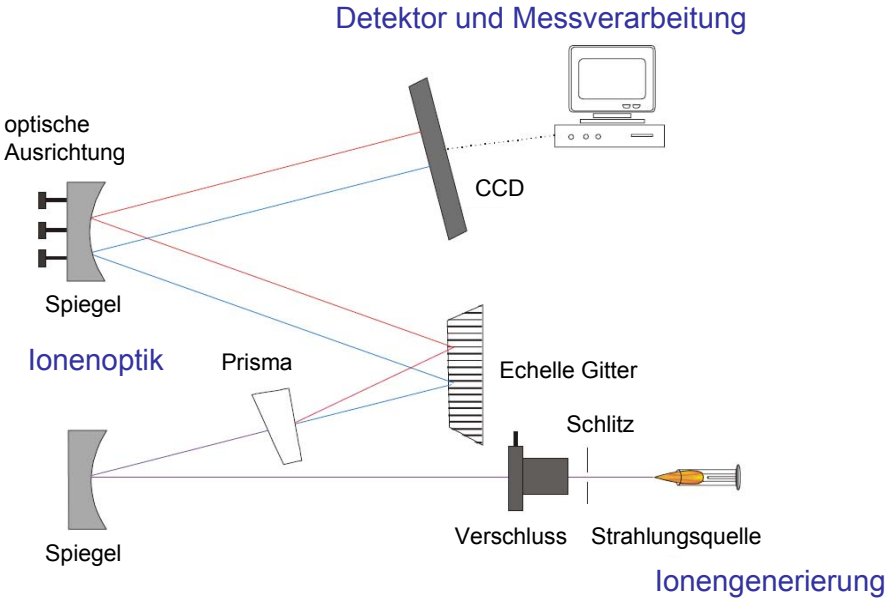


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer ICP OES modifiziert aus [Bayer 2010]

Es wird ein ionisiertes Gas (Plasma) durch Induktion erzeugt. Die zu analysierende Substanz wird in das heiße Gas eingebracht, in dem - unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Probe - die Atome und Ionen zur Emission angeregt werden. Der Spektralbereich liegt hauptsächlich im ultravioletten und sichtbaren Bereich. Zwischen Intensität und Konzentration besteht ein linearer Zusammenhang, der von einigen Parametern abhängig ist. Abbildung 3-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Spektroskops.

Wichtige Bauteile der ICP OES [Nölte 2002]

- *Probeneinführung:* Die flüssigen Proben werden über eine peristaltische Pumpe in die Zerstäuberkammer transportiert. In der Zerstäuberkammer bildet sich ein gleichförmiges,

feines Aerosol. Schwankende Raumtemperaturen werden über eine Temperierung der Zerstäuberkammer mit einem Peltierelement ausgeglichen, dadurch wird ein Signaldrift vermieden. Weitere positive Einflüsse der Temperierung auf das Messsignal sind die Reduzierung der Lösungsmittelbeladung des Aerosols und die Unterstützung bei der Matrixzerlegung.

- *Ionengenerierung in der ICP:* Das Aerosol wird in das heiße Plasma geleitet. Die Tropfen werden getrocknet, verascht, atomisiert und ionisiert. Das Hochtemperaturplasma wird durch die Kollision von freien Elektronen und den Argonatomen in einem elektromagnetischen Feld erzeugt.
- *Ionenoptik*: Die aus der Probe emittierte Strahlung wird mit Hilfe von Beugungsgittern spektral zerlegt. Mit dem Echelle-Aufbau wird eine sehr gute Auflösung durch ein mechanisch geritztes Gitter erreicht. (96 % Abdeckung des analytischen Spektrums bei einer Messung)
- *Detektor und Messverarbeitung:* Im Photomultiplier werden die Photonen aufgrund des photoelektrischen Effekts an einer Photokathode in Elektronen umgewandelt. Die Beschleunigungsspannung bestimmt die Anzahl der erzeugten Elektronen. Die Detektion der freigesetzten Elektronen basiert auf einem Halbleiterdetektor, dem Charge Coupled Device (CCD).

Relevante Parameter der Methodenentwicklung

In der Methodenentwicklung werden Messparameter festgelegt bzw. optimiert, um ein gut auswertbares Signal zu erhalten. Die wichtigsten Parameter sind:

- *Analyselinien:* Die verwendeten Wellenlängen werden vom Anwender festgelegt. Sie sind abhängig von den Kenndaten des Spektroskops, der optischen Auftrennung zwischen benachbarten Linien und dem nutzbaren Wellenlängenbereich.
- *Anregungsbedingungen:* Die Anregungsbedingungen im Plasma haben einen großen Einfluss auf die Intensität einer Linie. Sie werden optimiert, um die spektralen Störungen zu minimieren.
- *Messzeiten, Wiederholungen:* Mit dem optimalen Einstellen der Mess- und Spülzeiten wird Verschleppung vermieden und das Signal in ein Gleichgewicht eingestellt. Die Mehrfachmessung ist sinnvoll, um statistische Informationen zu erhalten.

- *Festlegen der Auswertetechnik:* In der Methode wird festgelegt, wie das Maximum der Messkurve erfasst werden soll. Des Weiteren kann durch die Lösungsmatrix der Untergrund verschoben werden, was wiederum einer Korrektur benötigt.
- *Ermitteln und Berücksichtigen nicht-spektraler Störungen:* Nicht-spektrale Störungen sind z.B. bei unterschiedlich viskosen Lösungen zu beobachten. Die Probenvorbereitung, die Zusammensetzung der Bezugslösung oder die Verwendung eines internen Standards können die nicht-spektralen Störungen korrigieren bzw. kompensieren.

3.2.2. Untersuchungen zu den Einflüssen auf die Messsignale

Die wichtigste Bedingung für eine robuste Messung ist die Stabilität des Equipments. Mit der Stabilität des Equipments ist gemeint, dass die verwendeten Messmethoden an den Analytikgeräten bei der Untersuchung gleicher Proben unter gleichbleibenden Bedingungen vergleichbare Ergebnisse liefern.

Tabelle 3-1: Von Varian eingestellte Parameter an der ICP OES für robuste und stabile Messungen

Relevante Parameter:	**Eingestellte Parameter im verwendeten System:**
Hochfrequenzenergie	1,3 kW
Zerstäubergasgeschwindigkeit	0,65 l/min
Plasmagasgeschwindigkeit	16,5 l/min
Hilfsgasgeschwindigkeit	1,5 l/min
Probenkapazität	180 (a 10 ml)
Spülzeit	20 s

In Tabelle 3-1 sind die Parameter aufgelistet, die vom Hersteller für eine robuste und stabile Messung voreingestellt sind. Variationen an diesen Parametern können die Sensitivität der Messung verbessern, jedoch gleichzeitig die Analyse anfälliger für Matrixeffekte werden lassen oder die Lebenszeit des Messsystems verkürzen.

Variation der Anregungsbedingungen des Plasmas

In den folgenden Untersuchungen wird der Einfluss der Plasmaleistung und des Zerstäuberflusses auf die Intensität des Messsignals am Beispiel der Analyse von Nickel gezeigt. Dafür wurde eine 100 µg/l Nickellösung aus einer zertifizierten ICP VII

Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) vorbereitet. Während der Variation der Plasmaleistung und des Zerstäuberflusses wurden die anderen Parameter in der Grundeinstellung belassen.

Zunächst wird der Einfluss der Plasmaleistung auf die Signalintensität dargestellt. Die Plasmaleistung wurde von 1,1 bis 1,5 kW variiert. Mit höherer Plasmaleistung steigt auch die Signalhöhe (Abbildung 3-2). Die Lebensdauer bzw. Nutzungsdauer der Fackel jedoch verkürzt sich. Durch die höhere eingeführte Energie liegt eine höhere Temperatur in der Fackel vor, die zu einem schnelleren Glasbruch führen kann. Des Weiteren fällt das Signal bei der Wellenlänge 216,555 nm für Nickel bei einer Leistung von 1,4 kW ab. Daher wird die eingestellte Leistung von 1,3 kW in den Methoden beibehalten.

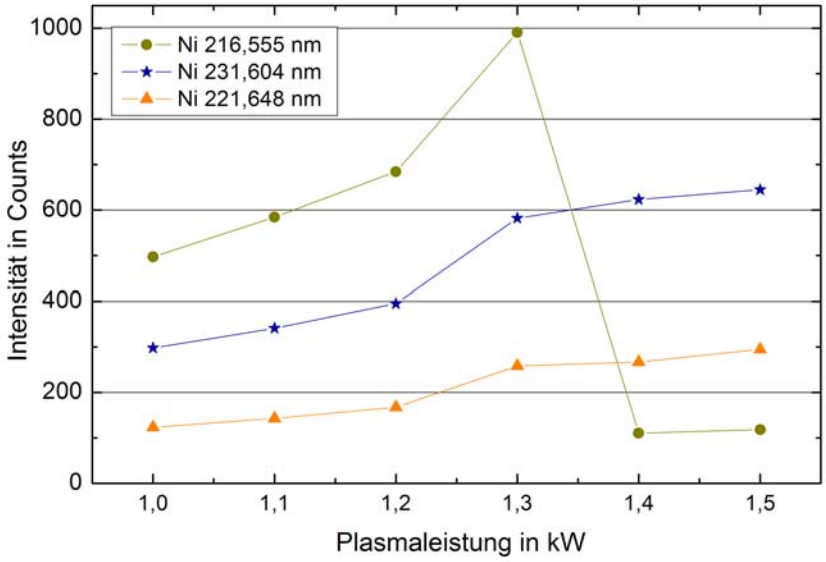


Abbildung 3-2: Die Abhängigkeit der Signalhöhe ist bezogen auf die Plasmaleistung dargestellt. Für die Messung wurde eine 100 µg/l Nickellösung verwendet, die aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) hergestellt wurde. Die weiteren Parameter wurden in der Grundeinstellung gelassen.

Im diesem Teil wird der Einfluss der Geschwindigkeit des Zerstäuberflusses auf die Signalintensität dargestellt. Dazu wurde die Geschwindigkeit des Zerstäuberflusses von 0,4 bis 0,8 l/min variiert. Erhöht man die Geschwindigkeit des Zerstäuberflusses, so wird mehr Probenvolumen in das Plasma eingeführt. Aufgrund der größeren Zufuhr der Probenmenge erhöht sich zunächst das zu erhaltene Messsignal (Abbildung 3-3). Nach Erreichen eines Maximums für Nickel bei 0,6 l/min nimmt die Signalintensität für alle beobachteten Wellenlängen wieder ab. Wird zuviel Probenmenge in die Fackel eingeleitet, kann die Probe nicht komplett getrocknet, verascht und ionisiert werden. Infolge dessen nimmt das Signal bei

zu hohem Zerstäuberfluss wieder ab. Für das Nickelsignal bei der Wellenlänge 221,648 nm steigt die Intensität ab 0,9 l/min wieder an, was auf das Ungleichgewicht der Parametereinstellungen, Zerstäuberflussgeschwindigkeit und Plasmaleistung, zurückzuführen ist. Die Geschwindigkeit des Zerstäuberflusses wird auf 0,6 l/min eingestellt.

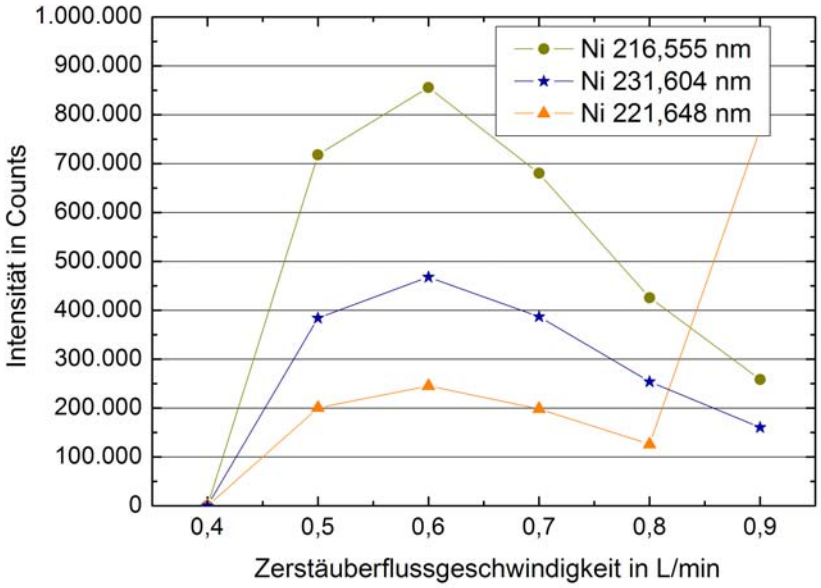


Abbildung 3-3: Die Signalhöhe ist von der Geschwindigkeit des Zerstäubergases abhängig. Für die Messung wurde eine 100 µg/l Nickellösung verwendet, die aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) hergestellt wurde. Die weiteren Parameter wurden in der Grundeinstellung gelassen.

Wellenlängenauswahl

Für die Auswahl der Wellenlängen ist es wichtig, viele Informationen der zu analysierenden Probe vorab zu bekommen. Spektrale Störungen sind die Hauptursache für Fehlmessungen in der ICP OES. Es ist sinnvoll, mehrere Linien pro Element auszuwerten und auf ihre Eignung zu prüfen. Der zu erwartende Arbeitsbereich hängt ebenfalls von der Wahl der Wellenlängen ab. Die Wellenlängen werden nach verschiedenen Kriterien gekennzeichnet:

- dem Untergrundäquivalenzgehalt (engl. background equivalent concentration BEC): Die BEC gibt die Konzentration an, die notwendig ist ein Analytiksignal mit gleicher Intensität wie das Untergrundsignal zu erzeugen.
- dem Signal/Untergrund-Verhältnis und
- der Intensität.

Es müssen die Wellenlängen ausgewählt werden, die eine eindeutige Messkurve aufzeigen. Am Beispiel von Calcium wird die Auswahl der vertrauenswürdigen Wellenlänge erläutert.

Es wurde eine 50 µg/l Calciumlösung aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Einige Wellenlängen zeigen Abweichungen von der Gauss`schen Peakform, z.B Calcium bei der Wellenlänge 393,366 nm (Abbildung 3-4, links). Hier sind zwei Messsignale überlagert, was bei der Auswertung der Messergebnisse zu Problemen führen kann und somit das Messergebnis verfälschen kann. Idealerweise erhält man einen eindeutigen Peak, wie bei der Wellenlänge von Calcium bei 396,847 nm (Abbildung 3-4, rechts).

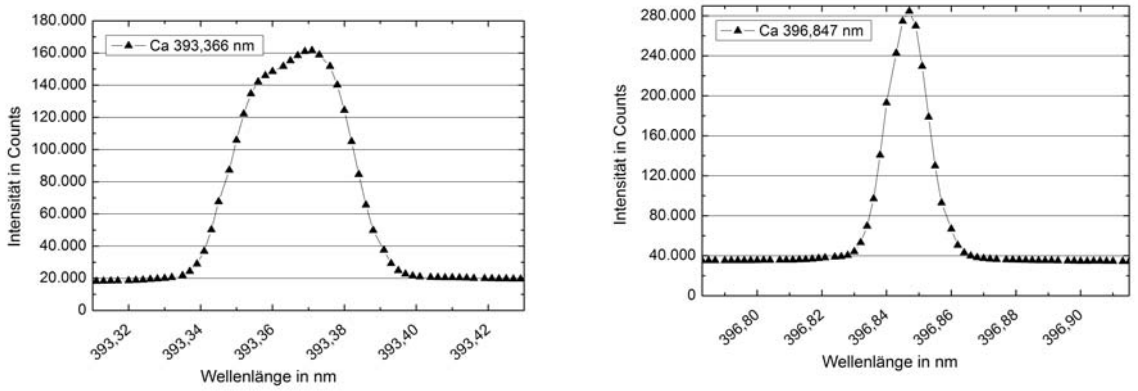


Abbildung 3-4: ICP OES Messung von einem 50 µg/l Calciumlösung hergestellt aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) bei zwei verschiedenen Wellenlängen (links 393,366 nm; rechts 396,847 nm)

Neben der Überlagerung ist das Signal/Untergrundverhältnis ein wichtiger Punkt bei der Wellenlängenauswahl. Ist das Signal/Untergrundverhältnis nicht ausreichend groß, kann der Untergrund störend auf das Messsignal wirken. Des Weiteren ist eine Verbesserung der Nachweisgrenze möglich. Im folgenden Beispiel wurde eine 50 µg/l Kupferlösung aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) vermessen. In Abbildung 3-5 ist das Messsignal von Kupfer bei einer Konzentration von 50 µg/l bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen dargestellt. Das Signal von Kupfer bei der Wellenlänge 213,598 nm hat ein kleineres Signal/Untergrundverhältnis als bei der Wellenlänge 327,395 nm. Bei der Auswertung der Peakflächen kann es durch das Rauschen des Untergrundes zur Verschiebung der Abmessungen kommen; und somit kann das Messergebnis verfälscht werden.

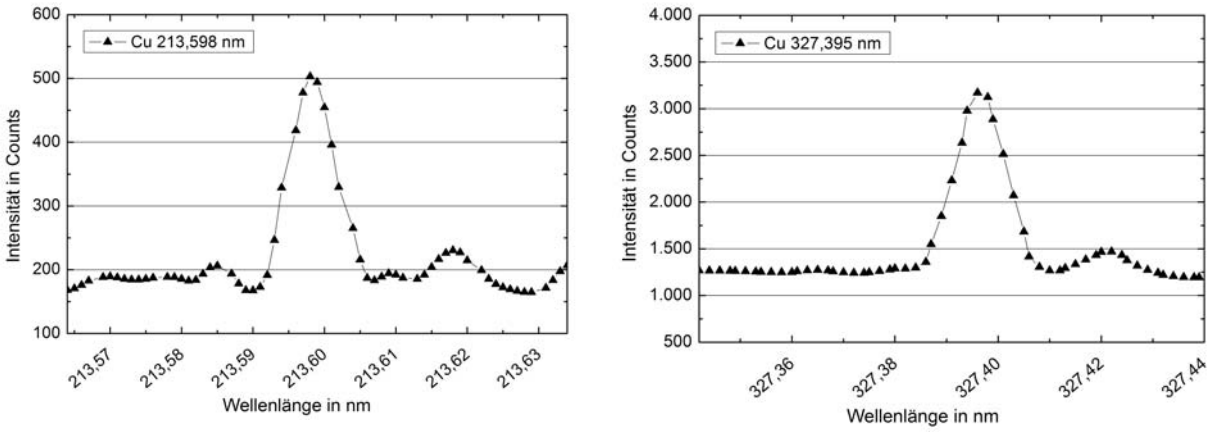


Abbildung 3-5: Messsignal der ICP OES von einer 50 µg/l Kupferlösung aus einer zertifizierten ICP VII Standardlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) bei den Wellenlängen 213,598 nm (links) und 327,395 nm (rechts)

In den nasschemischen Lösungen sind die Verunreinigungen meist nur im ppb-Bereich zu erwarten. Für die Analyse werden daher die Wellenlängen ausgewählt, mit denen im ppb-Bereich eindeutige Messsignale erhalten werden.

Tabelle 3-2: Ausgewählte störungsfreie Wellenlängen einiger Elemente für die Analyse der nasschemischen Lösungen.

Element	**Wellenlänge in nm**
Aluminium	167,019
Bor	249,772
Kalzium	396,847
Eisen	238,201
Kupfer	324,754
Nickel	216,555
Chrom	205,560
Zink	213,857

Einsatz verschiedener Einsprühvorrichtungen

Die nasschemischen Lösungen unterscheiden sich je nach Einsatz in der Zellherstellung. Für das Einbringen der verschiedenen Lösungen in das Plasma müssen die Einsprühvorrichtungen

an der ICP OES angepasst werden, damit durch Abätzung oder Ablagerung die Messungen nicht fehlerhaft werden. In dieser Arbeit werden verschiedene Aufbauten bei den Messungen abhängig von den gemessenen Lösungen verwendet. Für die alkalischen Ätzlösungen wird eine spezielle Fackel verwendet, um hohe Alkalikonzentrationen messen zu können. Diese Fackel hat ein kürzeres Außenrohr, so dass die Glasfackel nicht so stark von den Alkali-Ionen während der Ionisierung angegriffen wird. Für flusssäurehaltige Lösungen wird eine Sturman Master-Sprühkammer aus Ertalyt und eine spezielle HF-Fackel mit Injektorrohr aus Aluminiumoxid verwendet. Ein Glaszerstäuber und eine Glasfackel würden in kürzester Zeit von der Flusssäure zersetzt werden.

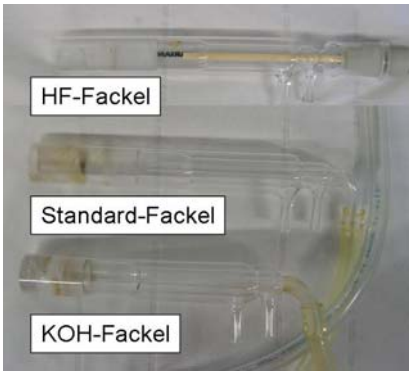


Abbildung 3-6: Je nach Messlösung werden verschiedene Aufbauten verwendet. Im linken Bild ist der Aufbau mit einem Zyklon-Glaszerstäuber zu sehen. Werden Lösungen mit hohem Salzgehalt gemessen, wird eine Fackel mit kürzerem Außenrohr (KOH-Fackel) verwendet. Die Sturman Master-Sprühkammer und die HF-Fackel kommen bei flusssäurehaltigen Lösungen zum Einsatz.

Einfluss der Lösungen und des Reaktionsproduktes auf das Messsignal

Im Folgenden werden die Einflüsse der verwendeten Lösungen auf die Messsignale untersucht. Dafür werden die in Tabelle 3-1 eingeführten Systemparameter und die in Tabelle 3-2 ausgewählten Wellenlängen verwendet. Die Einflüsse der Ätzlösungen (HF/HNO_3 und

KOH), der Reinigungslösungen (SC1, SC2, HF) sowie des Reaktionsproduktes (Si) auf das Messsignal werden untersucht.

Dafür müssen den Lösungen verschiedene Metalle aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) zugegeben werden. Die Lösungen haben folgende Konzentrationen in g/l in den Untersuchungen: KOH 20, HF/HNO_3 120/350, $SC1(NH_4OH/H_2O_2)$ 100/10, SC2 (HCl/H_2O_2) 80/10.

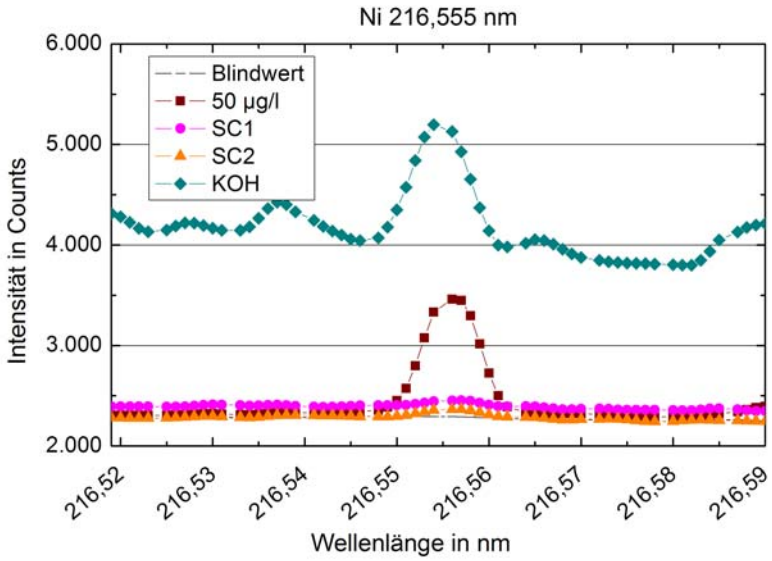


Abbildung 3-7: Messsignal von Nickel bei einer Wellenlänge von 216,555 nm in verschiedenen nasschemischen Lösungen. Der Einfluss von KOH auf das Messsignal ist deutlich zu erkennen. Blindwert - DI-Wasser, 50 µg/l Nickellösung verdünnt aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement), SC1 - knapp 2 µg/l Ni in NH_4OH/H_2O_2-Lösung, SC2 - knapp 2 µg/l Ni in HCl/H_2O_2-Lösung, KOH - 50 µg/l Ni in alkalischer Texturlösung (KOH/Additiv)

Die in Abbildung 3-7 dargestellten Messergebnisse wurden mit der Zyklon-Glaszerstäuberkammer gemessen. Der Einfluss von KOH auf das Messsignal von Nickel ist eindeutig. Es kommt zu einer Verschiebung des Untergrundes durch die hohe Kaliumkonzentration in der Lösung. Die KOH-Lösungen müssen im Verhältnis 1:10 verdünnt werden, um ein gut verwertbares Signal zu erhalten. Die Fläche unter dem Peak, die für die Auswertung herangezogen wird, ist für die Probe mit KOH-Hintergrund gleich der Fläche der 50 µg/l Nickellösung. Für KOH-haltige Lösungen wird die Standardaddition als Messverfahren verwendet. Das Additionsverfahren wird bei unbekannter Probenzusammensetzung verwendet, bei deren Messung mit Störungen gerechnet werden kann. Der Probenlösung wird der Referenzanalyt in adäquaten Mengen zugesetzt. Auf diese Weise erfolgt ein Angleichen der Referenzlösung an die Messlösung. Die ermittelte Steigung der Bezugsfunktion ist spezifisch für den gesuchten Analyt (Abbildung 3-8). Der Vorteil des

Additionsverfahrens liegt darin, dass jede Analyseprobe individuell kalibriert werden kann, so dass Störungen aus der Messlösung beseitigt werden können [Welz 2007].

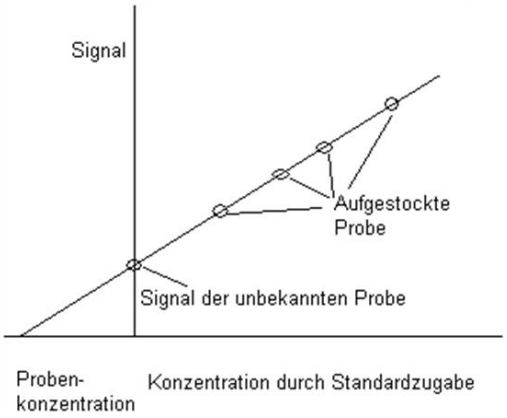


Abbildung 3-8: Graphische Auswertung nach dem Additionsverfahren [Welz 2007]

Die Reinigungslösungen zeigen keinen Einfluss auf das Messsignal. Diese Lösungen können mit dem Standard-Kalibrierverfahren vermessen werden. Das Standard-Kalibrierverfahren ist die einfachste und schnellste Kalibriermethode, bei der mehrere voneinander unabhängige Standards hergestellt werden. Durch Intrapolieren wird die Konzentration des Analyten ermittelt, wie in Abbildung 3-9 dargestellt. Es sollten mindestens drei Bezugslösungen hergestellt werden und die zu erwartenden Messpunkte sollten innerhalb der Kalibrierung liegen.

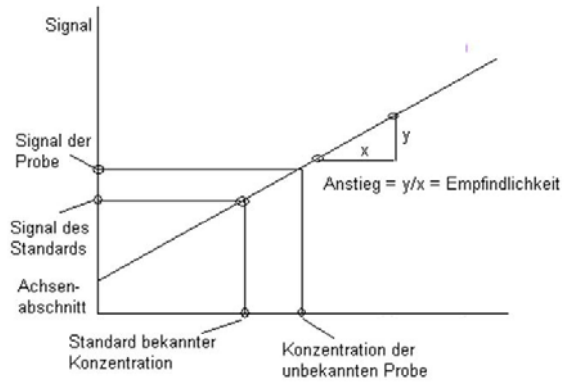


Abbildung 3-9: Graphische Auswertung nach dem Kalibrierverfahren mit externen Standards [Welz 2007]

Silizium reichert sich in den Texturlösungen aufgrund des hohen Materialabtrages beim Texturieren der Oberfläche an. In der sauren Texturlösung ist das Reaktionsprodukt Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6). In Abbildung 3-10 ist der Einfluss der Säuren HF/HNO_3 und des Reaktionsproduktes H_2SiF_6 auf das Messsignal von Nickel dargestellt. Eindeutig ist der

Einfluss von H_2SiF_6 zu erkennen. Durch Verdünnung der Messlösung oder wiederum durch Kalibrierung über das Standardadditionsverfahren kann der Untergrund angeglichen werden.

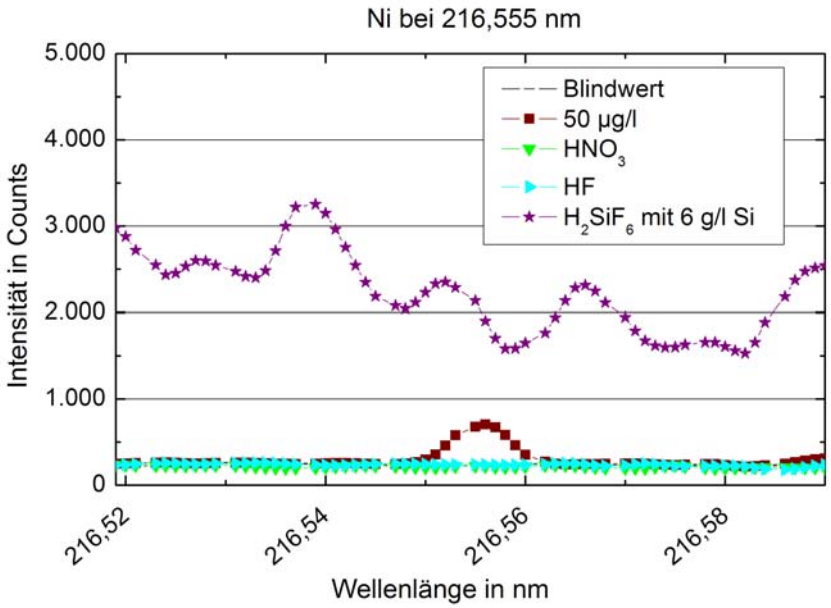


Abbildung 3-10: Messsignal von Nickel bei einer Wellenlänge von 216,555 nm. Die Komponenten der sauren Texturlösung HF und HNO_3 zeigen keinen Einfluss auf das Messsignal. Das Reaktionsprodukt H_2SiF_6, das bei der sauren Textur von Silizium entsteht, verändert dagegen das Messsignal von Nickel bei der Wellenlänge von 216,555 nm.

Messzeit und Wiederholbarkeit

Die Mess- und Spülzeit der ICP OES ist standardmäßig auf knapp zwei Minuten eingestellt, wobei die Spülzeit bei 20 s liegt. Ob die eingestellte Mess- und Spülzeit für die zu vermessenden Lösungen reicht, wurde in folgendem Versuch geklärt. Eine hochkonzentrierte Mehrelementlösung aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck. 1 g/l Mehrelement) wird einfach vermessen. Anschließend werden zehn DI-Wasserproben vermessen. Dieser Versuch wird für saure Lösungen (HF/HNO_3) und für alkalische Lösungen (KOH) durchgeführt. Anhand des Elementes Bor, welches gern zur Verschleppung neigt, wird die Mess- und Spülzeit überprüft.

Es konnte keine Verschleppung festgestellt werden, weder im sauren noch im alkalischen Milieu. Die eingestellte Mess- und Spülzeit ist demzufolge ausreichend (Abbildung 3-11).

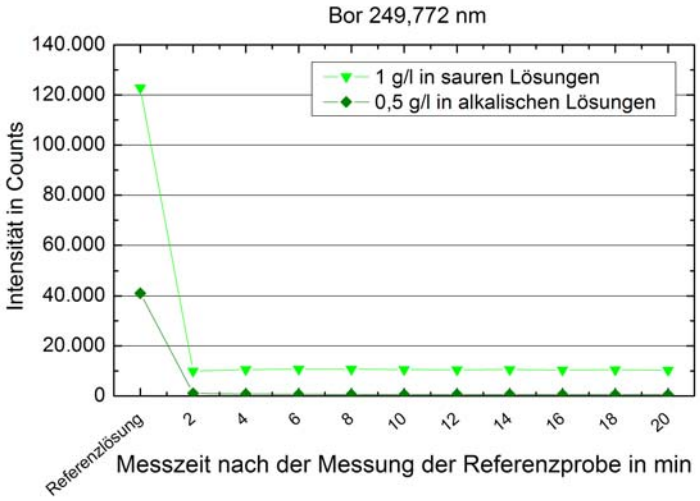


Abbildung 3-11: Untersuchung der Verschleppung im Messsystem in sauren und alkalischen Lösungen. Es wurde eine hochkonzentrierte Mehrelementlösung aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) in einer sauren und in einer alkalischen Texturlösung zugesetzt und vermessen. Anschließend wurden zehn DI-Wasserproben vermessen. Anhand von Bor (249,772 nm) wurde gezeigt, dass es in sauren und alkalischen Lösungen zu keiner Verschleppung im Messsystem kommt.

Anhand des folgenden Beispiels wird die Qualität des für die Analyse genutzten DI-Wassers aufgezeigt. In Abbildung 3-12 ist der erste Messwert am Tag, der gemessene Blindwert des DI-Wassers, bei verschiedenen Analysen während eines Jahres aufgetragen. Einige Elemente, z.B. Zink zeigen relativ große Intensitätsschwankungen auf.

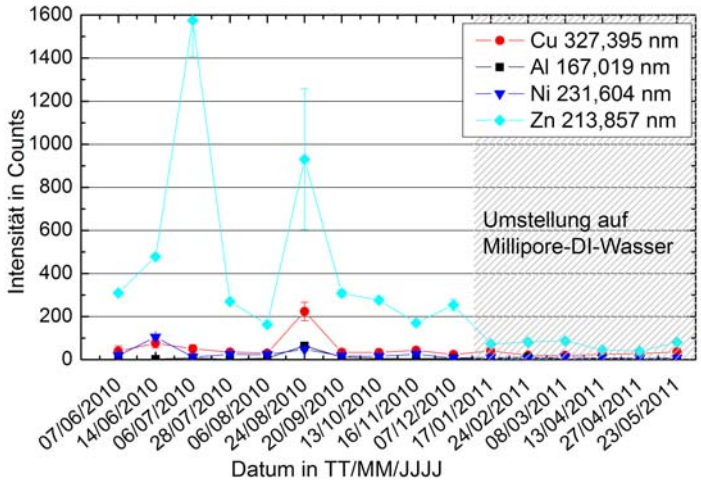


Abbildung 3-12: In der Graphik ist die Intensität von einer DI-Wasser-Probe (erster Messwert am Tag) bezogen auf einen Zeitraum von einem Jahr aufgetragen. Auffällig sind die hohen Intensitäten von Zink vom Juni 2010 bis Dezember 2011 in der Graphik. Nachdem die DI-Wasserentnahme für die Spurenanalytik umgestellt wurde, schwanken die Intensitäten weniger. Auf die Messergebnisse hat diese Schwankung nur insofern Einfluss, dass die Nachweisgrenze für einige Elemente schlechter war. Für Zink z. B. ist die Nachweisgrenze von ~30 µg/l auf ~15 µg/l gesenkt worden.

Nachdem die Standards ab Januar 2011 immer mit Wasser aus einer separaten Reinstwasser-Anlage (Millipore) hergestellt wurden, nehmen die Schwankungen stark ab. Auf die

Messergebnisse haben diese Schwankungen nicht so starke Auswirkungen, da sie über die automatische Untergrundkorrektur des Systems ausgeglichen werden.

Werden die Nachweisgrenzen einiger Elemente vor der Umstellung und nach der Umstellung miteinander verglichen, kann man eine eindeutige Verbesserung durch die Nutzung des DI-Wassers der Millipore-Anlage feststellen (Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Nachweisgrenzen einiger Elemente vor und nach der Umstellung des DI-Wassers

Element	**Wellenlänge in nm**	**Nachweisgrenze in µg/l**	
		vor Umstellung	**nach Umstellung**
Co	238,892	58	23
Cr	205,560	22	11
Cu	324,754	58	45
Fe	238,204	34	14
Zn	213,857	29	15

Die Nachweisgrenzen werden bei einer Mehrfachbestimmung der Referenzproben, die aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) hergestellt werden, folgendermaßen berechnet [Nölte 2002]:

$$NWG = RSD\,(\text{vom Blindwert}) \cdot BEC \cdot k \qquad 3\text{-}1$$

wobei k ein statistischer Faktor ist und meist k=3 gilt. Der BEC-Wert wird aus den Intensitäten des Untergrundsignals und des Nettosignals der Elemente berechnet [Nölte 2002]:

$$BEC = \frac{Intensität_{\text{Untergrundsignal}}}{Intensität_{\text{Nettosignal}}} \cdot c_{\text{Analyt}} \qquad 3\text{-}2$$

3.2.3. Zusammenfassung

Aus den Erkenntnissen der durchgeführten Versuche lässt sich zusammenfassen, dass die ICP OES für die Spurenanalytik der nasschemischen Lösungen in der Siliziumsolarzellen-herstellung sehr gut geeignet ist.

Tabelle 3-4: Tabellarische Zusammenstellung der BEC- und NWG-Konzentrationen für ausgewählte Wellenlängen einiger untersuchter Elemente.

Element	**Wellenlänge in nm**	**Standard-Addition für KOH-haltige Lösung**		**Standard-Messung**	
		BEC	NWG in µg/l	BEC	NWG in µg/l
Aluminium	167,019	0,331	**15**	0,322	**17**
Bor	249,772	3,962	**80**	5,322	**53**
Kalzium	396,847	1,266	**15**	0,915	**17**
Eisen	238,201	0,049	**2**	0,411	**14**
Kupfer	324,754	5,092	**25**	3,399	**45**
Nickel	216,555	1,920	**70**	1,125	**42**
Chrom	205,560	0,389	**57**	0,355	**12**
Zink	213,857	0,766	**4**	0,708	**15**

Mit geringem Aufwand, durch den Umbau der Probenzuführung, können die verschiedenen Lösungen analysiert werden. Für die Lösungen mit einer Matrix aus KOH wird eine Kalibrierung über das Additionsverfahren angewendet, um den Hintergrund der Kalibrierung an die Proben anzupassen. Für die anderen Lösungen wird eine Kalibrierung mit externen Standards verwendet. Die Nachweisgrenzen werden über Mehrfachmessung der Referenz-lösungen bestimmt. Die metallischen Verunreinigungen in den Lösungen können bis zu sehr niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden (Tabelle 3-4). Die Messzeit aller ausgewählten Elemente für eine Probe liegt bei ~ 2 min, wobei ein Probenvolumen von knapp 8 ml notwendig ist.

3.3. Atomabsorptionsspektrometrie

3.3.1. Theorie

Schon im 18. Jahrhundert wurden Absorptionsvorgänge von z.B. Wollaston, Fraunhofer oder Brewster beobachtet und bestimmt [Nölte 2002; Rosenberg 2005]. Kirchhoff formulierte den Zusammenhang von Emission und Absorption als allgemein gültiges Gesetz: Jede Materie kann auf der Wellenlänge Strahlen absorbieren, auf der sie auch selbst Strahlung emittiert [Pflüger 1907]. Weiterhin beschrieb er das Prinzip der Atomabsorption schon 1860 und baute in den folgenden Jahren die theoretischen Grundlagen dafür aus. Erst 1952 veröffentlichten unabhängig voneinander Walsh und Alkemade/Milatz Studien, in denen die AAS als Analyseverfahren genutzt wird [Alkemade 1955], [Walsh 1991]. Die AAS besitzt aufgrund ihrer hohen Selektivität und Spezifität (Einsatz elementspezifischer Strahler) weniger spektrale Störungen als die Emissionsspektroskopie (OES). Trotzdem kann es zu Effekten kommen, die die Strahlung im Atomisator schwächen. Die Untergrundabsorption wird durch Absorption von Strahlung gasförmiger Moleküle oder durch Streuung von Strahlung an Partikeln erzeugt. Sie kann unter Ausnutzung des Zeeman-Effekts korrigiert werden. Die Vorteile der AAS liegen im Vergleich zur ICP OES im deutlich besseren Preis-Leistungs-Verhältnis pro Element (Anschaffungskosten, Verbrauchsmaterialien) und der einfacheren Bedienbarkeit. Für diese Studie wird eine Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie mit Zeeman-Untergrundkorrektur von Varian (SAA 240 Z) verwendet. Der Zeeman-Effekt beruht auf der Aufspaltung der Spektrallinien in *p*- und *s*- Komponenten. Mit dem angelegten Zeeman-Magnetfeld können keine Moleküle oder Teilchen aufgespalten werden. Die Messung des Untergrundes liegt exakt auf der Analyselinie, wodurch das Untergrundsignal kleiner ist und auch bei höherer Salzfracht noch störungsarm gemessen werden kann [Welz 2007].

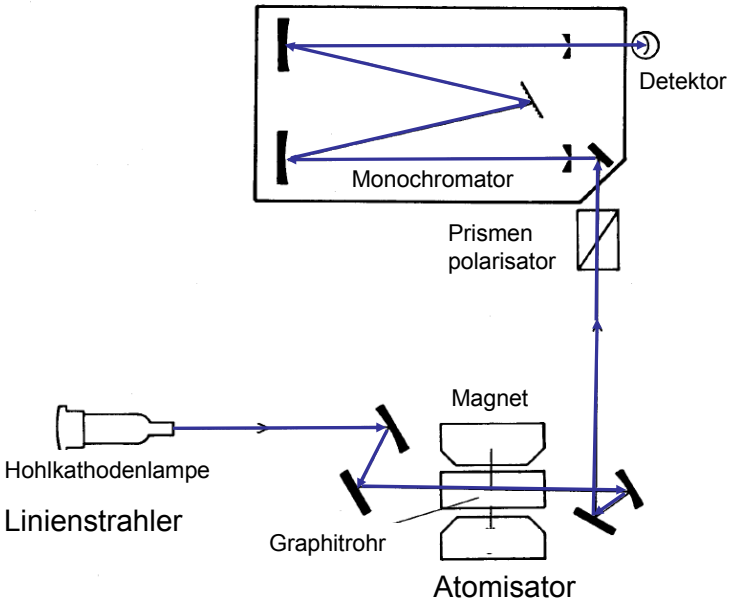


Abbildung 3-13: Schematischer Aufbau einer AAS [Welz 2007].

Bauteile einer Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie:

- *Linienstrahler:* Die Hohlkathodenlampen sind elementspezifisch und senden eine spezifische Strahlung an den Atomisator.
- *Atomisator:* Im Atomisator wird die Probe getrocknet, verascht und atomisiert.
- *Monochromator:* Die Analyselinien werden im Monochromator von den anderen Emissionslinien aus der Strahlungsquelle und von der breitbandigen Eigenstrahlung des Atomisators abgetrennt.
- *Detektor:* Strahlungsmessung erfolgt nach dem photoelektrischen Prinzip und die Elektronen werden mit einem CCD-Halbleiterbauteil detektiert.

Relevante Parameter der Methodenentwicklung

- Überprüfung möglicher Störungen durch Begleitsubstanzen in der Lösung, die bei der Bestimmung des Analyten stören könnten. Dabei werden spektrale und nichtspektrale Störungen unterschieden:
    - Spektrale Störungen können hervorgerufen werden durch Überlappung von Absorptionslinien durch Analytlinien von Begleitsubstanzen, gasförmige

Moleküle oder durch Strahlungsstreuung von Partikeln im Absorptionsvolumen.

- ➢ Nichtspektrale Störungen sind z.B. Memory-Effekte, d.h. Störungen, die durch Rückstände einer früheren Probe verursacht werden.

- Feststellen der Nachweisgrenzen
- Vergleich mit anderen Methoden

3.3.2. Untersuchungen zu den Einflüssen auf die Messsignale

Einfluss der Lösungen auf das Messsignal

Wie in Abschnitt 3.2.2 wurden nun die Einflüsse der verschiedenen Lösungen auf das Messsignal untersucht. Dafür wurden den verschiedenen Lösungen Metalle aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) zugegeben. Die Konzentrationen der Metalle lagen zwischen 5 und 100 µg/l in der Lösung. Die Einflüsse der Lösungen auf folgende Messsignale wurden untersucht: Al, Cr, Cu, Fe und Ni. Die Konzentrationen der Lösungen SC1, SC2 und HF/HNO_3 entsprechen den Konzentrationen wie in Abschnitt 3.2.2.

In der Untersuchung wurde für die Reinigungslösungen (SC1, SC2) und die Lösungen aus HF/HNO_3 kein Einfluss der Lösungsmatrix auf das Messsignal bestimmt. Die Peakform des Signals entspricht der Gauss´schen Form und der Untergrund ist bei allen Lösungen gleich (z.B. Kupfer in Abbildung 3-14). Die Lösungen (SC1, SC2, HF/HNO_3) können an der AAS alle über die Standard-Kalibriermethode vermessen werden.

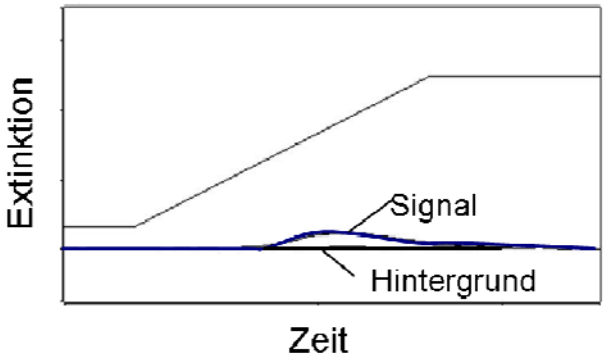


Abbildung 3-14: Der Einfluss der Reinigungslösungen und Ätzlösungen auf das Signal von Kupfer ist dargestellt. Es wurde eine Konzentration von 5 µg/l Cu aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) in SC1, SC2 und einer HF/HNO_3-haltigen Lösung zugesetzt. Die Konzentrationen der Lösungen entsprechen denen aus Abschnitt 3.2.2. Die Signale wurden in der Graphik übereinandergelegt. Es ist keine Störung durch die Matrix der Lösung zu erkennen. Die eckige Linie entspricht dem Temperaturprofil, das während der Atomisation gefahren wird.

In diesem Teil wird der Einfluss der KOH-Konzentration auf das Messsignal von Kupfer dargestellt. Die KOH-Konzentration wurde zwischen 50 und 5 % (w/w) variiert. Die Kupferkonzentration in der Lösung lag bei 20 µg/l. Bei hohen Konzentrationen wird das Messsignal von Kupfer durch die Alkali-Ionen gestört. Bei einer Konzentration von 5 % (w/w) KOH erhält man ein eindeutiges und ungestörtes Kupfersignal. Für eine ungestörte Messung müssen folglich die KOH-Proben auf eine Konzentration von 5 % (w/w) verdünnt werden, so dass die Kalibrierung mit externen Standards durchgeführt werden kann.

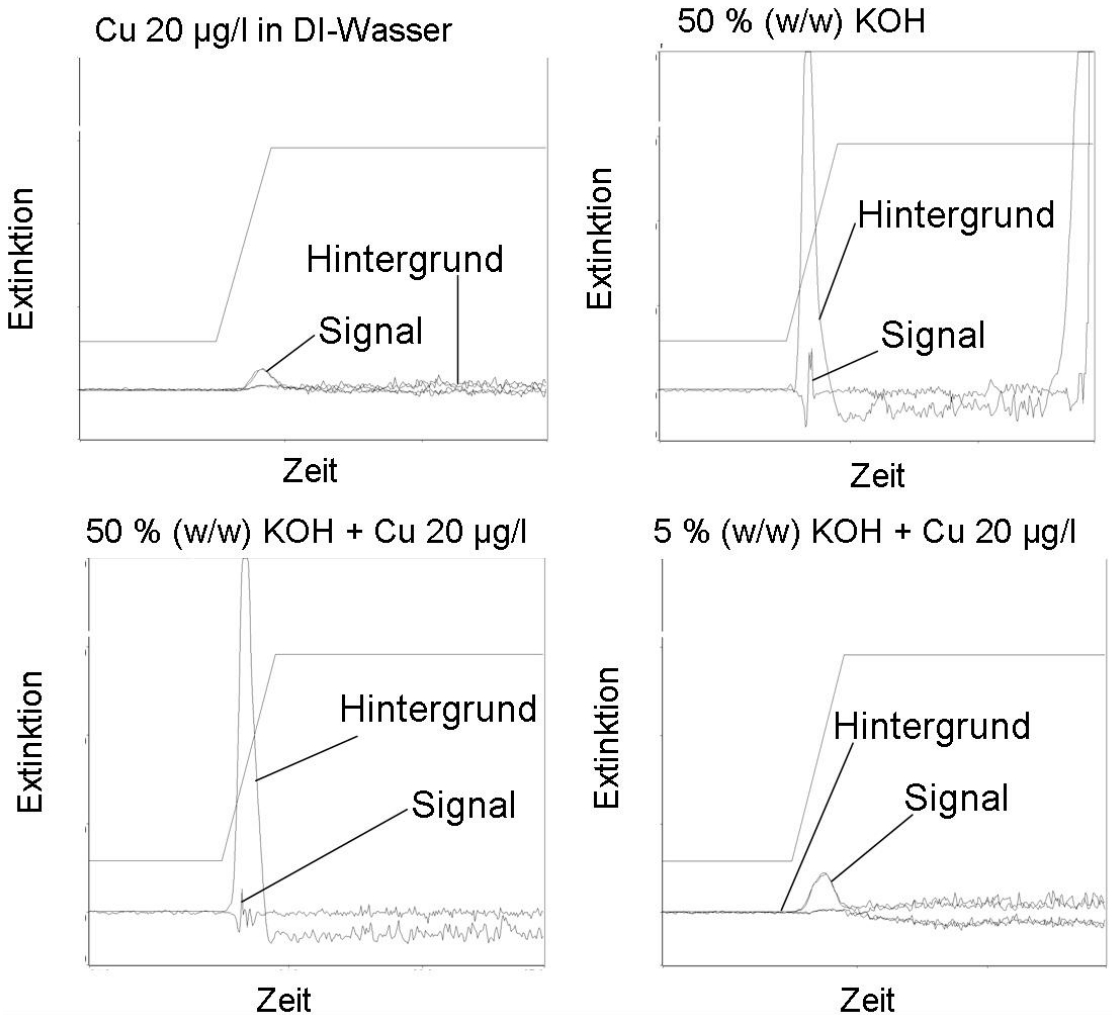


Abbildung 3-15: Einfluss der KOH-Konzentration auf das Messsignal von Kupfer. Ein Lösung mit 20 µg/l Cu hergestellt aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) wird in DI-Wasser, in 50 % und in 5 % (w/w) KOH-Lösung vermessen. Bei sehr hohen KOH-Konzentrationen stören die Alkali-Ionen das Messsignal von Cu. Die eckigen Linien in den Abbildungen entsprechen dem Temperaturprofil, das während der Atomisation gefahren wird.

Einfluss von Silizium auf das Messsignal

Neben den Einflüssen der Komponenten können auch die Reaktionsprodukte einen Einfluss auf das Messsignal haben (siehe Abschnitt 3.2.2). Dafür wurde ein Gramm Silizium in HF/HNO_3 aufgeschlossen. Die Konzentrationen beim Aufschluss sind in g/l angegeben: HF 410 und HNO_3 290. Nach dem kompletten Aufschluss sind knapp 50 g/l Si in der Lösung enthalten. Die Aufschlusslösung wurde 1:10 verdünnt an der AAS vermessen. In Abbildung 3-16 sind die Messsignale von Fe einer Referenzlösung mit knapp 39 µg/l Fe und der Aufschlusslösung übereinandergelegt dargestellt. Es konnte keine Störung des Messsignals festgestellt werden. Silizium hat demzufolge keinen Einfluss auf das Signal von Fe. Auch für die anderen Metalle konnte keine Störung des Messsignals durch die Siliziummatrix in der Lösung bestimmt werden.

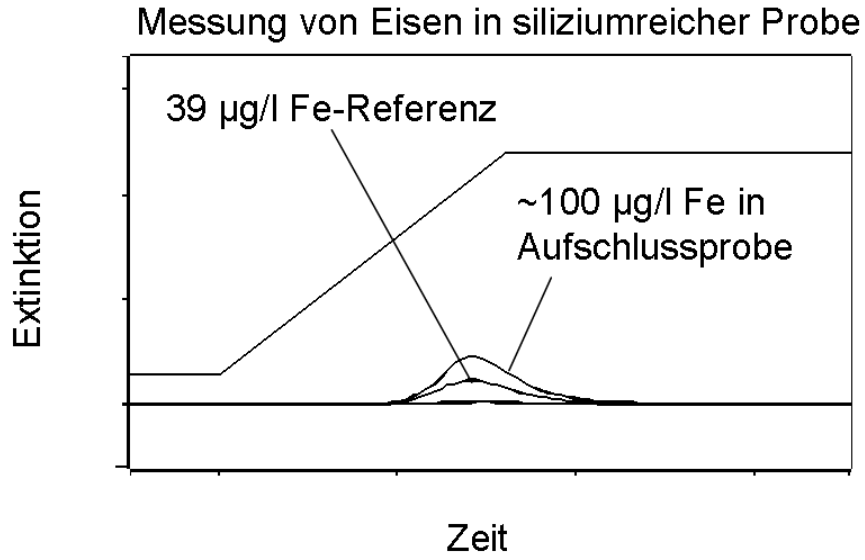


Abbildung 3-16: Untersuchung des Messsignals von Eisen in einer siliziumreichen Aufschlussprobe. Silizium wurde in HF/HNO_3-haltiger Lösung (410/290 g/l) aufgelöst. Man erhält eine Konzentration von ~ 50 g/l Si in der Lösung. Diese Lösung wurde 1:10 verdünnt an der AAS vermessen. Die Fe-Referenzlösung ist aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) auf ~ 40 µg/l verdünnt. Die Siliziummatrix zeigt keinen störenden Einfluss auf das Messsignal von Fe.

Vergleichsmessung AAS - Massenspektrometrie

Die Richtigkeit der Messwerte der verwendeten Methoden für die Analyse der Lösungen kann über eine Vergleichsmessung der gleichen Proben in einem anderen Analytikgerät überprüft werden. In diesem Fall wird ein Massenspektrometer mit induktiv eingekoppelter Plasmaanregung (engl. Inductively coupled plasma – ICP) der Firma Agilent (7700x ICP-MS) eingesetzt.

Für die Vergleichsmessung wurden Lösungen mit einer Konzentration von 5 % (w/w) HF verwendet. Die Metallkonzentration in der Lösung beträgt 10 µg/l und wird aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) hergestellt.

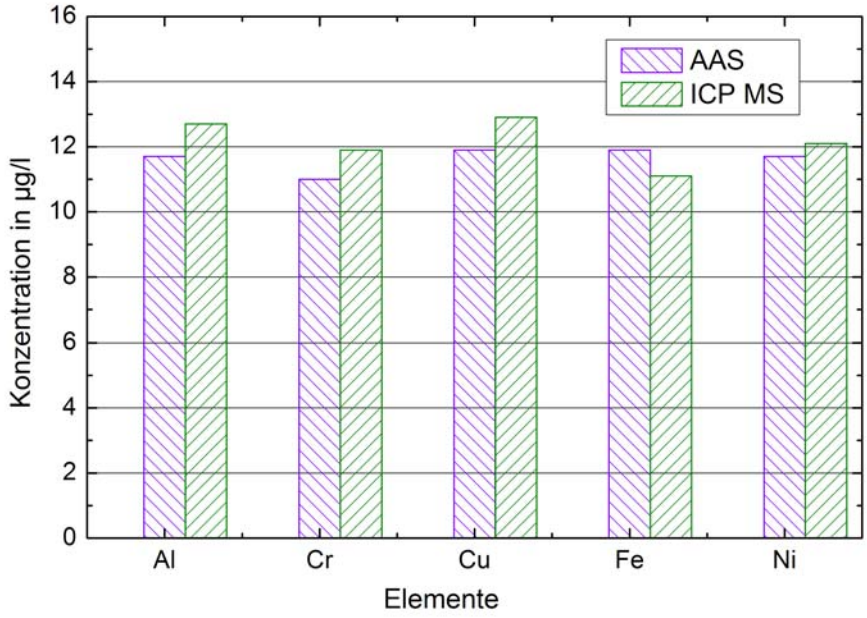


Abbildung 3-17: Vergleichsmessung identischer Proben in der AAS und in der ICP MS. Die Proben enthalten Metalle in der Konzentration von 10 µg/l hergestellt aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement). Die Matrix der Lösung besteht aus einer 5 % (w/w) HF. Die Abweichungen der Messergebnisse können auf die unterschiedlichen Kalibrierungen der Messgeräte zurückgeführt werden.

In der Vergleichsmessung kann gezeigt werden, dass beide Messgeräte für die untersuchten Metalle ähnliche Ergebnisse anzeigen. Die relativen Abweichungen zwischen den Messgeräten von knapp 1 % können auf die unterschiedlichen Kalibrierungen zurückgeführt werden. Die Kalibrierbereiche in der AAS liegen für Al, Cr, Cu und Ni zwischen 10 und 40 µg/l. Für Fe lag eine Kalibrierung zwischen 3 und 9 µg/l zugrunde, womit der größere Messwert an der AAS zu erklären ist. Bei der ICP MS-Messung wurde eine Kalibrierung im Bereich von 1 bis 100 µg/l verwendet. Tendenziell liegen die erhaltenen Messwerte der ICP MS immer etwas höher als die der AAS.

3.3.3. Zusammenfassung

Für die Analyse der nasschemischen Lösungen in der Siliziumsolarzellenherstellung ist die AAS geeignet. Alle Lösungen können mit einer Kalibrierung über externe Standardlösungen vermessen werden. Die Nachweisgrenzen für die AAS wurden über Mehrfachmessungen bestimmt (Tabelle 3-5). Die Messung pro Element und Probe dauert wenige Minuten. Sie ist somit etwas zeitaufwendiger als die ICP OES, ergänzt sie aber aufgrund der besseren

Nachweisgrenzen. Ein weiterer Vorteil ist das geringe notwendige Probenvolumen (wenige µl).

Tabelle 3-5: Nachweisgrenzen einiger Elemente an der AAS ermittelt über Mehrfachmessung von Referenzlösungen hergestellt aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement).

Element	NWG in µg/l
Al	0,3
Co	2,9
Cu	0,7
Fe	0,3
Mg	0,1
Mn	0,1
Ni	0,6
Zn	0,1

3.4. Oberflächenanalytik

Für die Analyse der Oberflächen können verschiedene Methoden angewendet werden. Um die AAS für die Oberflächenanalyse nutzen zu können, müssen die metallischen Verunreinigungen von der Waferoberfläche in eine flüssige Phase überführt werden. Eine relativ einfache Methode wurde von Shabani beschrieben und evaluiert [Shabani 1996; Shabani 2003]. Er vergleicht zwei Methoden miteinander: Vapor Phase Deposition (VPD) und Droplet Etching (DE). Die VPD-Methode beruht auf der Gasphasenreaktion der HF/HNO_3-Lösung mit der Oberfläche des Wafers in einer geschlossenen Teflonbox. Anschließend werden die Verunreinigungen der Oberfläche mit 2 % (w/w) HF/H_2O_2-Lösung oder 1 % (w/w) HNO_3 (w/w) aufgenommen. Bei der DE-Methode werden die Verunreinigungen auf der Oberfläche mit 2 % (w/w) HF oder 2 % (w/w) HF/H_2O_2 in eine flüssige Phase überführt. Shabani findet in seiner Untersuchung für Kupfer eine Verbesserung der Wiederfindungsrate von 8 % auf 85 % bei Zugabe von H_2O_2 zur DE-Lösung.

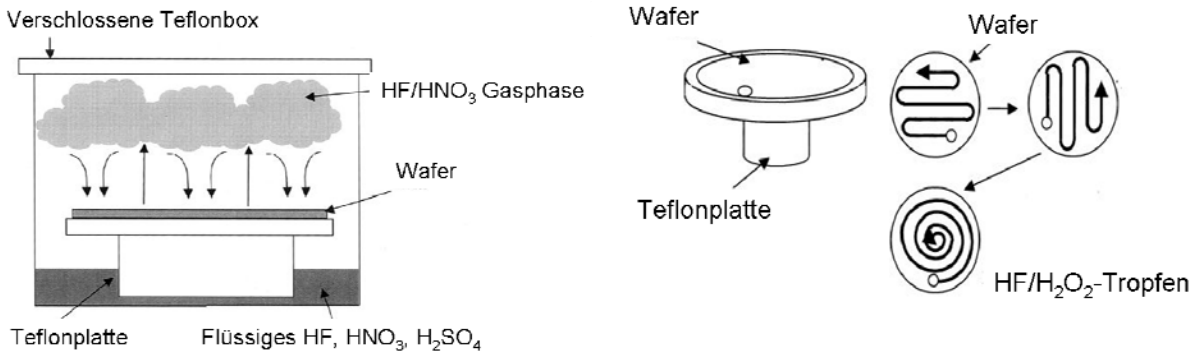


Abbildung 3-18: Schematische Verfahrensweise der Überführung von Oberflächenverunreinigungen in eine flüssige Phase mittels VPD (links) und DE (rechts), modifiziert aus [Shabani 2003]

Die VPD-Methode ist aufgrund des zusätzlichen zeitlichen Aufwandes durch die Gasphasenreaktion und mit der nicht signifikanten Verbesserung der Aufnahmekapazität der Verunreinigungen in der Lösung nicht praktikabel genug. In dieser Arbeit wird deshalb die DE-Methode bevorzugt.

Der Einfluss von HF-haltigen Lösungen auf das Messsignal der unterschiedlichen Metalle bei der Messung in der AAS und ICP OES wurde in den vorherigen Kapiteln untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die HF-haltige Lösung dem Hintergrundsignal von Wasser ähnelt und keine Störungen auf die Messsignale zu erkennen sind. Im nächsten Abschnitt wurden folgende Punkte untersucht:

- die möglichst komplette Aufnahme der Oberflächenverunreinigung in der DE-Lösung
- und eine sehr nachweisstarke Bestimmungsgrenze mit geringen Probenvolumina.

3.4.1. Vergleich der Analyse-Lösungen

Für die Überprüfung der Oberflächenmethode wurden polierte FloatZone (FZ)-Siliziumwafer (4 Zoll) verwendet. Die Verunreinigungen wurden auf zwei verschiedene Arten auf den Wafer aufgebracht. In der einen Verunreinigungsmethode, die auch bei den Adsorptionsuntersuchungen angewandt wurde, werden die metallischen Verunreinigungen auf die Waferoberfläche pipettiert und in einer Stickstoffatmosphäre eingetrocknet. Die Verunreinigungen wurden aus einer zertifizierten ICP VII Referenzlösung (Merck, 1 g/l Mehrelement) verdünnt. Eine weitere Möglichkeit, Verunreinigungen auf der Waferoberfläche zu erzeugen, ist die Adsorptionsreaktion aus einer verunreinigten alkalischen Lösung. Dafür wurden die Wafer in KOH/H_2O_2 -haltige Lösung (5 % (w/w)/ 10 g/l) 10 min bei Raumtemperatur (RT) getaucht. Die Verunreinigungen in der alkalischen Lösung wurden

bis zu einer Metallkonzentration in der Lösung von 1 mg/l variiert. Als DE-Lösung wird 1 % (w/w) HF und 2 % (w/w) HF/H_2O_2 verwendet und verglichen.

Das Volumen der DE-Lösung sollte so gering wie möglich sein, um eine sehr gute Nachweisgrenze zu erhalten. Das DE-Volumen liegt bei 0,5 ml pro Wafer. Daher kann nur die AAS als Messmethode verwendet werden. Die AAS benötigt ein Probenvolumen von wenigen µl, wogegen die ICP OES mindestens 8 ml benötigt.

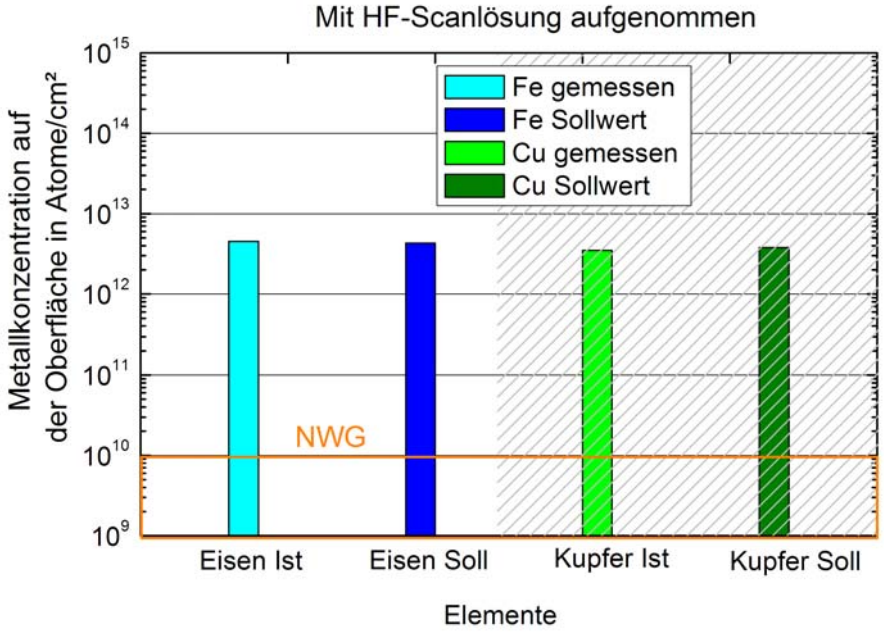


Abbildung 3-19: Die Verunreinigung ist mittels der Pipettiermethode aufgetragen. Als DE-Lösung wurde 1 % (w/w) HF verwendet. Es wurde kein Indiz gefunden, dass Cu nicht ausreichend entfernt wird. Die aufgetragene Verunreinigung wurde mit der 1 % (w/w) HF komplett entfernt und in der AAS detektiert.

Werden die Verunreinigungen aufpipettiert, kann für die Oberfläche die 1 % (w/w) HF als DE-Lösung verwendet werden. Anhand von Kupfer und Eisen konnte nachgewiesen werden, dass die aufgetragene Verunreinigung mit der DE-Methode komplett aufgenommen wurde. Bei anschließender Analyse in der AAS stimmen die erwarteten Werte mit den gemessenen sehr gut überein (Abbildung 3-19).

Werden die Verunreinigungen aus der alkalischen Lösung auf die Oberfläche adsorbiert, erkennt man eine Verbesserung der Aufnahmeeffizienz der 2 % (w/w) HF/H_2O_2 gegenüber der 1 % (w/w) HF als DE-Lösung (Abbildung 3-20).

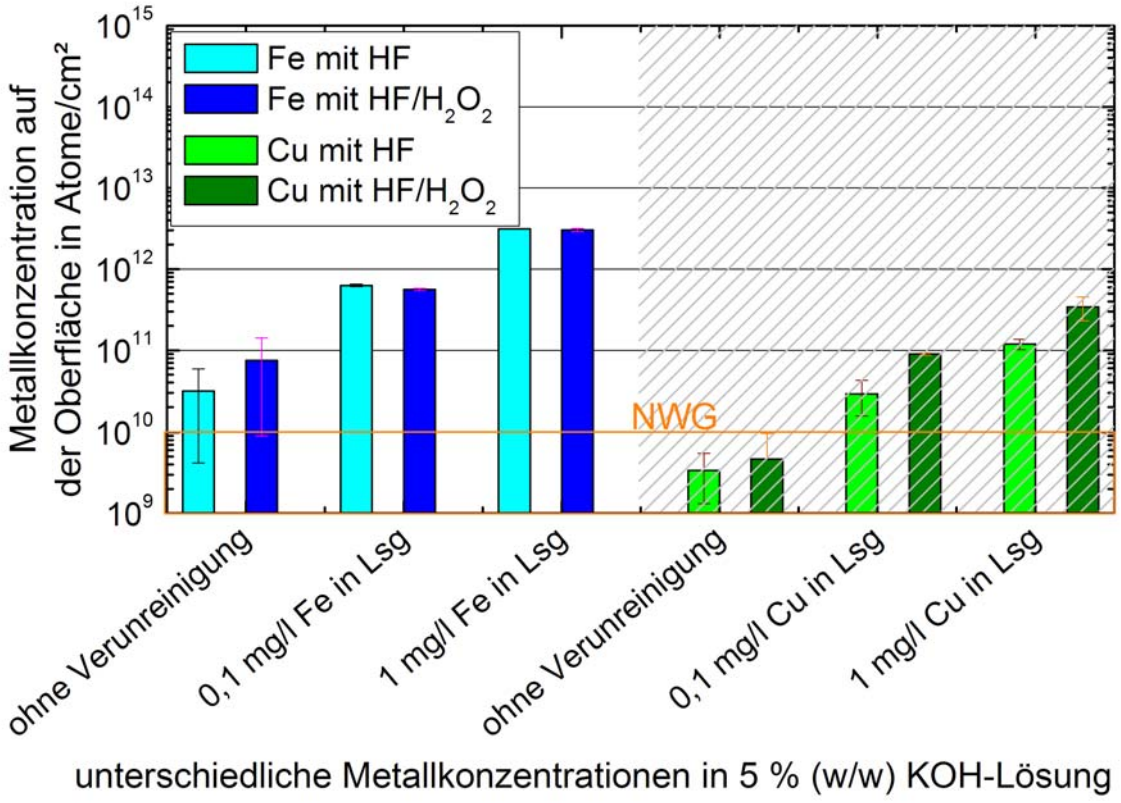


Abbildung 3-20: Die Verunreinigungen auf der Oberfläche wurden aus der KOH/H_2O_2-Lösung initiiert. Als DE-Lösungen wurde 1 % (w/w) HF und 2 % (w/w) HF/H_2O_2 verwendet. In diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass mit der HF/H_2O_2-Lösung mehr Kupfer von der Oberfläche in der DE-Lösung aufgenommen wird. Jedoch liegt die Verbesserung nicht bei 85 % wie bei Shabani [Shabani 2003].

Eine Erklärung könnte hierbei sein, dass bei der Methode über das Pipettieren die Metalle in der Referenzlösung in ionischer Form vorliegen und sich während des Eintrocknens als Salznitrate an der sich bildenden nativen Oxidschicht ablagern. Solche Verunreinigungen finden sich nach Prozessieren in sauren Lösungen auf der Siliziumoberfläche. Im alkalischen Milieu liegen die Metalle als Komplexe in der Lösung vor, z. B. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ oder $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Diese gehen mit der Siliziumoberfläche eine chemische Bindung ein. Die chemische Bindung ist eine festere Bindungsform an die Siliziumoberfläche als die Ablagerung in und auf der nativen Oxidschicht.

Die Verbesserung der Wiederfindungsrate um 85 %, wie sie Shabani in seinen Versuchen fand, konnte nicht bestätigt werden. Es ist anzunehmen, dass hierbei der Einfluss der untersuchten Oberflächen (hydrophil, hydrophob) und der Art der Verunreinigung die Aufnahmekapazität der DE-Lösung stark beeinflussen.

3.4.2. Nachweisgrenzen

Die DE-Methode eignet sich für die Aufnahme von metallischen Verunreinigungen von Waferoberflächen in eine flüssige Phase. Die DE-Lösungen werden an der AAS analysiert. In einer Mehrfachbestimmung von Referenzlösungen konnten folgende Nachweisgrenzen ermittelt werden.

Tabelle 3-6: Nachweisgrenzen der Oberflächenanalytik für 125er Wafer und 0,5 ml 1 % (w/w) HF als DE-Lösung

Element	NWG in Atome/cm²
Aluminium	$7 \cdot 10^9$
Chrom	$3 \cdot 10^9$
Eisen	$1 \cdot 10^{10}$
Kupfer	$2 \cdot 10^9$
Nickel	$1 \cdot 10^9$

3.5. Vergleich der verschiedenen Analytikgeräte

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die ICP OES und die AAS sehr gut geeignet sind, die nasschemischen Lösungen in der Siliziumsolarzellenherstellung zu analysieren. Die AAS eignet sich aufgrund des geringen Probenvolumens und der sehr guten Nachweisgrenzen ebenfalls für die Analyse der Oberfläche von Silizium. Die Verunreinigungen der Oberfläche werden über die Methode des Droplet Etchings in eine kleine flüssige Probe (0,5 ml) überführt, die anschließend an der AAS vermessen wird. Für die Analyse der nasschemischen Lösungen kann mit der ICP OES schnell ein weiter Überblick über eine mögliche Verunreinigung der Lösung ermittelt werden. Liegen die Verunreinigungen im unteren ppb-Bereich ist es möglich mit der AAS einzelne Elemente zu überprüfen. In folgender Tabelle werden die Vor- und Nachteile sowie die Einsatzgebiete der beiden Analytikgeräte zusammengefasst.

Tabelle 3-7: Vergleich der Analytikgeräte für die Messung der Lösungen in der Solarzellenherstellung und der Oberfläche von Silizium

	AAS	**ICP OES**
Vorteile	+ Geringe Anschaffungskosten und minimale laufende Kosten + Einfache Bedienbarkeit + Messzeit pro Element liegt bei 1 min + Probevolumen: wenige µl + Nachweisgrenze in ppt - Bereich	+ Mehrelement-Messmethode + Messzeit pro Lösung für alle ausgewählten Elemente bei 2 min + Relativ einfache Bedienbarkeit + Probevolumen: ~ 7 ml
Nachteile	– Einelement-Messmethode	– Umbau der Fackeln und der Zerstäubereinheiten notwendig bei Messung von HF-haltigen Lösungen oder bei hohen KOH-Konzentrationen in der Lösung
Einsatz	✓ Analyse von Lösungen mit verschiedenen Hintergrundmatrizen ✓ Eignung für Oberflächenanalyse nach DE-Methode	✓ Analyse von Lösungen mit verschiedenen Hintergrundmatrizen

4. CHARAKTERISIERUNG NACH NASSCHEMISCHEN REINIGUNGEN

4.1. Ausgangssituation

Die Effektivität einer nasschemischen Reinigung wurde bislang nur indirekt durch die Messung der Ladungsträgerlebensdauer bei entsprechenden Teststrukturen mit den abschliessenden Oberflächenpassivierungen bestimmt. In Hocheffizienz-Solarzellen sind nasschemische Reinigungen im Zellprozess notwendig (siehe Kapitel 2.2.). Für die Zellprozessentwicklungen im Labormaßstab wird meist die RCA-Reinigung verwendet. Hinsichtlich der langen Reinigungssequenz sowie des hohen Chemikalien- und Energie-verbrauchs ist diese Reinigung bei hohen Waferdurchsätzen jedoch nicht industrietauglich. Aus diesem Grund wird in dieser Studie nach alternativen Reinigungs-lösungen gesucht. Voraussetzung für die Untersuchung und Evaluierung von neuartigen Reinigungssequenzen ist jedoch ein grundlegendes Verständnis der Wirkungs-weise der nasschemischen Reinigungslösungen und der Einfluss der Reinigung auf die Folgeprozesse.

4.2. Adsorption/Desorption in SC1- und SC2-Lösungen

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten in den am häufigsten verwendeten Reinigungslösungen werden in diesem Abschnitt näher vorgestellt. In einigen Veröffentlichungen vom IMEC [Loewenstein 1998; Loewenstein 1999a] wurde das Adsorptionsverhalten der alkalischen SC1-Lösung eingehend untersucht. Loewenstein et al. zeigen die pH- und Zeit-Abhängigkeit der Metalladsorption auf hydrophilen Silizium-oberflächen.

Neben der Adsorption von Metallen auf Siliziumoberflächen in der SC1-Lösung wird in diesem Abschnitt auch die SC2-Lösung analysiert. In Abbildung 4-1 ist der Versuchsablauf schematisch dargestellt.

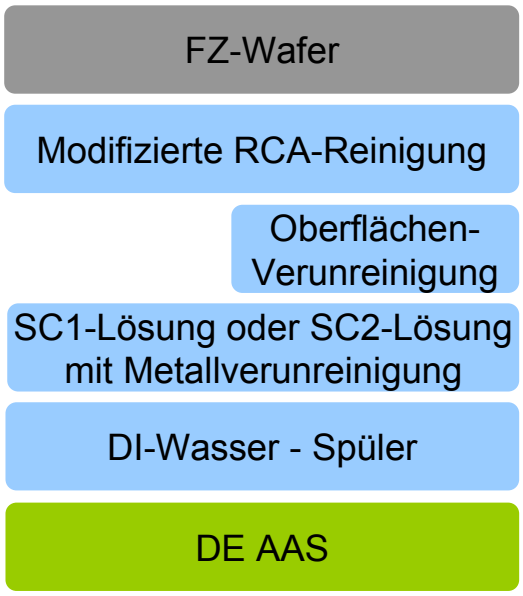


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Untersuchung der Adsorptions- und Desorptionsreaktion in SC1- und SC2-Lösungen

Es wurden je Versuchspunkt mindestens fünf glanzgeätzte FZ-Si-Wafer (1 Ωcm, p-dotiert, 5x5 cm²) verwendet. Im Vorfeld haben alle Wafer eine Reinigung (SC1-HF-SC2-HF) erhalten, damit alle Oberflächen mit der gleichen Ausgangssituation starten. Einige Wafer erhielten für die Desorptionsuntersuchungen eine gezielte Verunreinigung auf der Oberfläche, wie sie in Abschnitt 3.4 vorgestellt wurde. Die Lösungen wurden ebenfalls gezielt mit metallischen Verunreinigungen aus einer zertifizierten Referenzlösung (ICP VII Mehrelementlösung von Merck) verunreinigt.

Die Prozessbedingungen der SC1- und SC2-Lösungen sind im Folgenden aufgelistet:

- SC1: NH_4OH 40 g/l , H_2O_2 10 g/l, 60 °C, 10 min
- SC2: HCl 80 g/l, H_2O_2 10 g/l, 60 °C, 10 min

Das Gesamtvolumen der Lösung lag bei 800 ml. Um die Messung nicht durch die unterschiedlichen Prozesslösungen zu stören, wurden die Chemikalienreste in einem kurzen Spülschritt mit DI-Wasser entfernt. Die Oberflächen wurden mittels DE AAS auf ihre metallischen Verunreinigungen hin untersucht.

4.2.1. SC1-Lösung

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von metallischen Verunreinigungen in der SC1-Lösung wurde, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, ermittelt. Die Prozessbedingungen in der Lösung wurden konstant gehalten. Die Metallkonzentrationen in der Lösung wurden variiert, sowie eine Verunreinigung auf der Oberfläche der Wafer initiiert.

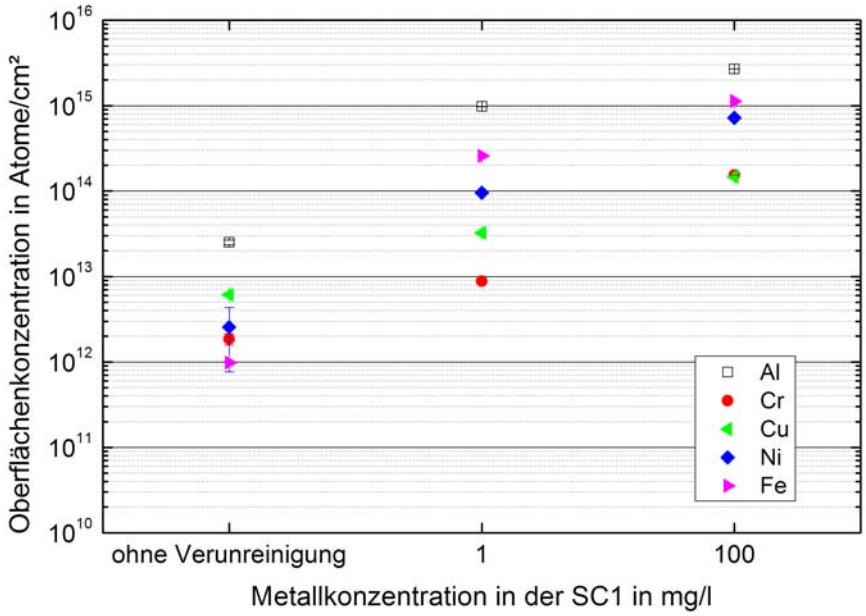


Abbildung 4-2: Die Ergebnisse der Analyse mit DE AAS bei je fünf prozessierten Wafern in unterschiedlich verunreinigter SC1-Lösung. Die Wafer wurden in der SC1-Lösung unter folgenden Bedingungen prozessiert: NH_4OH 40 g/l , H_2O_2 10 g/l, 60 °C, 10 min.

In Abbildung 4-2 sind die Metallkonzentrationen der Elemente Al, Cr, Cu, Ni und Fe auf der Oberfläche über die Metallkonzentration in der SC1-Lösung aufgetragen. Je nach Element findet sich schon in einer nicht verunreinigten Lösung eine gewisse Metallkonzentration auf der Oberfläche wieder (~10^{12} Atome/cm²). Die verwendeten Chemikalien sind alle in der Reinheitsklasse pro analysis, in der die Metalle in einer Konzentration kleiner als 100 ppb enthalten sein dürfen. Die Konzentrationen der Metalle auf der Oberfläche nehmen mit zunehmender Konzentration in der Lösung zu, auf über 10^{14} Atome/cm^2. Aufgrund des alkalischen Charakters der Lösung neigen die Metalle dazu, sich schon bei geringen Konzentrationen an der Siliziumoberfläche abzusetzen. Die Löslichkeitsgrenzen der untersuchten Metalle sind noch nicht überschritten, so dass eine weitere Belegung der Oberfläche bei noch höheren Konzentrationen in der Lösung zu erwarten ist.

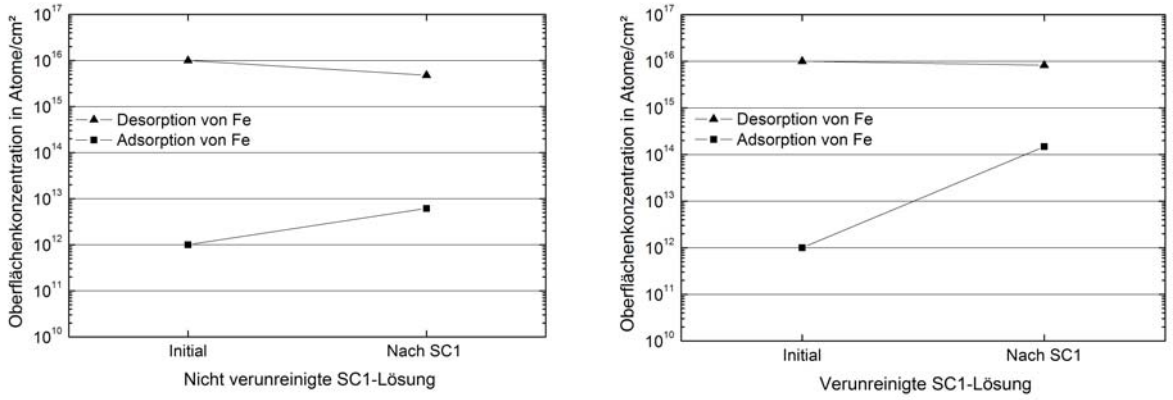


Abbildung 4-3: Ergebnisse zum Adsorptions-/Desorptionsprozess von Eisen in der SC1-Lösung. Die verunreinigte SC1-Lösung enthält eine Fe-Konzentration von 100 mg/l. Die Oberflächenkonzentrationen wurden mit DE AAS bestimmt.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten wird in Abbildung 4-3 am Beispiel des Elementes Eisen dargestellt. Die Metallkonzentration in der Lösung für die verunreinigte SC1-Lösung lag bei 100 mg/l und die initiierte Oberflächenverunreinigung bei $\sim 1 \cdot 10^{16}$ Atome/cm². Es ist deutlich zu erkennen, dass in der SC1-Lösung kaum Eisen entfernt wird. Die Adsorptionsreaktion an der Oberfläche ist größer als die Desorptionsreaktion. In der verunreinigten Lösung ist die Adsorption etwas größer als in der nicht verunreinigten Lösung.

Die SC1-Lösung ist nicht geeignet, Metalle von der Oberfläche zu entfernen. Ihr ursprünglicher Zweck lag auch eher in der Entfernung von organischen Filmen auf Siliziumoberflächen. Einige Metalle können in der Lösung gelöst werden und aufgrund der komplexierenden Wirkung der NH_4 in einem Aminokomplex gebunden werden [Kern 1990]. Ein zusätzlicher Effekt wird durch die Siliziumoberfläche selbst hervorgerufen. Durch die Reaktion der SC1-Lösung mit der Siliziumoberfläche wird die Oberfläche negativ aufgeladen [Kern 2008]. Diese negative Aufladung führt zu einer Anziehung der positiv geladenen Metallionen aus der Lösung. Für die Entfernung von den Metallen von der Oberfläche wird nach der SC1-Lösung die SC2-Lösung durchgeführt.

4.2.2. SC2-Lösung

Für die Entfernung von metallischen Verunreinigungen ist die SC2-Lösung von Kern konzipiert worden (siehe Kapitel 2.3.2). Sie setzt sich zusammen aus H_2O, HCl und H_2O_2. An der Siliziumoberfläche lösen sich die chemisch gebundenen Metalle durch einen Protonenaustausch als freie Metallionen (M^+) ab. Es entstehen an der Oberfläche

Silanolgruppen (SiOH) [Kern 2008]. Im folgendem Experiment werden die Adsorption und Desorption in einer SC2-Lösung untersucht, wobei wie in Abschnitt 4.2 vorgegangen wird.

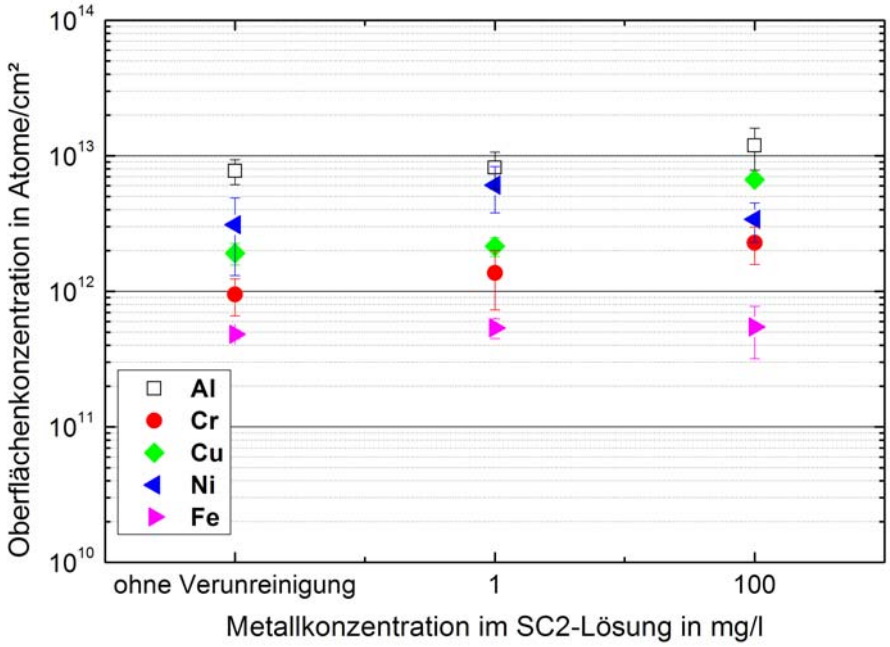


Abbildung 4-4: Die Ergebnisse der Analyse mit DE AAS bei je fünf prozessierten Wafer in unterschiedlich verunreinigten SC2-Lösung. Die Wafer wurden in der SC2-Lösung unter folgenden Bedingungen prozessiert: HCl 80 g/l, H_2O_2 10 g/l, 60 °C, 10 min.

Die Ergebnisse der DE AAS Analyse der Waferoberflächen nach verschieden verunreinigten SC2-Lösungen sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Wie zu erwarten, ist in der SC2-Lösung kein Anstieg der Metallkonzentration auf der Oberfläche mit zunehmender Konzentration in der Lösung zu erkennen. Die Konzentrationen der Metalle in der Lösung sind nicht so hoch, dass die Löslichkeitsgrenze erreicht wird und sie ausfallen. Die Metalle werden in der Lösung über Chlorid-Ionen und Wasser komplexiert und in der Lösung gehalten. In der mit 100 mg/l verunreinigten Lösung findet sich ein leichter Anstieg der Oberflächenkonzentration für Chrom und Kupfer.

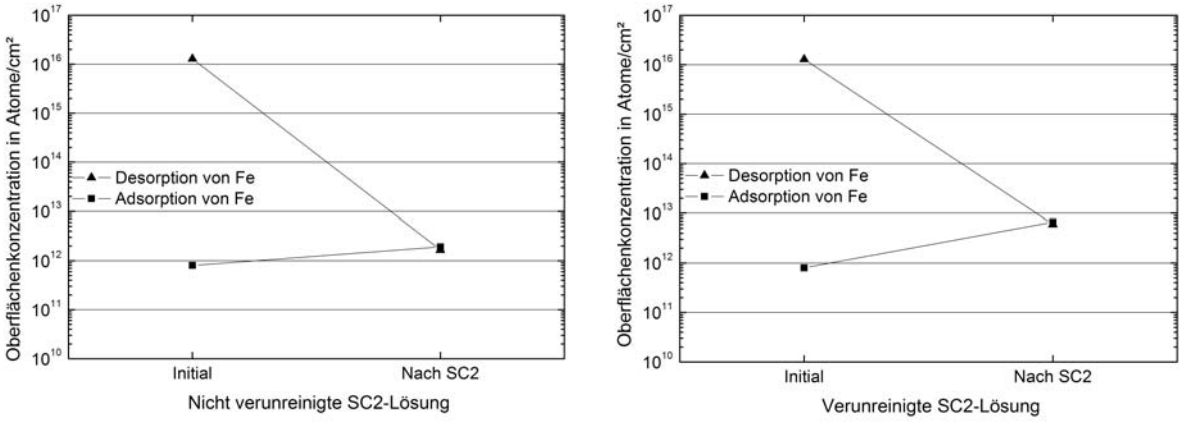


Abbildung 4-5: Ergebnisse zum Adsorptions-/Desorptionsprozess von Eisen in der SC2. Die verunreinigte SC2 enthält Verunreinigungen in einer Konzentration von 100 mg/l. Die Oberflächenverunreinigungen wurden aufpipettiert und in Stickstoffatmosphäre eingetrocknet. Die Oberflächenkonzentrationen wurden mit DE AAS bestimmt.

In Abbildung 4-5 sind das Desorptions- und Adsorptionsverhalten von Eisen aufgetragen. Dafür wurden die Siliziumoberfläche und die Lösung gezielt nach der in Abschnitt 4.2. vorgestellten Methode verunreinigt. Die Desorptionsreaktion in der SC2-Lösung ist größer als die Adsorptionsreaktion und unabhängig von der Metallkonzentration in der Lösung. Metallische Verunreinigungen werden von der Oberfläche entfernt und in der Lösung gehalten. Die Oberflächenkonzentration in der SC2-Lösung ist hauptsächlich von der Metallkonzentration in der Lösung abhängig.

Nach den durchgeführten Versuchen kann man davon ausgehen, dass sich nach den SC1- und SC2-Sequenzen keine metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche mehr befinden, wobei hier die Konzentrationszusammensetzung in den Lösungen eine entscheidende Rolle spielt. In diesem Experiment werden exemplarisch die Adsorptions- und Desorptionsreaktionen für eine Zusammensetzung der Konzentrationen in den SC1- und SC2-Lösungen vorgestellt. Ausgehend von der Zusammensetzung der untersuchten Lösungen und der ermittelten Metallkonzentration auf der Oberfläche können die weiteren Reaktionen der Metalle mit der Oberfläche überschlagen werden. Bei höheren Konzentrationen von HCl und H_2O_2 können mehr Metalle in der Lösung gehalten werden. Fehlt die oxidierende Komponente H_2O_2 in der HCl, verändert sich das Adsorptions- und Desorptionsverhalten in der SC2-Lösung. In verunreinigten Lösungen können nicht mehr alle Metallionen aus der Lösung an der Adsorption gehindert werden. Die Desorption von der Oberfläche ist nicht mehr groß genug, so dass die Oberfläche verunreinigt wird.

4.3. Die Entwicklung von ozonbasierten Reinigungslösungen

Ozonbasierte Reinigungen können neben der RCA-Reinigung ebenfalls für die Reinigung von Siliziumwafern angewendet werden. Die Reinigungen hierfür werden an einer Labornasschemiebank (Hersteller RENA, 12 l Beckenvolumen) durchgeführt. Aufgrund der Restriktionen bei der Entsorgung der Chemikalien an der verwendeten Anlage konnten keine Versuche mit Flusssäure durchgeführt werden. Zunächst werden Versuche mit DI-Wasser und HCl durchgeführt. Als Ozongenerator wird der LIQUOZON Single von MKS ASTeX products verwendet. Die Ozonkonzentration in der Lösung wird mit dem Messgerät BMT 963 AQ von BMT Messtechnik Berlin bestimmt. Die Ozonkonzentration in der Prozesslösung wird einmalig eingestellt und kann nicht kontinuierlich konstant gehalten werden. Für die Anwendung werden zunächst die Prozessbedingungen überprüft. Die Beständigkeit von Ozon in den angewendeten Lösungen, wie Wasser und Salzsäure, gibt Auskunft über die Prozessstabilität sowie zusätzliche Informationen über die notwendige Prozesszeit. Dafür wird eine definierte Ozonkonzentration in DI-Wasser vorgelegt und die Ozonkonzentration über einen gewissen Zeitraum gemessen. Um die Beständigkeit von Ozon in HCl-haltigen Lösungen zu messen, wird ebenfalls eine Ozonkonzentration in DI-Wasser vorgelegt und anschließend HCl (37 % w/w) in unterschiedlichen Volumina zugesetzt.

4.3.1. Ozonbeständigkeit in DI-Wasser

Die zeitliche Abhängigkeit der Ozonkonzentration in der Lösung wird unter Festlegung von definierten Startkonzentrationen untersucht. Die Ozonkonzentration wird in adäquaten Zeitabständen gemessen. Die Ozonmessung findet nicht direkt im Prozessbecken statt. Vielmehr wird die Lösung über einen Bypass gepumpt, an dem das Messgerät angeschlossen ist. Um einen konstanten Messwert zu erhalten, wurde jeweils 30 s vor dem eigentlichen Messzeitpunkt die Pumpe in Betrieb genommen, so dass die Restlösung im Schlauch das Messergebnis nicht verfälschen kann. Nach den Versuchsreihen wird das Messgerät mit DI-Wasser über mehrere Minuten gespült. Nach anschließender Ozonmessung stellt sich ein Wert von 0,3 mg/l ein. Dieser Wert wird als Fehlerbalken verwendet.

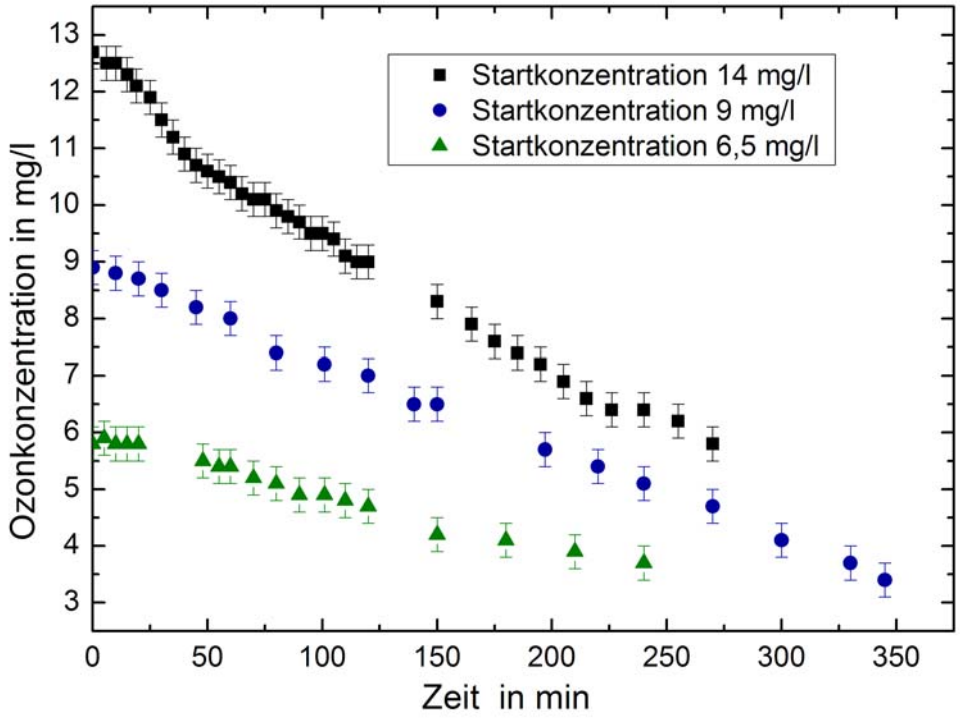


Abbildung 4-6: Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration in DI-Wasser im Versuchsbecken, modifiziert entnommen aus [Sevenig 2011].

In Abbildung 4-6 ist die Ozonkonzentration in DI-Wasser über einen bestimmten Zeitraum aufgetragen. Die Startkonzentration von Ozon wurde in dem Versuch variiert. Die Ozonkonzentration in der Lösung nimmt zeitlich ab, wobei in höher konzentrierten Lösungen die Ozonkonzentration etwas schneller abfällt. Aufgrund der höheren Anzahl an Reaktionspartnern in höher konzentrierten Lösungen baut sich das Ozon durch die Zusammenstösse schneller ab. In einem Zeitraum von bis zu 10 min ist die Ozonkonzentration in der Prozesslösung für alle drei Ausgangskonzentrationen relativ stabil. Aus diesem Grund werden die Prozesszeiten und die Ozonkonzentrationen in den weiteren Untersuchungen innerhalb folgender Bereichen variiert:

- Prozesszeiten von 1 bis 10 min
- Ozonkonzentrationen von 1 bis 10 mg/l gelösten Ozon.

Die ozonhaltige Lösung in DI-Wasser wird in folgenden Abschnitten als DIOzon-Lösung bezeichnet.

4.3.2. Ozonbeständigkeit in verschiedenen HCl-Lösungen

In der ozonisierten Lösung können leichte organische Verbindungen oxidiert und durch einen anschließenden HF-Dip entfernt werden. Durch Zugabe von HCl sollen gleichzeitig noch metallische Verunreinigungen von der Siliziumoberfläche gelöst werden.

Wie in den vorherigen Versuchen werden definierte Ozonkonzentrationen in DI-Wasser vorgelegt. Anschließend werden unterschiedliche Mengen Salzsäure in die Lösung aufgefüllt. Ausgegangen wird bei der HCl-Konzentration in dem Versuch von der am ISE eingesetzten Konzentration in die SC2-Lösung (70 g/l).

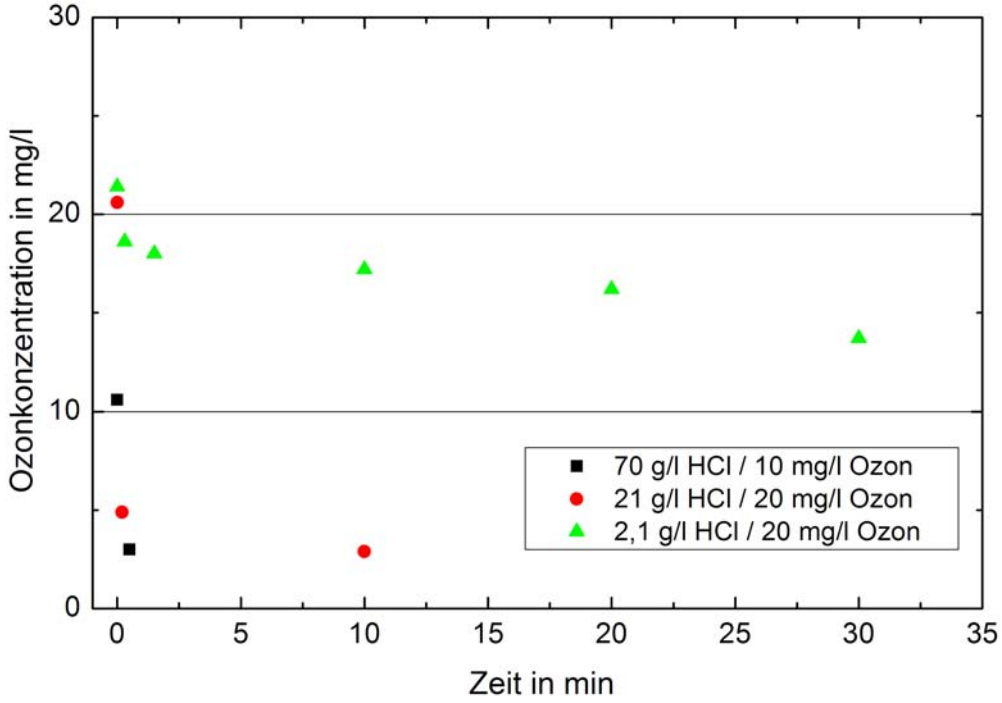


Abbildung 4-7: Die Ozonkonzentration wurde in unterschiedlich konzentrierter HCl-Lösung über einen längeren Zeitraum ermittelt.

Die Ozonkonzentration in unterschiedlich konzentrierten HCl-Lösungen wurde über einen längeren Zeitraum beobachtet (Abbildung 4-7). Die Ozonkonzentration nimmt nach Zugabe von HCl stärker ab als in DI-Wasser. In den Versuchen, in denen große Mengen von HCl (70 g/l oder 21 g/l) zur Ozonlösung zugegeben werden, fällt die Ozonkonzentration innerhalb weniger Minuten auf unter 5 mg/l. Bei Zugabe von 2,1 g/l HCl zu einer 20 mg/l konzentrierten Ozonlösung fällt die Ozonkonzentration um 5 mg/l. Wie schon Smedt zeigte, zerfällt Ozon in wässrigen HCl-Lösungen sehr schnell [Smedt 2001]. Die Abnahme der Ozonkonzentration nach den ersten Minuten entspricht dem Ozonzerfall in DI-Wasser.

Die HCl- und ozonhaltige Lösung wird in dieser Arbeit im weiteren Verlauf als HClOzon-Lösung bezeichnet. In den nächsten Versuchen wurde die HCl-Konzentration auf eine Zugabe von 2,1 g/l HCl beschränkt. Die HCl-Zugabe findet direkt während der Prozessierung der Wafer statt. Die Ozonkonzentration und die Reaktionszeit werden in einigen Versuchen variiert.

4.4. Charakterisierung von Siliziumoberflächen nach nasschemischen Reinigungen

Neben den Metallkonzentrationen in der Lösung und auf der Waferoberfläche können noch weitere Parameter für die Charakterisierung von Reinigungssequenzen dienen. Im folgenden Abschnitt werden weitere Analysen der Wafer und deren Oberflächen nach Reinigungen durchgeführt:

- Die Bestimmung der Ätzrate
- Die Bestimmung der Rauheit im unteren nm-Bereich
- Die Bestimmung der sich bildenden Oxidschicht auf der Siliziumoberfläche.

Der Ablauf der Prozesse für die Untersuchungen ist in schematisch dargestellt. Es wurden glanzgeätzte FZ-Si-Wafer (1 Ωcm, p-dotiert) für die Charakterisierungsversuche verwendet. Die nasschemischen Prozesse wurden an einer Labornasschemiebank (Hersteller RENA, 12 l Beckenvolumen) durchgeführt.

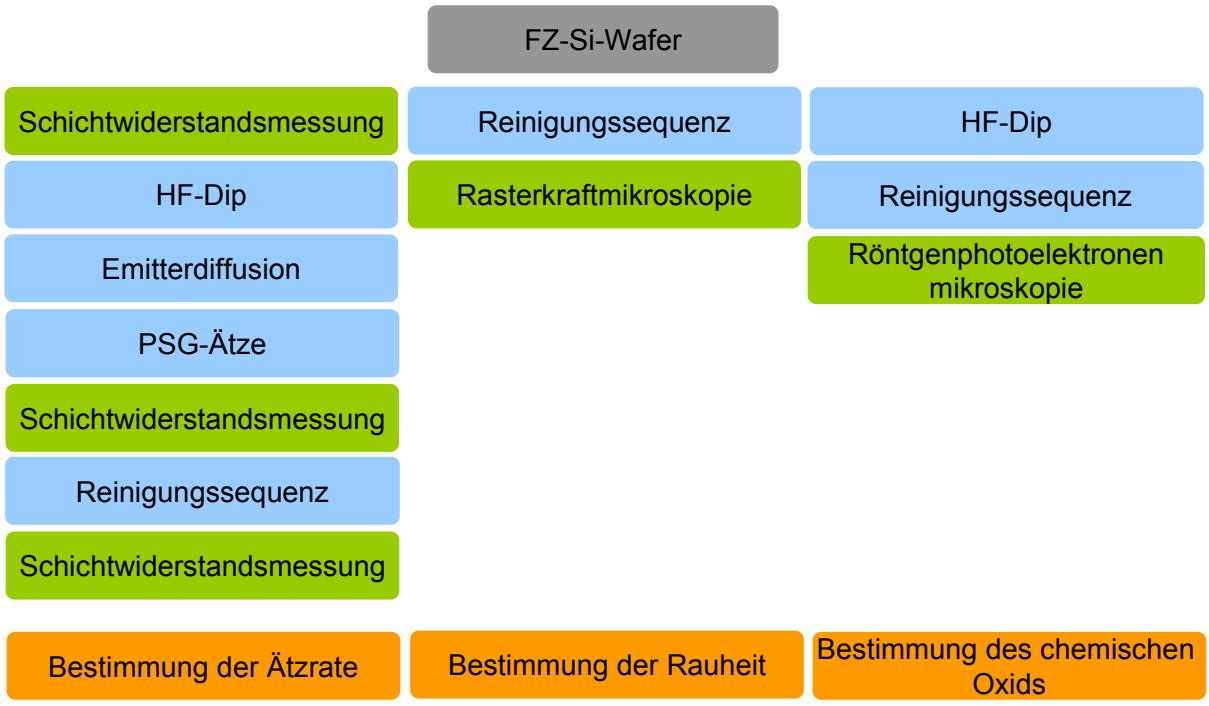


Abbildung 4-8: Der schematische Prozessablauf für die unterschiedlichen Charakterisierungen der Wafer nach nasschemischen Reinigungen ist hier kurz dargestellt.

Der HF-Schritt wurde unter folgenden Bedingungen prozessiert:

- Prozesslösung: 1 % (w/w)
- Prozesszeit: 30 s
- Prozesstemperatur: Raumtemperatur (~20 °C)

Für die *Bestimmung der Ätzrate* in den nasschemischen Lösungen wurde der Schichtwiderstand des geätzten Emitters bestimmt. Für die Untersuchungen wurde ein 90 Ohm/sqr Emitter und ein 75 Ohm/sqr Emitter eindiffundiert, wobei die Prozesstemperatur bei 825 °C und die Prozesszeit bei ~20 min während der Diffusion lag. Die Schichtwiderstands-messungen für die Ermittlung des Basiswiderstandes wurden im Zustand out of Box, nach der PSG-Ätze und nach der Reinigungssequenz für die Ermittlung der Schichtwiderstands-änderung durch die Reinigung durchgeführt. Aus diesen Messpunkten lässt sich die Ätzrate ermitteln. Es wurden die Reinigungen SC1, SC2, HClOzon und DIOzon, unter den Bedingungen wie in Tabelle 4-1 angegeben, durchgeführt. Die Konzentrationen der SC1-Lösung wurden für die jeweiligen Untersuchungen variiert: (NH_4OH in g/l /H_2O_2 in g/l) in (10/20), (50/10) sowie die Sequenzabfolge variiert: SC1-HF-SC2-HF, SC1-SC2-HF oder nur SC1-HF und SC2-HF. Die Bestimmung der Ätzrate nach den verschiedenen Sequenzen dient zur Untersuchung des Einflusses des HF-Dips auf die Sequenzabfolge und der einzelnen Lösungen.

Tabelle 4-1: Prozessbedingungen der durchgeführten Reinigungen, wenn nicht anders angegeben.

Reinigungssequenz	**SC1**	**SC2**	**DIOzon**	**HClOzon**
Chemikalien	NH_4OH / H_2O_2	HCl / H_2O_2	DI-Wasser / Ozon	HCl / Ozon
Konzentrationen	100 / 10 g/l	70 / 5 g/l	10 mg/l	0,5 % (w/w) / 10 mg/l
Temperatur	80 °C	80 °C	RT	RT
Zeit	10 min	10 min	10 min	2 min

Die *Rauheit* wurde aus den Bildern des Rasterkraftmikroskops (engl. Atomic Force Microscope, AFM) ermittelt. Die Reinigung wurde direkt im Vorfeld vor der Messung prozessiert und die Wafer in einer Stickstoffbox transportiert. Zwischen Reinigung und Messung lagen meist ein Zeitraum von nicht mehr als 1 h. Die Reinigungen wurden, wie in angegeben, durchgeführt. Die Konzentrationen der SC1 wurden für die jeweiligen

Untersuchungen variiert: (NH_4OH in g/l /H_2O_2 in g/l) in (50/1), (50/10), (50/20), (10/10), (100/10) sowie die Sequenzabfolge variiert: SC1-HF-SC2, HF-SC1, HF-SC2, HF-DIOzon oder nur SC1 und SC2, DIOzon. Die Rauheit wurde von verschiedenen Oxiden (SC1, SC2 und DIOzon) ermittelt sowie für die Bestimmung des Einflusses nach einem HF-Dip.

Die *chemische Beschaffenheit* der Oberfläche wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) bestimmt. Die glanzgeätzten FZ-Si-Wafer erhielten einen einminütigen HF-Dip. Es wurden die Reinigungen DIOzon, HClOzon, SC1 und SC2, wie in Tabelle 4-1 angegeben, durchgeführt. Sie wurden mit einem Wafer, der ein natives Oxid besitzt, und einem Wafer, der direkt nach dem HF-Dip gemessen wurde, verglichen.

4.4.1. Ätzrate der Reinigungslösungen

In den nasschemischen Reinigungssequenzen werden nicht nur Verunreinigungen von der Oberfläche abgenommen, sondern es wird auch Silizium bzw. Siliziumdioxid mit den Lösungen geätzt. Für die Bestimmung der Ätzrate wurden die glanzgeätzten FZ-Si-Wafer - wie in Abschnitt 4.4. vorgestellt - prozessiert.

Über das aus SIMS-Messungen ermittelte Phosphorprofil des Emitters und den Schichtwiderstandsmessungen des geätzten Emitters lässt sich die Ätzrate berechnen. Mit Hilfe des Phosphorprofils des nicht zurückgeätzten Emitters unter Berücksichtigung der maximalen elektrisch aktiven Phosphorkonzentration n_{act} lässt sich aus der Gleichung nach Solmi et al. [Solmi 1991; Solmi 1996] und der Basisdotierung ein Majoritätsladungsträgerprofil berechnen:

$$n_{act} = 1{,}3 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{0{,}37\text{eV}}{k_B T}\right)\text{cm}^{-3} \qquad 4\text{-}1$$

(n_{act}= maximale Konzentration elektrisch aktiver Donatoren, k_B= Boltzmann-Konstante: $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K, T= Temperatur)

Dabei wird eine vollständige Ionisation des elektrisch aktiven Phosphors und die lokale Ladungsträgerneutralität angenommen. Die Differenz der gemessenen Schichtleitfähigkeiten $\Delta\Sigma$ lässt sich mit der Dicke der abgenommenen Schicht d unter Annahme lateralen Stromflusses verknüpfen [Klaassen 1992a; Klaassen 1992b].

$$\Delta\Sigma(d) = q\int_0^W n(x)\mu(x)dx \qquad 4\text{-}2$$

(μ= Ladungsträgermobilität, n= Elektronenkonzentration., q= Elementarladung: $1{,}602\cdot10^{-19}$ C, W= Waferdicke)

In Abbildung 4-9 ist die Ätzrate von den untersuchten nasschemischen Lösungen aufgetragen. Die Ätzraten in den Lösungen sind sehr verschieden und stark abhängig von den Reinigungslösungen.

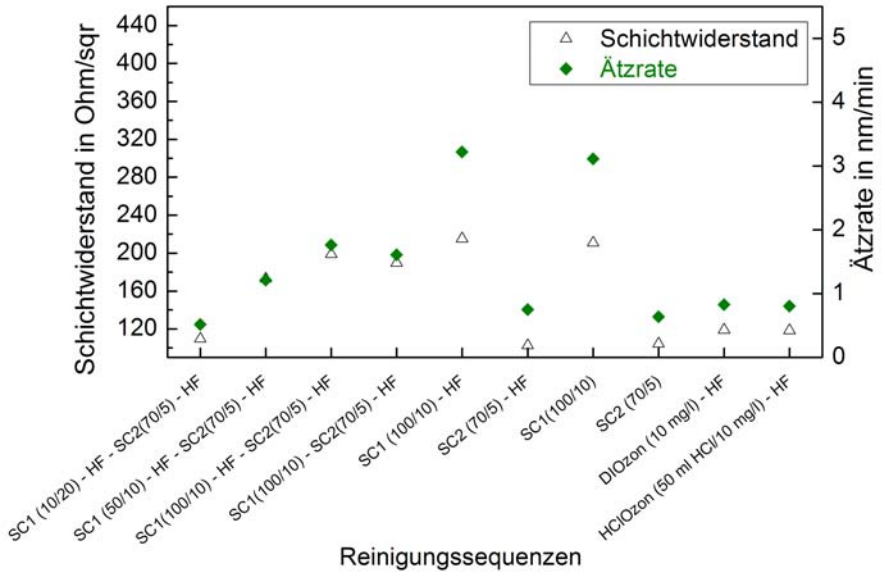


Abbildung 4-9: Schichtwiderstand und Ätzrate verschiedener Reinigungssequenzen bestimmt aus der Schichtwiderstandsmessung des Emitters. In Klammern sind die Konzentrationen in g/l in den Lösungen angegeben: SC1 (NH_4OH/H_2O_2), SC2 (HCl/H_2O_2), HClOzon (HClKonz/Ozon)

In der Literatur ist die Ätzrate von Siliziumdioxid in Abhängigkeit vom NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis mit 0,15-0,6 nm/min bestimmt [Reinhardt 2011]. Mit den Ergebnissen aus dem Versuch wurde zunächst überprüft, ob die Ätzraten auf dem Emitter ähnlich dem SiO_2 sind. Zudem wurden zusätzlich die Ätzraten von der SC2-Lösung und von ozonbasierten Reinigungssequenzen bestimmt. Die SC1- und die SC2-Prozesse dauern jeweils 10 min, der HF-Dip 20 s, DIOzon-Prozess 10 min und HClOzon-Prozess 2 min.

In der SC1-Lösung mit dem NH_4OH/H_2O_2 -Verhältnis von 100/10 findet mit einer Ätzrate von 3,2 nm/min ein relativ großer Materialabtrag statt. Wie auch bei [Reinhardt 2011] beschrieben, ist der Abtrag abhängig von dem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis. Bei einem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis von ½ reduziert sich die Ätzrate auf ~ 0,5 nm/min.

In der SC2-Lösung und in den ozonbasierten Reinigungssequenzen ist die Ätzrate wie erwartet sehr gering, kleiner als 0,8 nm/min. Die oxidierende Wirkung von H_2O_2 und dem Ozon fördern das Wachstum einer nasschemischen Oxidschicht. In den Lösungen fehlt jedoch die ätzende Komponente, so dass die Ätzrate in den Sequenzen abhängig von der Dicke der gebildeten Oxidschicht ist.

4.4.2. Rauheit verschiedener Reinigungslösungen

Die Rauheit der Oberflächen spielt in der Halbleitertechnologie eine wichtige Rolle, da die Bauteile sehr klein sind. In der Zellherstellung erhalten die Siliziumwafer eine µm-große Struktur und anschließend werden sie mit unterschiedlichen Passivierungsschichten (meist mehrere nm) beschichtet. Für die Charakterisierung der Oberflächen nach verschiedenen Reinigungssequenzen wird dieser Parameter mit aufgenommen. Die Rauheit R_q wird aus den Bildern des Rasterkraftmikroskops ermittelt. R_q (Root Mean Square Roughness) ist die Standardabweichung der Höhenunterschiede auf der Oberfläche.

$$R_q(N,M) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{x=1}^{N}(z(x,y) - \bar{z}(N,M))^2} \qquad 4\text{-}3$$

Das AFM dient zur direkten Abbildung der Oberflächenstruktur einer Probe im atomaren Messbereich. Dabei wird eine Spitze aus Silizium (Si), Siliziumcarbid (SiC) oder Siliziumnitrid (Si_xN_y) in sehr geringem Abstand über die Probenoberfläche bewegt. Die Spitze sitzt auf dem Cantilever, der durch die Wechselwirkung der Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche verbogen wird. Diese Kraft wird zur Abstandsregelung benutzt. Mittels der winkelaufgelösten (Laser)-Lichtstreuung kann mit der Methode die charakteristische Größe einer Oberfläche, wie die Rauheit, bestimmt werden [Giessibl 2000], [Binnig 1986].

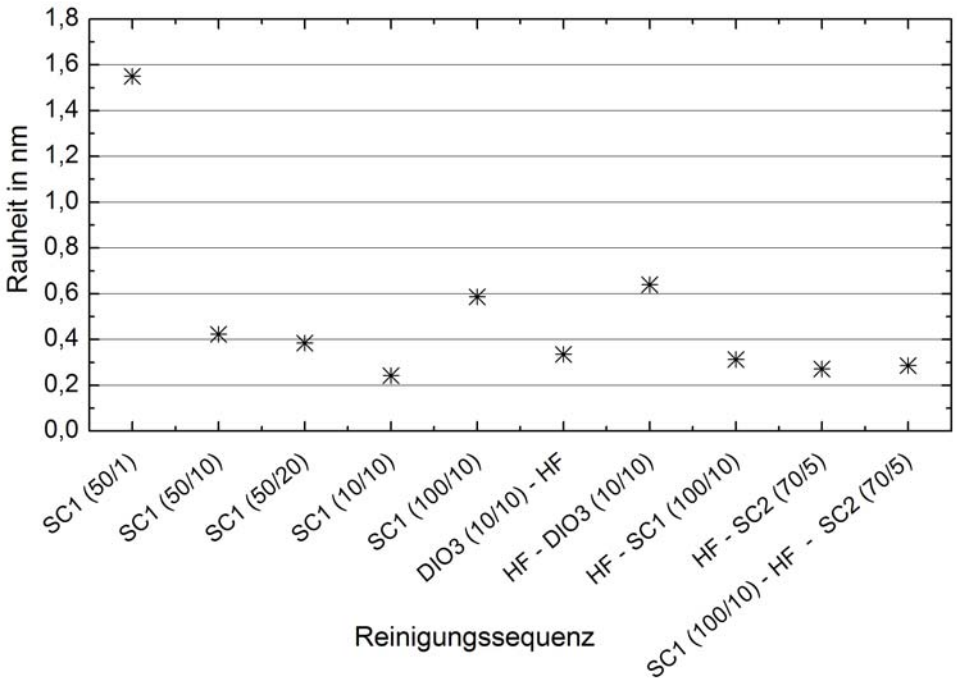


Abbildung 4-10: Die Rauheit (*R*q) wurde aus Rasterkraftmikroskop (AFM)-Aufnahmen von glanzgeätzten FZ-Si-Wafer nach dem Prozessieren in unterschiedlichen Reinigungssequenzen ermittelt. Die Konzentration in der SC1-Lösung sind folgendermaßen angegeben: NH_4OH/H_2O_2. Die Ozonkonzentration in der DIOzonlösung lag bei 10 mg/l und der Prozess dauerte 10 min. Die letzten drei abgebildeten Reinigungssequenzen haben folgende Zusammensetzung: SC1 100g/l NH_4OH / 10g/l H_2O_2, SC2 70 g/l HCl, 5 g/l H_2O_2.

Die aus den AFM-Bildern ermittelte Rauheit ist gegenüber den verschiedenen Reinigungssequenzen in Abbildung 4-10 aufgetragen. Mit zunehmendem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis der SC1-Lösung wird die Oberfläche rauer. Bei einem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis von 50/1 liegt der R_q-Wert bei größer als 1,5 nm, bei einem Verhältnis von 10/10 nur bei 0,25 nm. Die Reinigungssequenz DIOzon-HF führt zu einer Rauheit von 0,32 nm. Die ozonisierte Oberfläche (HF-DIOzon) hat zunächst eine höhere Rauheit von über 0,6 nm. Durch den HF-Dip wird eine glattere Oberfläche erzeugt, als durch die nasschemische Oxidschicht vom DIOzon iniziiert wurde. Die resultierenden Rauheiten auf der Oberfläche liegen bis auf die SC1-Lösung mit dem Verhältnis (50/1) alle in einer Größenordnung.

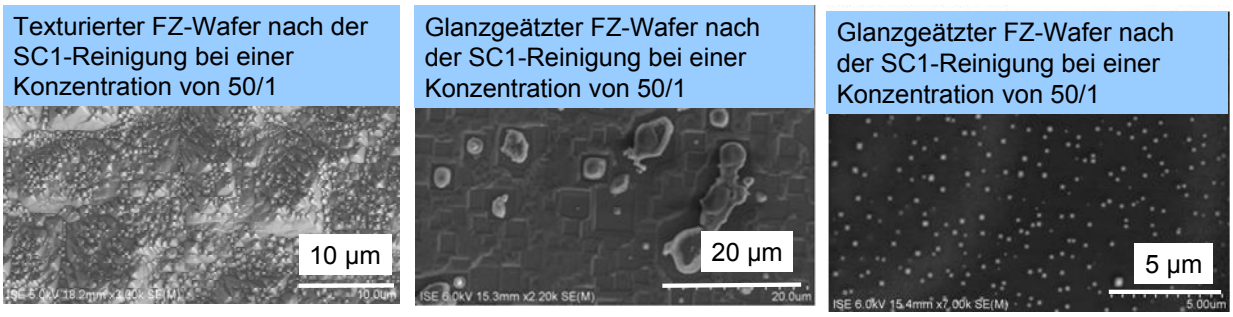


Abbildung 4-11: Die REM-Aufnahmen nach dem Prozessieren in der SC1-Lösung mit einem NH_4OH/H_2O_2 - Verhältnis von 50/1. Ganz rechts ist ein texturierter Wafer mit vielen Mikropyramiden sichtbar. Auf glanzgeätzten Wafern sind leichte Strukturen zu erkennen, die auf eine leichte Texturierung hindeuten.

Bei der SC1 mit dem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis von 50/1, in der nur 1 g/l H_2O_2 enthalten ist, wurden Inhomogenitäten auf der Oberfläche festgestellt. Die Untersuchung der Flecken mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ergab, dass sich auf der Oberfläche inselartige Strukturen mit Mikropyramiden ausbilden (Abbildung 4-11). Infolge der geringen Konzentration von H_2O_2 ist die ätzende Wirkung von NH_4OH so stark, dass sich die Oberfläche wie bei einer alkalischen Textur leicht texturiert und somit auch verantwortlich für die erhöhten Rauheitswerte ist.

4.4.3. Bestimmung der Oxidschicht auf der Oberfläche

Die Charakterisierung der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche mittels XPS-Messung wurde extern durchgeführt und fand an zwei unterschiedlichen Tagen statt. Das Messprinzip des XPS beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem durch Röntgenstrahlung Photoelektronen aus dem Festkörper erzeugt werden. Hirose et al. stellt in seiner Arbeit die Untersuchung der atomaren und elektrischen Eigenschaften der Grenzschicht Si/SiO_2 mittels XPS-Messung vor [Weinberger 1986; Hirose 1988; Takahagi 1988]. Für diese Arbeit ist nur die Information wichtig, ob eine chemische Reaktion mit dem Ozon aus den ozonbasierten Reinigungen stattfindet. Am ersten Messtag wurden die Wafer nach DIOzon, HClOzon, mit nativem Oxid und der Wafer direkt nach dem HF-Dip analysiert. Am zweiten Messtag wurden die Wafer nach SC1, SC2 und DIOzon untersucht. Leider fand bei der zweiten Messung keine Bezugsmessung statt, so dass die Messungen der unterschiedlichen Tage nicht miteinander vergleichbar sind. Jedoch lassen sich aus den einzelnen Messergebnissen wichtige Informationen herauslesen. Die Prozessbedingungen der Lösungen sind wie in Tabelle 4-1 angegeben.

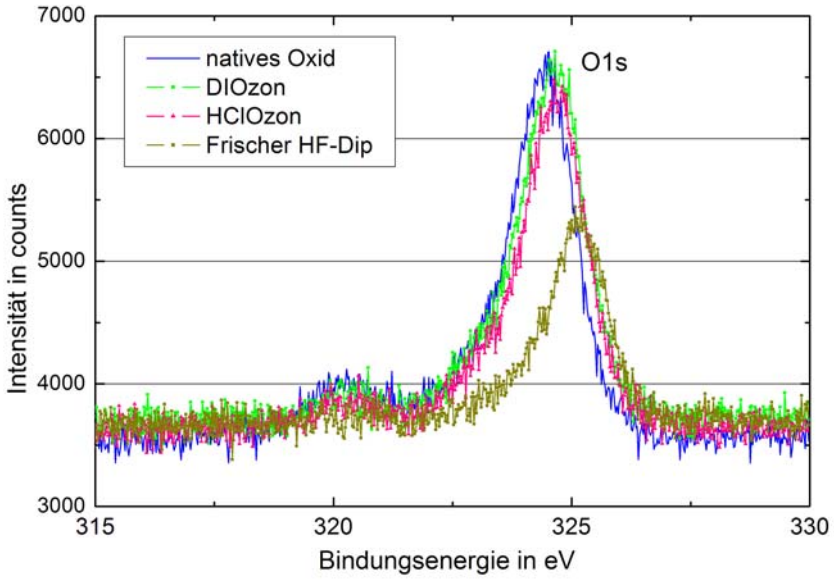


Abbildung 4-12: XPS-Messung von glanzgeätzten FZ-Si-Wafer: out of Box (Wafer mit nativem Oxid), nach DIOzon-Reinigung (10 mg/l Ozon/ 10 min), nach HClOzon-Reinigung (10 mg/l Ozon / 2 min / 50ml HCl) und nach einem HF-Dip (1 % w/w / 1 min). Dargestellt ist ein 1s- Sauerstoffpeak der Messung.

In Abbildung 4-12 ist der 1s-Sauerstoffpeak aus der XPS-Messung von den ozongereinigten Wafern dargstellt. Aus der XPS-Messung konnte nun die Vermutung bestätigt werden, dass in den nasschemischen Reinigungen HClOzon und DIOzon eine Oxidschicht auf der Waferoberfläche aufwächst. Der Wafer, der zuletzt in einer HF-Lösung prozessiert wurde, weist einen Peakshift bei Sauerstoff auf. Auf diesem Wafer ist, wie zu erwarten, kaum Oxid auf der Oberfläche. In der HClOzon- und DIOzon-Reinigung findet eine chemische Reaktion mit der Siliziumoberfläche statt, so dass die Prozessbedingungen der Reinigungen hiermit nochmals bestätigt wurden. Durch einen HF-Dip wird die erzeugte Oxidschicht entfernt.

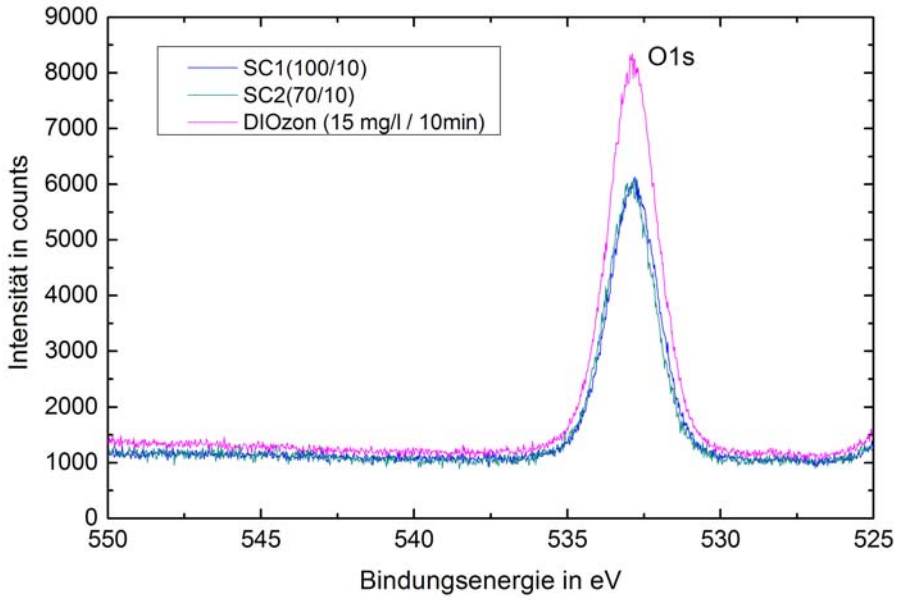


Abbildung 4-13: Der 1s-Sauerstoffpeak der XPS-Messung von FZ-Si-Wafern nach SC1- und SC2-Reinigung und einer DIOzon-Reinigung mit 15 mg/l Ozon und 10 min Prozesszeit. In Klammern sind die Konzentrationen der Lösungen angegeben: SC1(NH_4OH / H_2O_2), SC2(HCl/H_2O_2)

In Abbildung 4-13 ist ebenfalls der Sauerstoffpeak dargestellt, wobei hier die nasschemischen Lösungen SC1, SC2 und DIOzon miteinander verglichen werden. Die XPS-Messung der nasschemischen Oxide nach der SC1- und SC2-Reinigungen zeigen ebenfalls einen deutlichen Sauerstoffpeak. Wie zu erwarten, bilden sich auf der Siliziumoberfläche in den Reinigungslösungen dünne Oxidschichten aus. Zum Vergleich wurde eine XPS-Messung von einem Wafer, der eine DIOzon-Reinigung erhalten hat, mit aufgetragen. Das Signal des ozongereinigten Wafer ist auf der gleichen Position wie die der SC1/SC2 gereinigten Wafer.

4.5. Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit den verschiedenen Charakterisierungsmöglichkeiten von Waferoberflächen nach den nasschemischen Reinigungen, die in den folgenden Versuchen weiterhin verwendet werden. Neben dem Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Metallen in der SC1- und SC2-Lösung wurden die Rauheiten auf der Oberfläche und die Ätzrate, die durch die nasschemischen Lösungen erzeugt wurde, ermittelt. Für die neuentwickelte Ozonreinigung wurden zunächst die Prozessbedingungen der angewendeten Lösungen (DIOzon und HClOzon) ermittelt.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten in der SC1- und SC2-Lösung wurde mittels DE AAS bestimmt. Wie schon von Loewenstein gezeigt, adsorbieren in der SC1-Lösung metallische Verunreinigungen auf die Oberfläche von Silizium. In der SC1-Lösung ist die

Adsorptionsreaktion auf der Oberfläche viel größer als die Desorptionsreaktion. Die Desorption in der SC1-Lösung wird durch das Ätzverhalten des Ammoniumions in der NH_4OH-Lösung ermöglicht. Kleinste Verunreinigungen in der Lösung adsorbieren an der Oberfläche von Silizium. Folglich ist auf eine entsprechende Nachreinigung zu achten bzw. die Lösung auf Verunreinigungen zu untersuchen und entsprechend zu handeln. In der SC2-Lösung findet keine signifikante Adsorption an der Oberfläche statt. Die Metalle werden in der Lösung über Chlorid-Ionen und Wasser komplexiert und in der Lösung gehalten. Auch in verunreinigten Lösungen überwiegt die Desorptionsreaktion in der SC2-Lösung, so dass keine Verunreinigung der Oberfläche nach dem SC2-Prozess zu erwarten ist.

Anhand der Ozonkonzentration in den Lösungen und deren Beständigkeit über einen gewissen Zeitraum wurden die Prozessbedingungen der neuentwickelten Reinigungslösungen ermittelt. In DI-Wasser ist die Ozonkonzentration in einem Zeitraum von 10 min ausreichend konstant. Für die sogenannte DIOzon-Reinigung werden die Prozessbedingungen auf 10 min und 10 mg/l Ozon festgelegt. Bei Zugabe von HCl zeigte sich ein relativ rascher Abfall der Ozonkonzentration in der Lösung. Es entstehen durch Ozon erzeugte HCl-Radikale, die nur sehr kurzlebig sind. Aus diesem Grund ergeben sich für die HClOzon-Reinigung folgende Prozessbedingungen: Es werden 10 mg/l Ozon in DI-Wasser vorgelegt. Kurz vor dem Waferprozessieren werden 50 ml HCl (37 % (w/w)) in das Prozessbecken gegeben und gemischt. Die Reaktionszeit liegt bei nur 2 min.

Abschließend wurden weitere Charakterisierungsmethoden für die Untersuchung der Waferoberfläche nach der Reinigung hinzugezogen. Zum einem wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche mittels XPS-Messung nach den unterschiedlichen Reinigungen betrachtet, zum anderen wurden die Rauheiten und die Ätzraten auf Silizium, die durch die nasschemischen Reinigungen erzeugt werden, bestimmt.

Mittels XPS-Messung konnte gezeigt werden, dass sich in den untersuchten nasschemischen Reinigungen die chemische Zusammensetzung auf der Oberfläche verändert. Es bilden sich nasschemische Oxide auf der Oberfläche nach dem Prozess in den Lösungen SC1, SC2, DIOzon und HClOzon aus. Für die im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelten Reinigungen, DIOzon und HClOzon, konnten die Prozessbedingungen bestätigt werden.

Die Rauheit der Siliziumoberfläche nach den Reinigungen wurde mit AFM bestimmt, und die Ätzrate in den Lösungen wurde aus dem Zurückätzen des Emitters über Schichtwiderstandsmessungen bestimmt. Mit zunehmendem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis in der

SC1-Lösung wird die Oberfläche rauer. Infolge der geringen Konzentration von H_2O_2 ist die ätzende Wirkung von NH_4OH so stark, dass sich die Oberfläche wie bei einer alkalischen Textur leicht texturiert und somit auch verantwortlich für die erhöhten Rauheitswerte ist. Die nach der Reinigungssequenz DIOzon gemessene Rauheit liegt im ähnlichen Niveau zu den Rauheiten, die durch die SC1- und SC2-Reinigung erzeugt wurden.

Die Ätzrate in den nasschemischen Lösungen ist sehr unterschiedlich und abhängig von dem jeweiligen nasschemischen Prozess. In den SC1-Lösungen ist die Ätzrate am größten im Vergleich zur SC2- und Ozon-Reinigung. Mit zunehmenden NH_4OH/H_2O_2 -Verhältnis in der SC1-Lösung nimmt die Ätzrate zu. Der Ätzabtrag der ozonbasierten Lösung und der SC2-Lösung liegen unter 10 nm.

Mit Hilfe der in diesem Kapitel vorgestellten Charakterisierungen und dem Wissen über den Einfluss der nasschemischen Lösungen auf die Siliziumoberfläche wurden die nasschemischen Prozesse in der weiteren Versuchabfolge untersucht. Dies gilt insbesondere für Untersuchung des Einflusses der Reinigung auf die Passivierqualität, die im Kapitel 6 beschrieben werden.

5. VERUNREINIGUNGEN IM TEXTURPROZESS

5.1. Ausgangssituation

Die sauren und die alkalischen Texturlösungen werden in der Siliziumsolarzellenherstellung für die Texturierung bzw. Polierung von Silizium-Wafern verwendet (Kapitel 2.3.). Aufgrund der Kristallorientierung können in der alkalischen Texturlösung nur monokristalline (Cz, FZ) Wafer texturiert werden. In der sauren Texturlösung erhalten die multikristallinen (mc) Wafer unabhängig von ihrer Kristallorientierung ihre Struktur.

In den letzten Jahren wurde die Untersuchung der Zusammensetzung der Texturlösungen und deren Einfluss auf den Prozess intensiv vorangetrieben [Röver 2004; Steinert 2005; Henßge 2006; Röver 2006; Henßge 2007; Patzig 2007]. Mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR), Ionenchromatographie (IC) und/oder Titration können die Bestandteile der Texturlösungen auch während der Prozessierung von Wafern bestimmt werden [Zimmer 2007; Zimmer 2008; Zimmer 2009; Zimmer 2010].

Neben dem Wissen über die Zusammensetzung der Lösung ist, durch den Einsatz in großen Industrieanlagen mit einem Durchsatz von mehreren Tausend Wafern pro Tag, das Interesse an einer Analyse von Verunreinigungen in den Lösungen und deren Einfluss auf den Prozess selbst immens gestiegen. In den Texturlösungen können sich durch den hohen Materialabtrag und durch die Prozessierung von Siliziumwafern unterschiedlicher Qualität relativ hohe Konzentrationen von metallischen Verunreinigungen anreichern. In einigen früheren Veröffentlichungen wurde ein Zusammenhang von metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche und der Pyramideninitiierung beschrieben [Campbell 1987; Campbell 1995] [Tanaka 2000].

Über die Anreicherung von metallischen Verunreinigungen in den Texturlösungen während des Prozessierens ist bislang noch relativ wenig bekannt. Gleichermaßen fand eine systematische Untersuchung der möglichen Verunreinigungen vor dem Texturprozess und deren Einfluss auf den Texturprozess selbst bisher nicht statt.

In diesem Kapitel sind teilweise die Ergebnisse von den von mir betreuten Diplom- und Masterarbeiten enthalten. Sie sind mit [Sonner 2011] und [Bayer 2010] gekennzeichnet.

5.2. Verunreinigung auf der Oberfläche und der Lösung vor der Textur

Die Verunreinigungen auf der Waferoberfläche vor der Texturierung können aus dem Sägeprozess, aus der Lagerung, dem Handling, aber auch aus dem Zellprozess selbst stammen. In Abschnitt 2.4 sind die möglichen Einflüsse von metallischen und organischen Verunreinigungen auf den Zellprozess dargelegt.

5.2.1. Metallische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche

Die metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche stammen hauptsächlich aus dem Sägeprozess. Nach dem Sägeprozess wird eine Reinigung durchgeführt, um die Slurry (Mischung aus Polyethylenglykol, Siliziumresten und Sägedraht) und den Kleber von der Oberfläche zu entfernen. Jedoch geben die Waferhersteller keine Informationen darüber, in welchem Reinheitszustand bezogen auf die Metallkonzentration sich die Waferoberfläche befindet.

Aus diesem Grund wurden die Metallkonzentrationen an der Oberfläche am Wafer, die direkt aus der Transportbox (out of Box) entnommen wurden, mittels DE AAS bestimmt. Es wurden glanzgeätzte FZ- und sägeraue mc-Si-Wafer (pro Gruppe mindestens 5 Wafer) untersucht. Die Metallkonzentration auf der Oberfläche dieser beiden Gruppen sollte produktionsbedingt sehr unterschiedlich sein.

In Abbildung 5-1 sind die Oberflächenkonzentrationen einiger Elemente auf unterschiedlichem Wafermaterial dargestellt. Wie erwartet sind die ermittelten Metallkonzentrationen auf der Oberfläche bezogen auf das untersuchte Material sehr unterschiedlich. Die Metallkonzentrationen der FZ-Si-Wafer sind im Zustand out of Box relativ gering. Die Fe- und Cu-Konzentrationen liegen unter 10^{12} Atome/cm², die Al-Konzentration bei $3 \cdot 10^{12}$ Atome/cm² und für Ni bei knapp über 10^{13} Atome/cm². Bei den mc-Si-Wafern liegen die Konzentrationen der Metalle zwischen 10^{12} und 10^{15} Atome/cm².

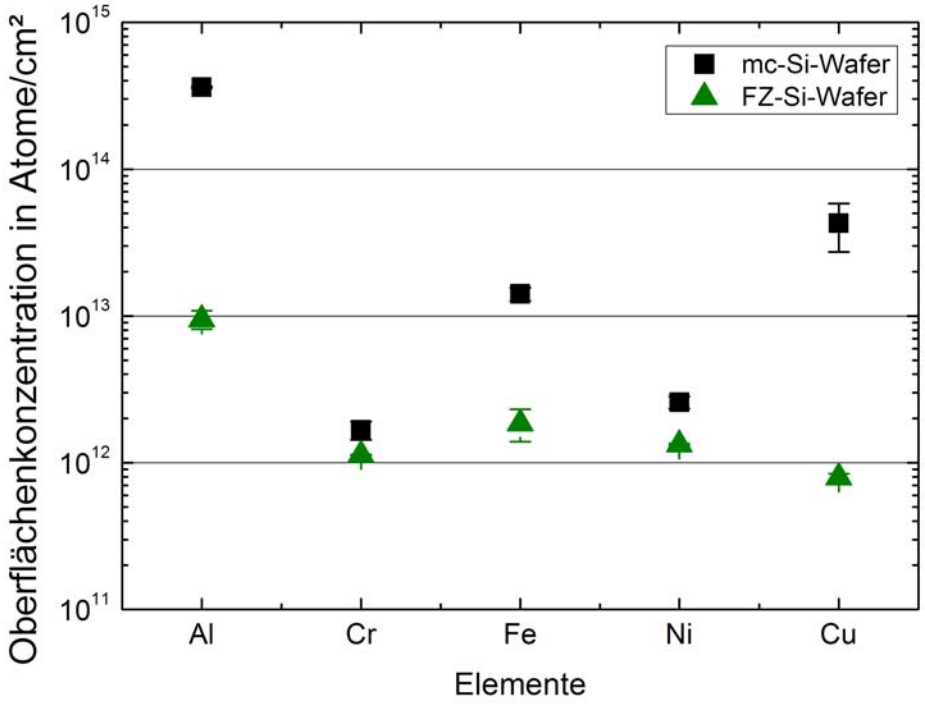


Abbildung 5-1: Die Metallkonzentration an der Waferoberfläche von FZ- und mc-Si-Wafern im Zustand out of Box wurde mittels DE AAS bestimmt. Es wurden pro Gruppe mindestens fünf Wafer untersucht.

Die höheren Metallkonzentrationen auf der mc-Si-Waferoberfläche stammen aus dem Sägeprozess. Der mc-Si-Wafer erhält eine Reinigung nach dem Sägen, der Sägeschaden jedoch wird nicht entfernt. Der FZ-Si-Wafer wird nach dem Sägen glanzgeätzt. Mit diesem Ätzprozess werden der Sägeschaden und somit auch die Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt. Nach dem Glanzätzen erhalten die Wafer ein nasschemisches Schutzoxid, so dass sich keine neuen Verunreinigungen auf der Siliziumoberfläche anlagern können.

5.2.2. Organische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche

Verunreinigungen aus dem Wafering

Im Wafering können nicht nur metallische Verunreinigungen sondern auch unterschiedliche organische Verunreinigungen auf die Waferoberfläche gelangen. Die verwendete hochviskose Sprühflüssigkeit (PEG) sowie die mit dem Schleifmittel angereicherte Slurry haften im Sägeprozess leicht an der Oberfläche des Siliziumwafers. Für den vollautomatischen Sägeprozess wird ein Zweikomponentenkleber verwendet, der die Wafer während des Sägens an einer Verlustplatte fixiert. Anschließend wird der verwendete Kleber in 33 % (w/w) Essigsäure von der Oberfläche gelöst. Diese beiden verwendeten Bestandteile können bei Nichtentfernen von der Oberfläche ebenfalls die weiteren Prozesse beeinflussen.

Verunreinigungen aus der Lagerung

Die organischen Verunreinigungen aus der Lagerung wurden mittels Thermodesorption vor einer Gaschromatographie mit nachgeschalteter Massenspektrometrie (TD GC MS) ermittelt. Es wurden vier verschiedene Wafergruppen untersucht: drei Cz-Si-Wafer, wobei Gruppe A und B schon Texturprobleme in anderen Versuchen aufwiesen, Gruppe C als Referenz und ein FZ-Si-Wafer.

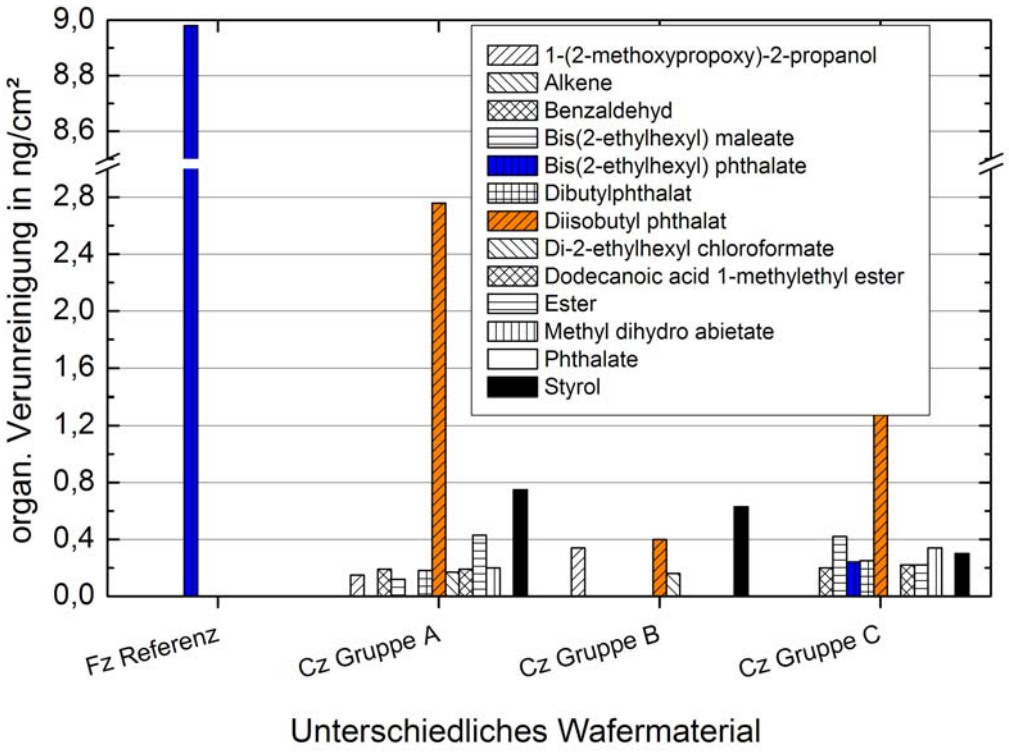


Abbildung 5-2: Ergebnisse der TD GC MS Analyse von unterschiedlichen Wafermaterialien, entnommen aus der von mir betreuten Masterarbeit von [Sonner 2011].

In Abbildung 5-2 sind die Ergebnisse der TD GC MS-Analyse bezogen auf unterschiedlich analysierte Wafer dargestellt. Es wurden viele verschiedene organische Spezies gefunden. Die organischen Spezies, die bei allen Gruppen nachzuweisen waren, sind zur näheren Untersuchung herangezogen worden. Auf den Oberflächen aller Cz-Si-Wafer wurden Styrol und Diisobutylphtalat gefunden und auf der Waferoberfläche des FZ-Si-Wafer Bis(2-ethylhexyl)phtalat. Diese organischen Verbindungen sind Weichmacher und Bestandteile der verwendeten Transportboxen. Die Cz-Si-Wafer werden in anderen Boxen transportiert als die FZ-Si-Wafer; folglich sind unterschiedliche organische Verbindungen auf den Oberfläche zu finden.

Verunreinigungen aus dem Handling

Trotz Handschuhpflicht finden sich immer wieder Fingerabdrücke auf Waferoberflächen. Sie sind oft erst nach den Zellprozessen auf der Oberfläche zu erkennen.

Die Bestandteile eines Fingerabdruckes sind [Keller 2006]:

- Der Hauptbestandteil ist Schweiß, eine wässrige Lösung aus NaCl
- ~10 µg Chlorid (Cl^-)
- ~10-100 µg Aminosäuren bestehend aus Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O)
- ~1 µg Harnstoff (CH_4N_2O)
- ~0,5 µg Ammoniak (NH_3)
- ~5-100 µg Talg (Körperfett)
- Kreatinin, das aus Kreatin ($C_4H_9N_3O_2$) entsteht.

Verunreinigungen aus dem Zellprozess

In einigen Hocheffizienz-Laborzellprozessen werden die Wafer mit Fotolacken beschichtet, so dass Ätz- und Texturierungsprozesse an der Oberfläche vorgenommen werden können (siehe in Kapitel Grundlagen). Der Fotolack wird mit gängigen Druckersystemen auf die Oberfläche aufgebracht. Sie bestehen hauptsächlich aus modifizierten Acrylatharzen und zeichnen sich durch eine gute Beständigkeit in sauren und alkalischen Lösungen bis pH=9 (auch HF-beständig) aus.

Nach dem Prozess wird dieser in den Versuchen verwendete Lack über einen mehrstufigen Reinigungsprozess (Strippen) entfernt:

1. KOH1-Becken: 5 min 3 % (w/w) KOH bei 35 °C
2. KOH2-Becken: 1 min 3 % (w/w) KOH bei Raumtemperatur (Labortemperatur 20 °C)
3. Quick-Dump-Spülung mit DI-Wasser
4. Trocknung im Rinser-Dryer.

5.2.3. Verunreinigungen aus den verwendeten Prozesschemikalien

In der Herstellung der Siliziumsolarzellen werden für die nasschemischen Lösungen Chemikalien der Reinheitsklasse puranal-very large scale integration (vlsi) von Honeywell verwendet. In dieser Reinheitsklasse enthalten die Chemikalien Metallionen typischerweise in einer Konzentration kleiner als 100 ppb.

Das verwendete Wasser wird in einem Ionenaustauscher deionisiert (DI-Wasser). Die Qualität des DI-Wassers wird über die Leitfähigkeit ermittelt. Sie wird mit 17-18 MΩ cm an der Messstelle in den Labornassbänken angegeben. In der Industrie wird die Leitfähigkeit in den Prozesslösungen kaum geprüft. Die verwendeten Becken, in denen die Prozesse laufen, bestehen aus chemikalienbeständigen Kunststoffen. Der Eintrag von metallischen und organischen Verunreinigungen ist daher aus den eingesetzten Chemikalien und den verwendeten Prozessbecken kaum möglich. Im PVTEC-Labor werden durch den Einsatz der Anlagen für unterschiedliche Prozesse ständig die Prozesslösungen abgelassen und erneuert. Aus diesem Grund ist kaum eine Anreicherung von metallischen Verunreinigungen in den Prozesslösungen zu beobachten.

5.3. Alkalische Texturierung

5.3.1. Einfluss der Verunreinigungen auf der Oberfläche vor der Texturierung

Der Einfluss der in Abschnitt 5.2. vorgestellten Verunreinigungen wird - bezogen auf die Texturierung von FZ-Si-Wafern - in einer alkalischen Texturlösung untersucht. Als Ausgangsmaterial wurden glanzgeätzte FZ-Si-Wafer (p-dotiert, 1 Ω cm, 5x5 cm²) verwendet. Der Prozessablauf ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt. Die Wafer wurden vorab in einer modifizierten RCA-Reinigung gereinigt, um einen definiert sauberen Zustand auf der Oberfläche zu erhalten. Der alkalische Texturprozess wurde an einer Labornasschemiebank (~17 l) mit einem Ansatz aus KOH und einem Additiv (DowChemcials) durchgeführt. Die Texturlösung ist auf 80 °C temperiert und der Texturprozess dauert mit dem verwendeten Material 15-20 min. Nach der Textur wurden die Wafer in eine 5 % (w/w) HCl-Lösung bei einer RT für 2 min getaucht, um die Oberfläche von Verunreinigungen aus der Texturlösung zu reinigen.

Die metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche wurden aus einer zertifizierten Referenzlösung (ICP VII Mehrelement-Standard) aufpipettiert und unter Stickstoffatmosphäre eingetrocknet. Die organischen Verunreinigungen aus der Lagerung sowie die Slurry und die Polyethylenglykollösung (PEG) wurden ebenfalls in entsprechender Konzentration auf die

Oberfläche pipettiert. Der Kleber wurde in 33 % Essigsäure gelöst und anschließend auf die Oberfläche pipettiert. Des Weiteren wurde die Oberfläche mit einem Fingerabdruck verunreinigt. Für die Verunreinigung mit Fotolack wurde der Wafer wie in Abschnitt 5.2. beschrieben bedruckt und gestrippt.

Für die Auswertung wurden Reflexionsmessungen durchgeführt, sowie konfokale Mikroskop- und Scan-Aufnahmen von der Oberfläche angefertigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Reflexionswerte in eine gewichtete Reflexion umgerechnet. In die Berechnung geht der Zusammenhang der internen Quanteneffizienz und die Abhängigkeit der Wellenlänge ein. Die gewichtete Reflexion wird wie folgt angegeben:

$$R_{gew} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \frac{q\lambda}{hc} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \cdot \frac{q\lambda}{hc} d\lambda} \qquad 5\text{-}1$$

(R_{gew} ist die gewichtete Reflexion, $IQE(\lambda)$ die interne Quanteneffizienz, $R(\lambda)$ die Reflexion der Probe, q die Elementarladung, λ die Wellenlänge, h Planck Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und $S(\lambda)$ das Spektrum bei AM 1,5).

Die Mikroskopbilder wurden mit der am Gerät verfügaren Software (vom Hersteller Olympus LEXT) weiterbearbeitet, so dass noch andere Parameter (Oberflächenrauigkeit S_q, Pyramidenspitzenverteilung) zur Auswertung herangezogen wurden.

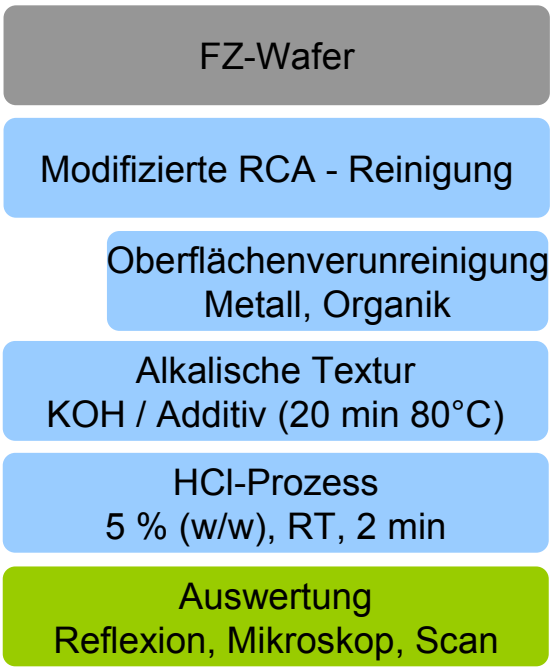


Abbildung 5-3: Schematischer Prozessablauf der durchgeführten Versuche.

5.3.1.1. Metallische Oberflächenverunreinigung

Im Folgenden wird der Einfluss von metallischen Verunreinigungen der Waferoberfläche auf die Texturierung untersucht. EinTeil der FZ-Si-Wafer wurde mit Metallen verunreinigt. Die Verunreinigung der Oberfläche mit Metallen wurde aufpipettiert und die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche liegen zwischen 0,1 bis 1 mg/l. Der Prozessablauf findet wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben statt, wobei die Texturierung einiger Wafer schon nach 3 min beendet wurden. Neben der Reflexion wurden die konfokalen Mikroskop-aufnahmen ausgewertet.

Tabelle 5-1: Gewichtete Reflexion und Rauheit der alkalisch texturierten Wafer in Abhängigkeit der Oberflächenverunreinigung mit Metallen. Die dargestellten Ergebnisse stammen von den Wafern nach 15 min in der alkalischen Texturlösung. Die Tabelle ist aus [Sonner 2011] entnommen.

Oberflächenverunreinigung in mg/l	**Gewichtete Reflexion in %**	**Oberflächenrauheit S_q in µm**
Ohne Verunreinigung	11,5	1,04
0,01	11,6	1,07
0,10	11,8	1,04
1,00	11,9	0,74

In Tabelle 5-1 sind die unterschiedlichen aufgetragenen Metallkonzentrationen auf der Oberfläche und deren Einfluss auf die Reflexion und die Oberflächenrauheit dargestellt. Es ist nur ein sehr geringer Einfluss der metallischen Oberflächenverunreinigung bezüglich der Parameter Reflexion und Oberflächenrauheit zu erkennen. Die Wafer weisen alle eine gewichtete Reflexion unter 12 % auf, wobei ein minimaler Anstieg mit steigender Konzentration beobachtet werden kann. Ohne Verunreinigung erhält man nach der Textur eine Reflexion von 11,5 %. Bei einer Verunreinigung der Oberfläche von 1 mg/l erhält man eine Reflexion von 11,9 %. Die Oberflächenrauheit liegt über 1,04 bis zu einer Metallkonzentration von 0,1 mg/l auf der Oberfläche. Bei einer Metallkonzentration von 1 mg/l auf der Oberfläche ist die Oberflächenrauheit niedriger als in den anderen Versuchgruppen (0,74).

In Abbildung 5-4 sind einige Mikroskop-Aufnahmen nach zwei Texturzeiten eines nicht verunreinigten und eines mit Metallen verunreinigten Wafers dargestellt. In den Mikroskop-Aufnahmen ist nach 3 min zu erkennen, dass die Pyramidenanzahl bei der verunreinigten Waferoberfläche größer ist als bei der nicht verunreinigten Oberfläche. Nach 15 min ist dieser Unterschied nicht sichtbar. Alle Oberflächen sind makroskopisch homogen und vollständig texturiert.

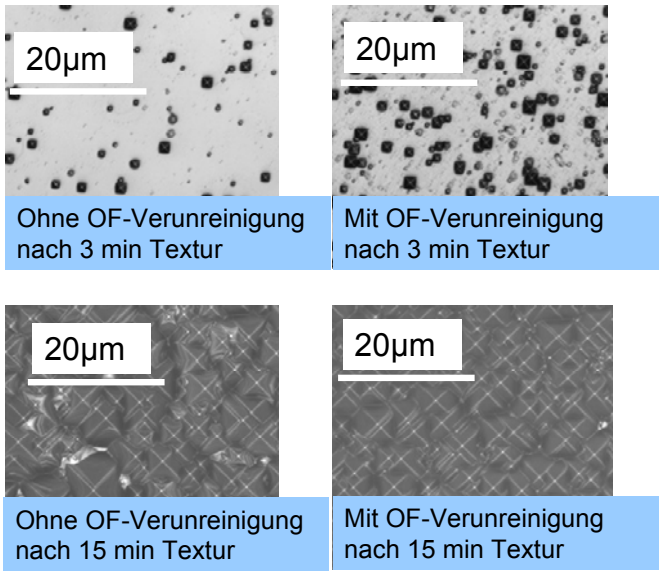


Abbildung 5-4: Konfokalmikroskop-Aufnahmen von den alkalisch texturierten Wafern mit Metallen verunreinigter und nicht verunreinigter Waferoberfläche (OF). Nach 3 min Texturzeit in der Texturlösung (KOH/H_2O/Additiv) ist zu erkennen, dass die Pyramidenanzahl bei den verunreinigten Wafern größer ist als bei den nicht verunreinigten Wafern. Nach 15 min Texturzeit ist der Unterschied nicht mehr sichtbar.

Über die Auswertung der Pyramidenanzahl wird der Effekt der vermehrten Pyramideninitiierung nochmals deutlich (Abbildung 5-5). Bei einer Konzentration von 1 mg/l auf der Oberfläche wurden vermehrt kleine Pyramiden (4-5 µm) ermittelt, während bei allen anderen OF-Verunreinigungen eine gleichmäßigere Verteilung über die Pyramidenhöhe von (3-7 µm) zu erkennen ist. Die Initiierung von Pyramiden durch Metalle auf der Waferoberfläche wurde schon von Gosálvez [Gosálvez 2003] festgestellt.

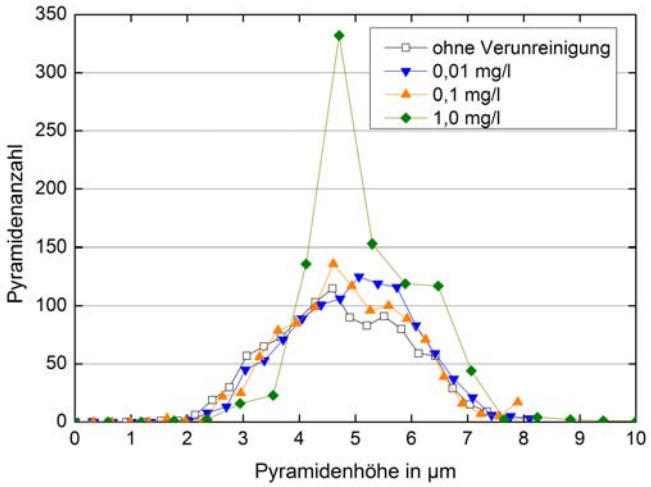


Abbildung 5-5: Pyramidenspitzenverteilungen der alkalisch texturierten Wafer von nicht verunreinigten bis zu einer Metallkonzentration von 1 mg/l verunreinigten Waferoberflächen (n=2) wurden mit der Software µsurf (Nanofocus) ausgewertet. Die Wafer wurden 15 min alkalisch texturiert. Die Abbildung ist entnommen aus [Sonner 2011].

5.3.1.2.Organische Oberflächenverunreinigungen

In diesem Versuchsabschnitt wurde der Einfluss einiger organischer Verunreinigungen auf die Texturierung der Oberfläche und auf die Texturlösung erforscht. Die untersuchten organischen Verunreinigungen stammen aus dem Wafering (Kleberreste), aus der Lagerung (Weichmacher) sowie aus dem Zellprozess (Fotolacke).

Organische Verunreinigungen aus der Lagerung

Styrol und Diisobutylphtalat wurden auf allen CZ-Si-Wafern gefunden, Bis(2-ethylhexal)phtalat wurde in erhöhter Konzentration auf dem FZ-Si-Wafer gefunden. Diese organischen Verbindungen wurden entsprechend der gefundenen Konzentration auf die Waferoberfläche pipettiert und unter Stickstoffatmosphäre eingetrocknet. Die Wafer wurden - wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben – texturiert, die Oberflächen anschließend mit Reflexionsmessung, Mikroskop- und Scanaufnahmen ausgewertet.

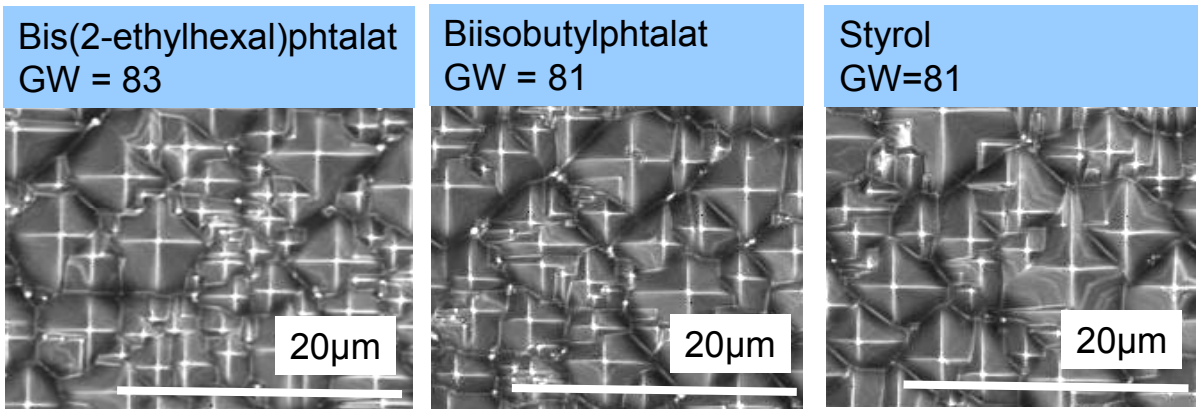


Abbildung 5-6: Konfokalmikroskop-Aufnahmen nach 15 min alkalischer Texturierung mit zuvor initiierter organischen OF-Verunreinigungen. Die Grauwerte der Scan-Images sind mit aufgetragen. Der Grauwert einer vergleichbar texturierten Oberfläche ohne Verunreinigung liegt bei 81±3.

Als Ergebnis kann festgehalten werden: Die organischen Verunreinigungen aus der Lagerung haben keinen sichtbaren Einfluss auf die Texturierung der Oberfläche und auch keinen Einfluss auf den Texturprozess selbst (Abbildung 5-6). Die alkalisch texturierte Oberfläche ist homogen; es sind keine Störungen sichtbar. In den Mikroskopaufnahmen der Abbildung 5-6 sind deutlich die pyramidenähnlichen Strukuren zu erkennen. Die Auswertungen der Pyramidengröße und Verteilung zeigen keine Abweichungen gegenüber dem Referenzwafer ohne Verunreinigung. Die ermittelten Grauwerte aus den gescannten Aufnahmen liegen alle in einem Bereich und entsprechen dem Wert des nicht verunreinigten Wafers. Abschließend

wurden noch die gewichteten Reflexionen ermittelt: Sie liegen für alle drei Verunreinigungen unter 12 %.

Ein Einfluss der untersuchten organischen Verbindungen auf den Texturprozess kann somit ausgeschlossen werden. Insbesondere in der untersuchten Konzentration werden die organischen Verunreinigungen in der Lösung schnell von der Oberfläche gelöst und stören somit die Texturierung nicht mehr.

Organische Verunreinigungen aus dem Wafering

Im Wafering werden die Wafer unterschiedlichsten Verunreinigungen ausgesetzt. In den folgenden Versuchen wird der Einfluss der Slurry, des PEG und des Zweikomponenten-Klebers zum Festhaften der Wafer genau untersucht.

Die Verunreinigungen werden aufpipettiert und in einer Stickstoffatmosphäre eingetrocknet. Die Wafer werden wie in Abschnitt 5.3.1 prozessiert. Die Auswertung erfolgt wieder mittels Reflexionsmessung, Mikroskop- und Scanaufnahmen.

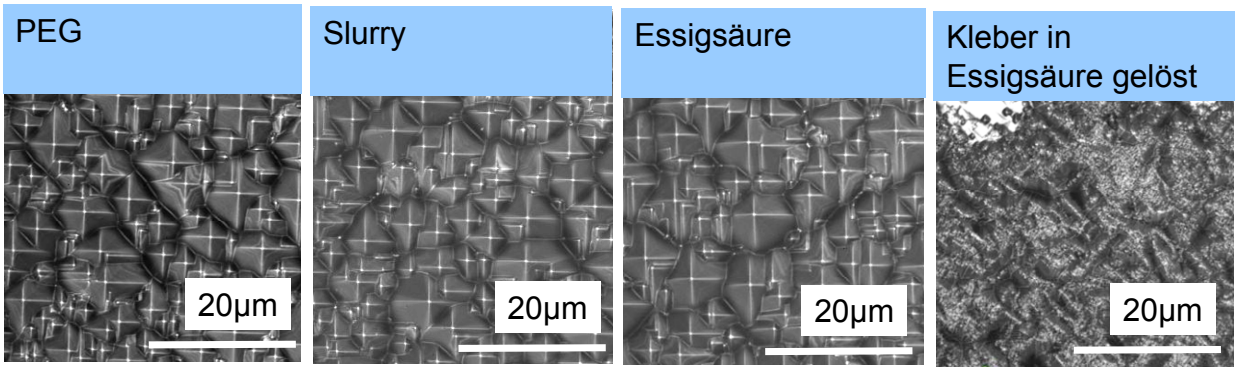


Abbildung 5-7: Die Wafer wurden 15 min lang alkalisch texturiert. Die Konfokal-Mikroskopaufnahmen zeigen deutlich den Einfluss des Klebers auf die texturierte Oberfläche. Es findet keine Texturierung der Oberfläche auf dem FZ-Si-Wafer mit Kleberverunreinigung statt. Die anderen Verunreinigungen haben keinen Einfluss auf die Texturierung.

In Abbildung 5-7 sind die Mikroskop-Aufnahmen von verschieden organisch verunreinigten Oberflächen nach der alkalischen Texturierung dargestellt. Die untersuchten Verunreinigungen PEG und Slurry aus dem Wafering zeigen keinen Einfluss auf die Texturierung auf der Oberfläche. Die Pyramiden sind homogen über den Wafer verteilt und es finden sich keine sichtbaren Störungen der texturierten Oberfläche. Die gewichteten Reflexionswerte (< 12 %) und der Grauwert (~ 85) des gescannten Bildes liegen im gleichen Bereich wie der Referenzwafer ohne Verunreinigung. Die Mikroskopaufnahme des Klebers unterscheidet sich dagegen stark von den anderen Aufnahmen. Die Texturierung auf der

Oberfläche ist eindeutig verhindert. Es finden sich keine Pyramiden auf der Oberfläche. Die Essigsäure, mit der der Kleber nach dem Sägen entfernt wird, hat keinen Einfluss auf die Texturierung.

Die untersuchten Verunreinigungen aus dem Wafering (Slurry, PEG, Essigsäure) sind in der wässrigen Texturlösung leicht löslich und stören die Texturierung nicht. Der Kleber dagegen löst sich in der alkalischen Texturlösung nicht von der Oberfläche und stört ihre Texturierung. Es können sich auch nach 20 min keine Pyramiden auf der Oberfläche ausbilden. Aus diesem Grund ist eine Reinigung zwingend erforderlich.

Organische Verunreinigung vom Handling

Fingerabdrücke finden sich trotz dem Handling mit Handschuhen immer wieder auf den Waferoberflächen. Wie stark der Einfluss der Fingerabdrücke auf die alkalische Textur ist, wurde in der nächsten Versuchsreihe untersucht. Nach der Verunreinigung werden die Wafer, wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, texturiert. Die Auswertung wird auch hier mittels Reflexionsmessung, Mikroskop- und Scanaufnahmen durchgeführt.

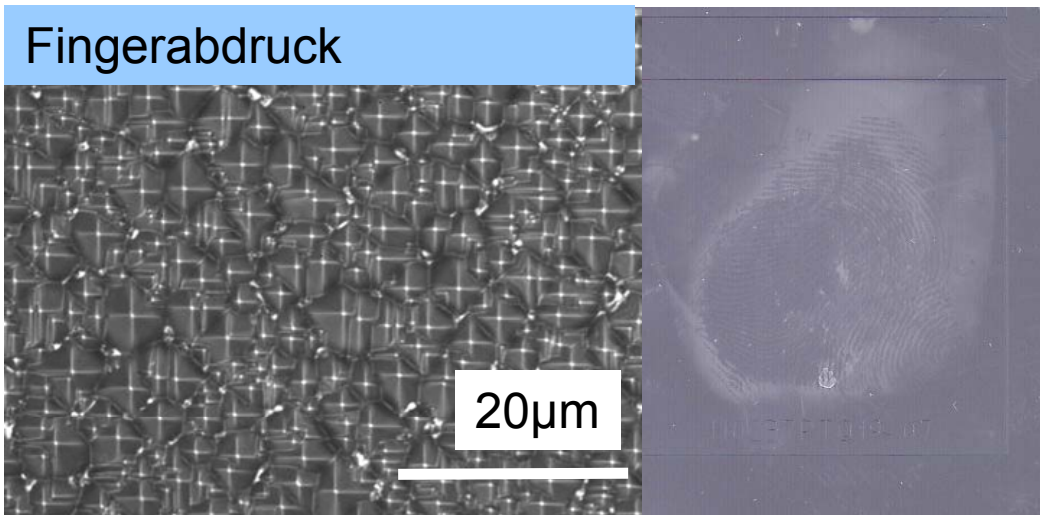


Abbildung 5-8: Konfokal-Mikroskopaufnahme (links) und Scan (rechts) der mit einem Fingerabdruck verunreinigten FZ-Si-Waferoberfläche nach alkalischer Textur (15 min).

In Abbildung 5-8 sind eine Mikroskop-Aufnahme und ein Scan-Bild eines alkalisch texturierten Wafers mit vorherigem Fingerabdruck als Verunreinigung dargestellt. Nach der alkalischen Texturierung sind Fingerabdrücke weiterhin sichtbar (Scan-Aufnahme). Es entstehen auf der Oberfläche viele kleine Pyramiden, deren Reflexionswerte etwas höher liegen (jedoch noch unter 12 % gewichteter Reflexion). Diese Verunreinigung hat somit auf die elektrischen Eigenschaften keinen weiteren Einfluss, da die Reflexion der entscheidende

Parameter ist [Nievendick 2012]. Allerdings werden Zellen auch auf ihre Homogenität optisch bewertet, was eine Vermeidung von Fingerabdrücken voraussetzt, bzw. ihre Reinigung bedingt.

Organische Verunreinigung aus Hocheffizienz-Zellprozessen

Für die Untersuchung, inwieweit der Fotolack aus dem Hocheffizienz-Zellkonzept die alkalische Textur beeinflusst, wurden die Wafer mit dem Lack bedruckt und gestrippt. Die Wafer werden wie in Abschnitt 5.3.1 prozessiert. Die Auswertung wurde wieder mittels Reflexionsmessung, Mikroskop- und Scan-Aufnahmen durchgeführt.

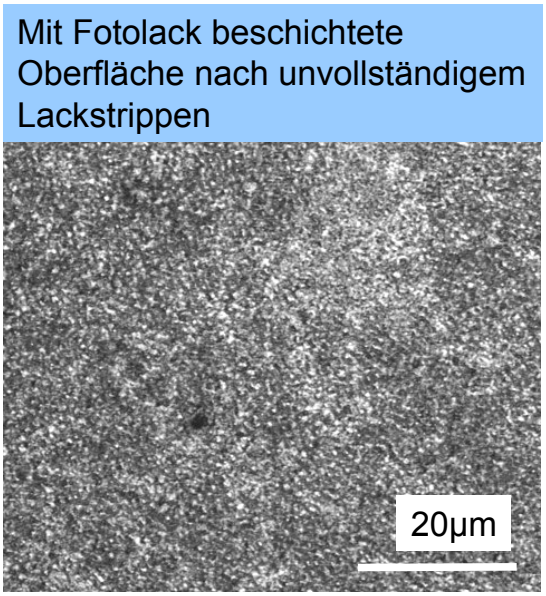


Abbildung 5-9: Konfokal-Mikroskopaufnahme eines alkalisch texturierten FZ-Si-Wafers nach gestripptem Fotolack. Die Texturierung der Oberfläche wurde verhindert. Der Grauwert liegt bei 123 und die gewichtete Reflexion bei ~ 26 %, also deutlich höher als bei homogen texturierten Wafern nach 15 min Texturierung zu erwarten wäre.

Wie in der Abbildung 5-9 zu sehen ist, stört der Fotolack die alkalische Texturierung der Oberfläche immens. Es konnten keine Pyramiden in den Mikroskopaufnahmen ermittelt werden. Der verwendete Stripping-Prozess ist nicht in der Lage, den Lack von der Oberfläche komplett zu entfernen. Nach 15 min in der Texturlösung hat der Wafer eine gewichtete Reflexion von 26 % und einen Grauwert von 123.

Neben dem Verhindern der Texturierung auf der Oberfläche selbst, können schon kleinste Mengen in der Texturlösung dazu führen, dass die Texturlösung nicht mehr verwendet werden kann.

5.3.2. Reinigung von Oberflächenverunreinigungen

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss einiger organischer Verunreinigungen auf die Texturierung beschrieben. Um eine homogene und vollständige alkalische texturierte Oberfläche zu erhalten, müssen die Wafer gereinigt werden. Die Reinigungen werden für die Verunreinigungen Fingerabdruck, Kleber und Fotolack evaluiert. Die Verunreinigungen auf der Oberfläche werden wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben aufgetragen. Auf die Entfernung von metallischen Verunreinigungen wird ebenfalls kurz eingegangen. Die untersuchten Reinigungen sind die SC1-Reinigung, eine KOH-haltige Lösung und eine HClOzon-basierte Reinigung. Die SC1-Reinigung ist für die Entfernung von organischen Verunreinigungen entwickelt worden, wobei auch Metalle teilweise oxidiert und abgeätzt werden können. Die KOH-haltige Lösung wurde mit einbezogen, da sie ebenfalls durch ihren ätzenden Charakter zur Entfernung von organischen Verunreinigungen verwendet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine neue Reinigungssequenz in der Silizium-Solarzellenherstellung entwickelt werden: die HClOzon-Reinigung, die in diesem Versuchsabschnitt Anwendung findet. Das Ozon oxidiert organische Verunreinigungen auf der Oberfläche und durch die HCl-Lösung werden Metalle gelöst. Die Prozessbedingungen werden in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 5-2: Prozessbedingungen der durchgeführten Reinigungen

Reinigungssequenz	**SC1**	**KOH**	**HClOzon**
Chemikalien	NH_4OH / H_2O_2	KOH	HCl / Ozon
Konzentrationen	100 / 10 g/l	40 g/l	0,5 % (w/w) / 10 mg/l
Temperatur	80 °C	RT	RT
Zeit	10 min	10 min	2 min

Alle Reinigungen wurden in Labornasschemiebänken (10-15 l Badvolumen) durchgeführt. Direkt nach den Reinigungen wurden die Wafer texturiert und anschließend mittels Reflexionsmessung, Mikroskop- und Scanaufnahmen ausgewertet.

5.3.2.1. Reinigung organischer Oberflächenverunreinigungen

Verunreinigungen aus dem Handling

Fingerabdrücke sind – wie gezeigt - nach der alkalischen Texturierung oft noch zu erkennen. Die Inhomogenitäten auf der Oberfläche werden durch die Entstehung kleinerer Pyramiden hervorgerufen (Vergleiche 5.3.1.2). Die Wafer wurden direkt vor der Texturierung gereinigt

(wie in Tabelle 5-2 aufgeführt). Die Bedingungen des alkalischen Texturprozesses sind in Abschnitt 5.3.1 vorgestellt.

Abbildung 5-10: Die Scanaufnahmen zeigen die Unterschiede der Reinigungseffizienz bezogen auf den Fingerabdruck als Verunreinigung am deutlichsten. Für die Reinigungen SC1 und KOH ist der Fingerabdruck kein Problem. Sie entfernen ihn restlos und die texturierte Oberfläche sieht homogen aus. Die HClOzon-Reinigung ist für organische Verunreinigungen wie den Fingerabdruck nicht effektiv genug.

Anhand der Scanaufnahmen lässt sich die Effizienz der Reinigungen von organischen Verunreinigungen sehr gut erkennen (Abbildung 5-10). Die ermittelten Reflexionswerte nach der Texturierung der unterschiedlich gereinigten Wafer liegen alle unter 12 % (Abbildung 5-11). Die aus den Scanaufnahmen ermittelten Grauwerte liegen um die 85, wobei kein Unterschied zwischen der homogenen und der nicht homogenen Oberfläche ermittelt wurde. Die KOH- und SC1-Reinigungen sind, wie zu erwarten war, sehr effektiv in der Entfernung von Fingerabdrücken. Die HClOzon-Reinigung hingegen ist unter den verwendeten Prozessbedingungen nicht effektiv genug. Durch die Veränderung der Parameter, etwa durch die Erhöhung der Ozonkonzentration, könnte eine Reinigung des Fingerabdruckes aber möglich sein.

Verunreinigungen aus dem Wafering

Wie in Abschnitt 5.3.1.2 gezeigt wurde, stört der Kleber die Initiierung der Pyramiden beträchtlich. Eine homogene Textur wird verhindert. Auf der Oberfläche sind keine Pyramiden zu erkennen und die Reflexionswerte sind viel zu hoch. Direkt vor der alkalischen Textur wurden die Reinigungen prozessiert (nach Tabelle 5-2). Auch hier wurde die alkalische Textur wie in Abschnitt 5.3.1 durchgeführt und ausgewertet.

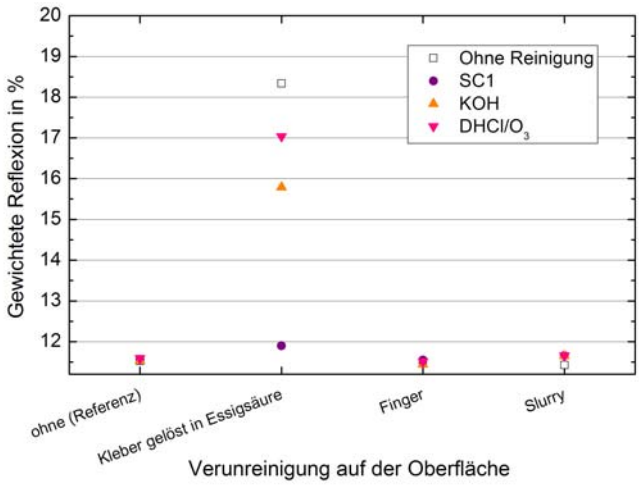


Abbildung 5-11: Die Reflexionswerte der alkalisch texturierten Wafer mit der Kleberverunreinigung sind nur für die SC1- Reinigung in einem akzeptablen Bereich unter 12 %. Die KOH- und HClOzon-Reinigungen sind nicht effektiv genug, den Kleber zu entfernen.

Anhand der in Abbildung 5-11 dargestellten gewichteten Reflexionswerte lässt sich die Effizienz der Reinigung bezogen auf den Kleber erkennen. Die Kleberreste lassen sich nur durch die SC1-Reinigung effektiv entfernen. Die erhaltenen Reflexionswerte liegen nach der SC1-Reinigung unter 12 %. Für die anderen beiden Reinigungen (HCl und KOH) sind sie zu hoch (> 15 %). Die Reflexionswerte sind ein Indiz dafür, dass die Oberfläche nicht gut texturiert wurde. Für die Referenzwafer ohne Verunreinigung, den mit dem Fingerabdruck verunreinigten Wafern und den mit der Slurry verunreinigten Wafern liegen die gewichteten Reflexionswerte unabhängig der Reinigung unter 12 %. Gerade für den Fingerabdruck konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Reflexion für eine Auswertung der texturierten Oberfläche herangezogen werden darf, sondern dass auch die Auswertung der Scan-Aufnahmen berücksichtigt werden sollten. Inhomogenitäten der texturierten Oberfläche können trotz guter Reflexionswerte unter 12 % auftreten.

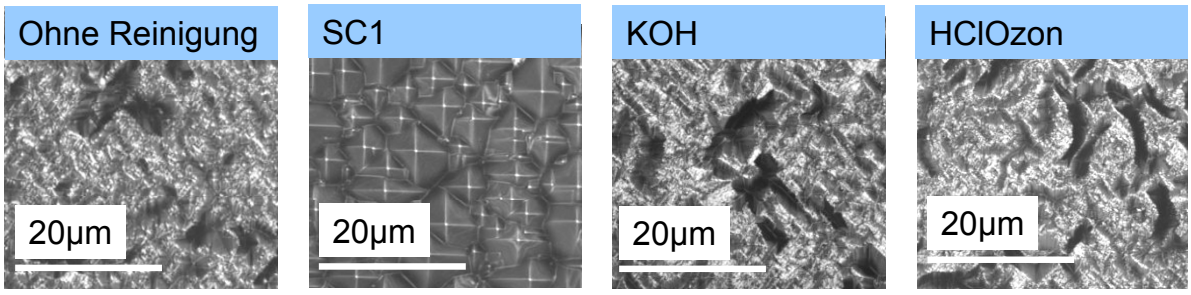


Abbildung 5-12: Mikroskop-Aufnahmen der alkalisch texturierten Wafer. Die Wafer sind mit dem Kleber verunreinigt worden und durch die SC1-, KOH-, und HClOzon-Reinigung vor der alkalischen Textur prozessiert. Nur die SC1-Reinigung hat den Kleber effektiv entfernt und die typischen Pyramiden konnten sich bilden.

Betrachtet man nun die Mikroskopaufnahmen (Abbildung 5-12), sind gleichmäßige Pyramiden nur auf der SC1-gereinigten Oberfläche zu erkennen. Nach den beiden anderen Reinigungen (HClOzon und KOH) finden sich nach der Texturierung nicht einmal kleine Pyramiden auf der Oberfläche. Der Kleber wurde nicht komplett durch die KOH- und die HClOzon-Reinigung entfernt und verhindert die Texturierung der Oberfläche.

Verunreinigungen aus dem Zellprozess

Reste vom Fotolack aus den Prozessen für Hocheffizienz-Zellen führen ebenfalls – wie gezeigt – zu deutlichen Störungen der Texturierung der Waferoberfläche. Die Wafer müssen nach dem Entfernen des Fotolackes noch eine weitere Reinigungssequenz erfahren, so dass die organischen Reste komplett entfernt werden und die Texturierung nicht behindert wird. Die Wafer wurden gelackt, gestrippt und anschließend gereinigt. Nach den Reinigungen wurden sie alkalisch texturiert und ausgewertet (vergleiche Abschnitt 5.3.1).

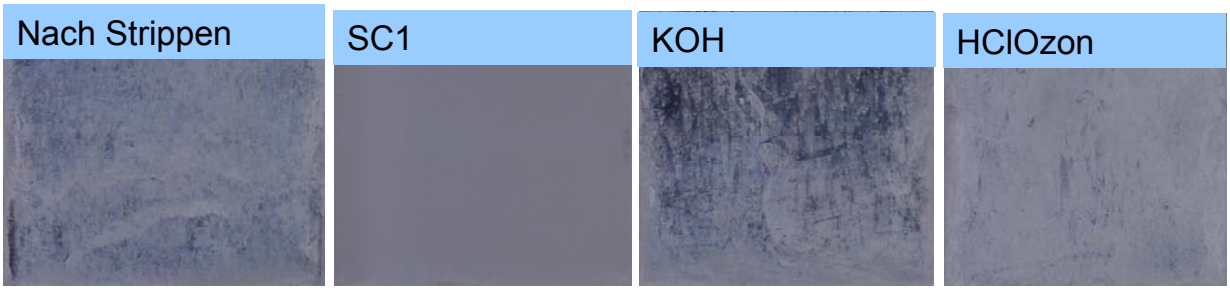


Abbildung 5-13: Scanaufnahmen der texturierten Wafer nach Lacken, Strippen und Reinigen. Nur die SC1-Reinigung ist effektiv genug, um die Lackreste von der Oberfläche zu entfernen.

In den Scan-Aufnahmen in Abbildung 5-13 ist die Effizienz der unterschiedlichen Reinigungen bezüglich der Entfernung der Lackreste gut zu erkennen. Die Wafer, die einer SC1-Reinigung unterzogen wurden, sind homogen texturiert und haben eine Reflexion von unter 12 %. Die Oberflächen nach den anderen beiden Reinigungen (KOH und HClOzon) sehen sehr inhomogen aus. Die Texturierung wurde durch die organischen Reste auf der Oberfläche verhindert. Die Reflexionswerte liegen hier bei über 26 %. Diese beiden Reinigungen können jedoch durch Variation der Prozessbedingungen angepasst werden. In weiteren Versuchen konnte z.B. durch Erhöhung der Temperatur in der KOH-Lösung der Lack besser entfernt werden.

5.3.2.2.Reinigung von metallischen Verunreinigungen

Die metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche führen bei dem alkalischen Texturprozess zu vermehrten kleineren Pyramiden. Auf die Reflexionswerte oder die Homogenität der Texturierung haben sie nur minimalen Einfluss. Für die Evaluierung von Reinigungen und deren Anwendung auch vor anderen Prozessen ist die Reinigung von Metallen allerdings wichtig. Die metallischen Verunreinigungen werden aus einer Referenzlösung (ICP VII Mehrelement) mit einer Konzentration von 10^{16} Atome/cm² auf die Oberfläche pipettiert. Die jeweiligen Metallkonzentrationen auf der Oberfläche werden mit der DE AAS direkt nach der Reinigung ermittelt.

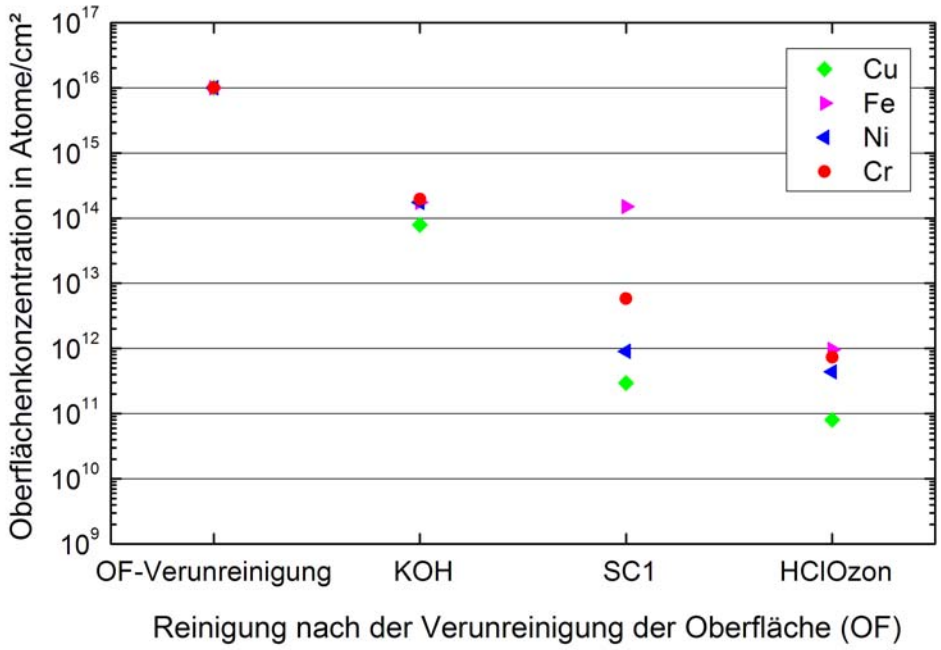


Abbildung 5-14: Reinigungseffizienz der Reinigungen für metallische Verunreinigungen auf der Oberfläche. Die Oberflächen wurden mit der DE AAS analysiert. Die HClOzon-Reinigung entfernt metallische Verunreinigungen von der Oberfläche am besten.

Die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche bezogen auf die unterschiedlichen Reinigungen sind in Abbildung 5-14 dargestellt. Für die Entfernung von metallischen Verunreinigungen sind die Reinigungen unterschiedlich wirksam. Die KOH-Reinigung schneidet am schlechtesten ab. Die metallischen Verunreinigungen sind immer noch mit einer Konzentration von 10^{14} Atome/cm² auf der Oberfläche zu finden. Die SC1-Reinigung reinigt je nach beobachtetem Element etwas besser. Für Kupfer, Nickel und Chrom reduzieren sich die Konzentrationen auf der Oberfläche auf unter 10^{13} Atome/cm². Die Eisenkonzentration liegt nach der SC1-Reinigung noch bei über 10^{14} Atome/cm², also ähnlich wie nach der KOH-

Reinigung. Die OzonHCl-Reinigung ist bezogen auf die Entfernung der metallischen Verunreinigungen die stärkste Reinigung. Alle beobachteten Metallkonzentrationen liegen nach der Reinigung unter 10^{12} Atome/cm².

5.3.3. Spurenanalytische Prozessuntersuchung

Nachdem in den vorherigen Abschnitten der Einfluss von metallischen und organischen Verunreinigungen vor der Textur auf die Texturierung der Wafer untersucht wurde, wurde in diesem Versuchsabschnitt die Anreicherung von metallischen Verunreinigungen in der Prozesslösung während des Prozessierens der Wafer analysiert.

Während der Prozessierung von knapp 3500 sägerauen monokristallinen Wafern wurde die alkalische Texturlösung (KOH/Additiv von der Firma DongWu) analytisch untersucht. Der Prozess wurde in einer großen Batch-Anlage (Fassungsvolumen ~100 l) im PVTEC durchgeführt. Maximal 100 Wafer passen in einen Träger und entsprechen einem Durchlauf. Es wurde nach jedem Durchlauf eine Probe aus dem Becken entnommen. Die Zusammensetzung der Lösung wurde mit Hilfe der Titration ermittelt und die anorganischen Verunreinigungen mittels ICP OES bestimmt. Der alkalische Texturprozess findet bei 80 °C statt und dauert 20 min. Es wird für jedem Durchlauf KOH und das Additiv zudosiert.

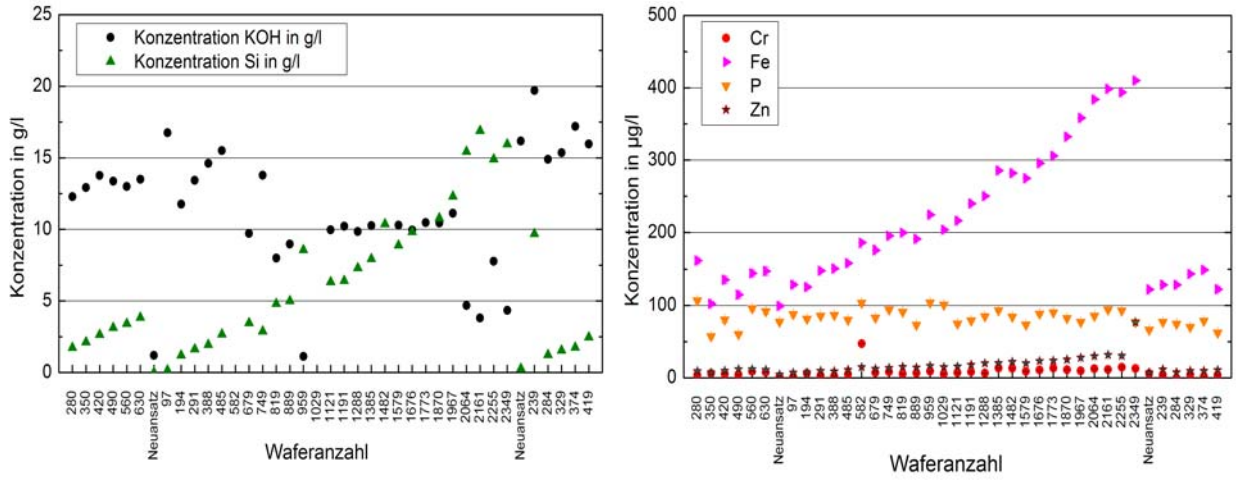


Abbildung 5-15: Während der Prozessierung von 3500 monokristallinen Wafern durch die alkalische Texturlösung in einer Batch-Anlage wurden Proben von der Prozesslösung gezogen. Die Zusammensetzung der Texturlösung wurde mit Titration ermittelt und die anorganischen Verunreinigungen aus der ICP OES ermittelt. Die Siliziumkonzentration in der Texturlösung steigt bis auf 15 g/l an. Parallel dazu steigt die Fe-Konzentration in der Texturlösung auf knapp 400 µg/l.

In Abbildung 5-15 sind die Ergebnisse der Titrationen der Lösungen auf ihre Zusammensetzung (links) und die Analyseergebnisse der ICP OES auf die

Metallkonzentration in der Lösung (rechts) dargestellt. In der alkalischen Texturlösung sollte während des Prozessierens der 3500 monokristallinen Wafer die KOH-Konzentration annähernd konstant gehalten werden. Die ermittelten Werte in der Texturlösung schwanken jedoch zwischen 5 und 20 g/l KOH. Einige Messwerte liegen sogar unter 5 g/l. Diese teilweise großen Schwankungen lassen sich damit erklären, dass die Proben zu früh aus den Prozessbecken entnommen wurden. Die Texturlösung wird in der Anlage in einem unteren Vorhaltebecken gemischt und anschließend in das Prozessbecken hochgepumpt. Das Durchmischen der Texturlösung wird über die Umwälzung vom oberen in das untere Becken und umgekehrt erreicht. Die Probe selbst wird aus dem Prozessbecken entnommen. Ist die Lösung nicht lange genug umgewälzt, kommt es zu großen Schwankungen der KOH-Konzentration in der Texturlösung. Die Siliziumkonzentration steigt mit zunehmender Waferanzahl. Dies ist durch den Ätzabtrag im alkalischen Texturprozess zu erklären.

In der ICP OES Analyse konnten nicht viele Elemente in der Texturlösung ermittelt werden. In der Abbildung 5-15 sind nur die Elemente aufgetragen, bei denen die Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze liegen. Der Verlauf der gefundenen Konzentrationen ist sehr unterschiedlich. Die Eisenkonzentration steigt mit jedem durchlaufenen Texturprozess auf über 400 µg/l in der alkalischen Texturlösung. Die Konzentrationen von Cr und Zn steigen ebenfalls leicht auf knapp 30 µg/l in der Lösung bei ~ 2200 prozessierten Wafern an. Die Phosphorkonzentration in der Texturlösung bleibt konstant um die 100 µg/l.

Wie in Abschnitt 5.2.1 ermittelt, sind die Konzentrationen auf der Waferoberfläche selbst für mc-Si-Wafer nicht höher als 10^{15} Atome/cm². Die verwendeten Wafer sind Cz-Si-Wafer, die von ihrer Materialqualität wesentlich besser sind als mc-Si-Wafer. Die Metallkonzentration an der Oberfläche kann aber aus dem Sägeprozess ähnliche Konzentrationen wie bei mc-Si-Wafer erreichen. Für Eisen würde eine Metallkonzentration auf der Oberfläche von 10^{14} Atome/cm² möglich sein. Berechnet man mit diesem Wert die Konzentration von Fe in der Texturlösung, so erhält man knapp ~5000 µg/l. Diese Konzentration ist viel zu hoch, da hier der Verdünnungsfaktor durch die Nachdosierung nicht mit berücksichtigt wurde. Abschließend wird die mögliche Anreicherung aus den Chemikalien berechnet. Die KOH-Lösung kann eine maximale Konzentration von 500 µg/l Eisen enthalten (siehe Abschnitt 5.2.3). Die berechnete Ausgangskonzentration in der Lösung liegt somit bei 10 µg/l.

Aus diesen Überlegungen heraus kann angenommen werden, dass die größte Anreicherung der Metalle in der Texturlösung hauptsächlich aus dem abgetragenen Silizium hervorgerufen

wird. Ein Eintrag aus den verwendeten Chemikalien ist minimal gegeben, jedoch fällt dieser Eintrag bei der ermittelten Konzentration kaum ins Gewicht.

5.3.4. Adsorptions-/Desorptionsprozess in der alkalischen Textur

In Abschnitt 5.3.3 wurde gezeigt, dass sich metallische Verunreinigungen in den Lösungen bis zu hohen Konzentrationen anreichern können. Der Zusammenhang zwischen der Verunreinigung in der Lösung und der möglichen Adsorption auf die Oberfläche wird in diesem Abschnitt näher untersucht.

Die Versuche sind im Becherglas (800 ml) in einem Abzug durchgeführt worden. Die alkalische Texturlösung ist aus KOH (20 g/l) und IPA (50 g/l) zusammengesetzt. Der Prozess dauert 20 min und wurde bei 80 °C durchgeführt. Die verwendeten glanzgeätzten FZ-Si-Wafer (5x5 cm²) wurden vorab gereinigt. Die Verunreinigungen in der Lösung wurden aus einer zertifizierten Referenzlösung (ICP VII Mehrelement) zugesetzt. Die Verunreinigungen auf der Oberfläche wurden mittels DE in die flüssige Phase überführt und anschließend an der AAS vermessen. Für jeden Versuchspunkt wurden fünf Wafer verwendet und die Proben an der AAS dreifach vermessen.

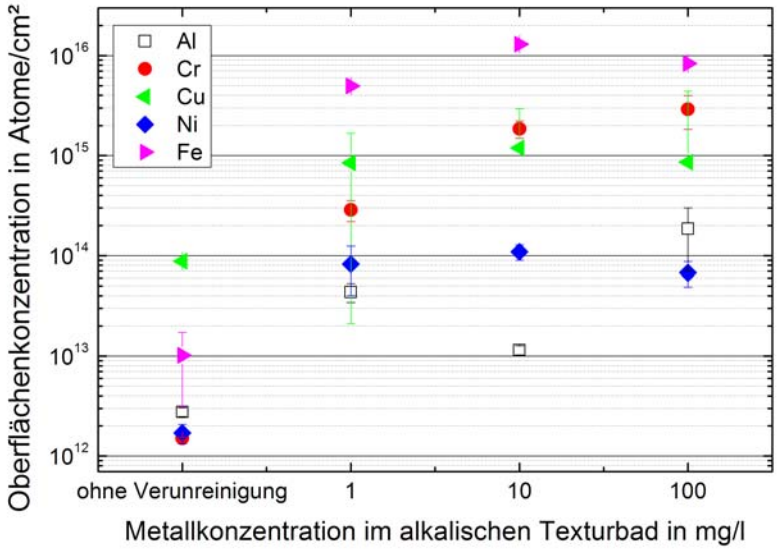


Abbildung 5-16: Die Adsorption der Metalle aus der Lösung wurde bei verschieden verunreinigten alkalischen Texturlösungen ermittelt. Die Oberflächenkonzentration ist mittels DE AAS bestimmt worden. Die Abbildung ist modifziert aus [Bayer 2010].

Die über DE AAS bestimmten Metallkonzentrationen auf der Oberfläche in unterschiedlich verunreinigten alkalischen Lösungen sind in Abbildung 5-16 dargestellt. In der alkalischen Texturlösung findet schon bei geringen Verunreinigungsgraden in der Lösung eine Verunreinigung auf der Oberfläche statt. Je nach Element ist die Adsorption auf die

Waferoberfläche unterschiedlich. Während die Oberflächenkonzentrationen von Ni und Al erst bei hohen Konzentrationen in der Lösung (100 mg/l) um eine Zehnerpotenz von ~ 10^{13} auf ~ 10^{14} Atome/cm^2 zunimmt, steigen die Konzentrationen von Cu und Fe schon bei einem Verunreinigungsgrad von 0,1 mg/l um eine Zehnerpotenz auf über 10^{14} Atome/cm² an. Die Oberflächenkonzentration von Cr nimmt stark zu: von 10^{12} Atome/cm² auf über 10^{14} Atome/cm² bei Metallkonzentrationen in der Lösung von 0,1 auf 1 mg/l. Für die Elemente Cu, Cr und Fe ist ab einem Verunreinigungsgrad in der Lösung von 1 mg/l kein signifikanter Anstieg zu erkennen, während die Konzentrationen von Ni und Al weiter ansteigen. Diese unterschiedlichen Reaktionen korrelieren mit den Komplexbildungskonstanten für diese Elemente in wässrigen Lösungen (Tabelle 5-3). Die Komplexbildungskonstanten resultieren aus dem chemischen Reaktionsgleichgewicht der Lösung mit den Metallen (Lewis-Säure-Base-Reaktion). Diese Konstante gibt an, wie stabil der Komplex ist. Je höher die Komplexbildungskonstante, desto stabiler der Komplex. In der alkalischen Texturlösung bilden die Metalle überwiegend mit den Hydroxid-Ionen unterschiedlich stabile Komplexe. Die Komplexbildungskonstanten für Al und Ni sind größer als die für Cu, Cr und Fe und somit erfolgt die Adsorption an der Oberfläche von Al und Ni erst bei höheren Konzentrationen in der Lösung. Die Komplexe von Al und Ni sind stabiler als die von Cu, Cr und Fe.

Tabelle 5-3: Überblick einiger Komplexbildungskonstanten nach Smith und Martell [Smith 1987]

Element	**Komplex**	**Komplexbildungskonstante**
Al	$[Al(OH)_4]^-$	18,6
Cu	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	5,6
Cr	$[Cr(OH)_2]^+$	5,4
Fe	$[Fe(OH)_4]^-$ oder $[Fe(OH)_4]^{2-}$	7,7 oder 9,6
Ni	$[Ni(OH)_3]^-$	14,4

Für die Untersuchungen der Adsorptions- und Desorptionsprozesse wurden Wafer mit bekannter Oberflächenverunreinigung (hergestellt aus einer Referenzlösung aus einer zertifizierten ICP VII Mehrelement Standardlösung von Merck) in verunreinigter (100 mg/l) und nicht verunreinigter alkalischer Texturlösung prozessiert. Die Prozesse wurden in einem

Laborabzug durchgeführt und entsprechen den Prozessbedingungen aus Abschnitt 5.3.4. Die Oberflächen wurden mit DE AAS analysiert.

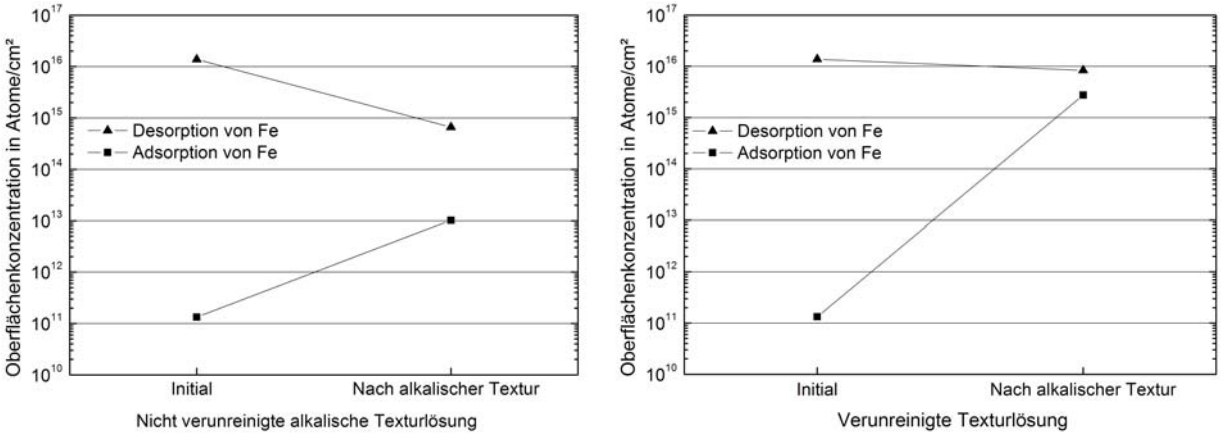


Abbildung 5-17: Ergebnisse zum Adsorptions-/Desorptionsprozess von Eisen in der alkalischen Texturlösung. Die verunreinigte alkalische Texturlösung enthält Verunreinigungen in einer Konzentration von 100 mg/l. Die Oberflächen wurden mit DE AAS analysiert.

Die Adsorptions- und die Desorptionsreaktion von Eisen in der alkalischen Texturlösung ist in Abbildung 5-17 gegenübergestellt. Die Verunreinigung der Oberfläche ist abhängig von dem Verunreinigungsgrad der Texturlösung. Die Adsorptionsreaktion ist größer als die Desorptionsreaktion. Ist die Prozesslösung nicht verunreinigt, so wird bei hohen Eisenkonzentrationen auf der Oberfläche Eisen mehr desorbiert als nach dem Prozess in verunreinigter Texturlösung. Geht man von einer nicht verunreinigten Oberfläche aus, so finden sich nach der alkalischen Texturierung höhere Fe-Konzentationen auf der Oberfläche.

Metallische Verunreinigungen in den Lösungen können nicht nur an der Waferoberfläche adsorbieren, sondern auch die texturierte Oberfläche verändern oder die Texturierung verhindern. Nach den Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen werden Mikroskopaufnahmen und Reflexionsmessungen an den prozessierten FZ-Si-Wafern durchgeführt, um den Einfluss der metallischen Verunreinigungen auf den Texturprozess zu untersuchen.

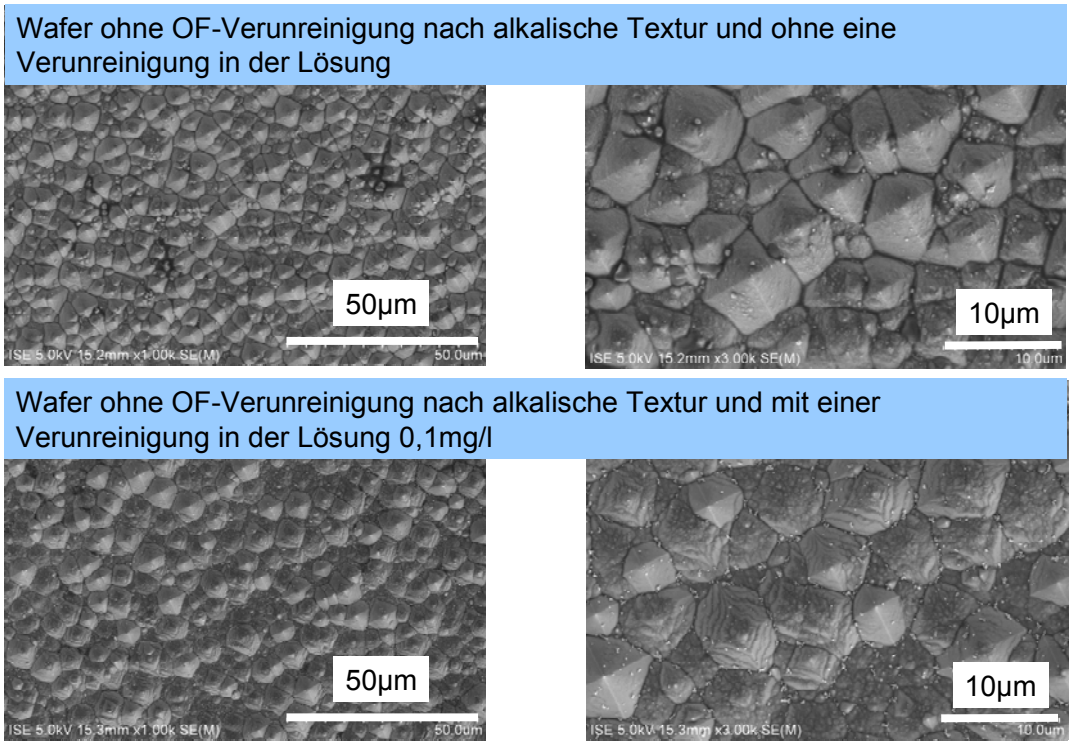


Abbildung 5-18: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von FZ-Si-Wafern nach der Prozessierung in verunreinigter und nicht verunreinigter alkalischer Texturlösung.

Die Mikroskop-Aufnahmen zeigen, dass die Verunreinigungen in der Lösung kaum Einfluss auf die texturierte Oberfläche haben (Abbildung 5-18). Die texturierte Waferoberfläche aus verunreinigter Texturlösung ist etwas inhomogener als die Oberfläche aus der nicht verunreinigten Texturlösung. In Abbildung 5-18 rechts unten sind die Pyramiden weiter texturiert als rechts oben. Daraus lässt sich schließen, daß die Texturierung der Oberfläche in verunreinigten Lösungen schneller voranschreitet. Zu diesem Ergebnis gelangten bereits [Campbell 1995], [Tanaka 2000], [Gosálvez 2003], die ebenfalls einen Einfluss von Verunreinigungen auf die texturierte Oberfläche nachwiesen. Die Oberflächen sind homogen strukturiert und es wurden keine punktuellen Störungen festgestellt. Auf die gewichtete Reflexion haben die verschiedenen Verunreinigungsgrade in der Texturlösung keinen Einfluss. Alle Reflexionswerte lagen unter 12 %, was für die alkalische Texturierung als ausreichender Parameter für eine Weiterprozessierung gilt.

5.3.5. Nachreinigung nach der Textur

Nach der alkalischen Textur folgt in der Prozesskette zur Silizium-Solarzelle ein Hochtemperaturschritt, die Diffusion. Wie in den Grundlagen 2.4.1 vorgestellt, können Metalle leicht während diesem Prozess von der Oberfläche in das Siliziummaterial

hineindiffundieren und somit zur Reduzierung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger führen [Istratov 2006].

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Experimente zur Adsorption und Desorption in der alkalischen Texturlösung wird klar, dass eine Nachreinigung der Wafer nach der alkalischen Textur erforderlich ist. Üblicherweise wird nach der alkalischen Textur eine Reinigungssequenz mit einer salzsäurehaltigen (HCl) und einer flusssäurehaltigen (HF) Lösung durchgeführt. Der HCl- und HF-Prozess wird bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt und dauert üblicherweise nur 1 bis 2 min. Die Konzentrationen der HCl oder der HF in den Lösungen liegen typischeweise bei 1-5 % (w/w).

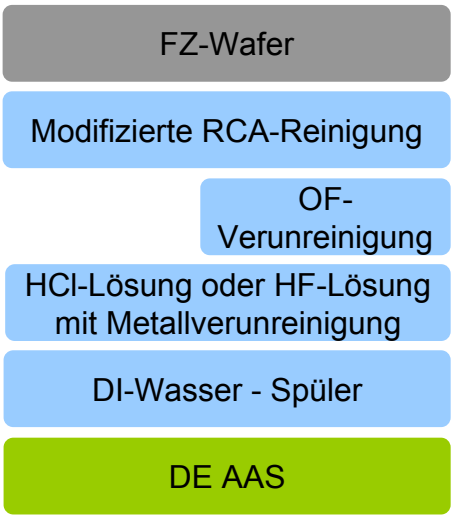


Abbildung 5-19: Schematischer Ablauf für die Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhalten in der HCl- und HF-Lösung mittels DE AAS Analyse.

In folgenden Versuchsabschnitten wurden im Abzug die HCl- und HF-Lösungen auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Metallen in der Lösung und auf der Waferoberfläche mit DE AAS untersucht. Zunächst wurden Metallverunreinigungen in den Lösungen von 0,1 bis 100 mg/l mit einer zertifizierten Referenzlösung (ICP VII Mehrelement) erzeugt. Die Oberflächenverunreinigung wurde in einer Konzentration von 10^{16} Atome/cm² aus der Referenzlösung auf die Waferoberfläche pipettiert. Es wurden fünf FZ-Si-Wafer pro Versuchspunkt vermessen. Der Prozessablauf ist schematisch in Abbildung 5-19 dargestellt.

Die HCl-Konzentration in der Lösung lag konstant bei 80 g/l, während die Metallkonzentrationen in der Lösung variabel gehalten wurden. Die Wafer wurden 1 min bei Raumtemperatur (20 °C) prozessiert.

Um das Adsorptions- und Desorptionsverhalten in HF-haltigen Lösungen zu untersuchen, wurden die FZ-Wafer in 5 % (w/w) HF mit verschiedenen Verunreinigungsgraden prozessiert. Die Metallkonzentrationen auf den Oberflächen wurden jeweils mit DE AAS bestimmt.

5.3.5.1. Adsorption/Desorption in der HCl-Lösung

In Salzsäure lösen sich die meisten Metalle unter Bildung von Metallchloridverbindungen und Wasserstoff bzw. Wasser sehr gut. Aus diesem Grund wird die HCl-Lösung für die Entfernung von Metallen von der Siliziumoberfläche eingesetzt. Der Versuch findet wie in Abschnitt 5.3.5 beschrieben statt.

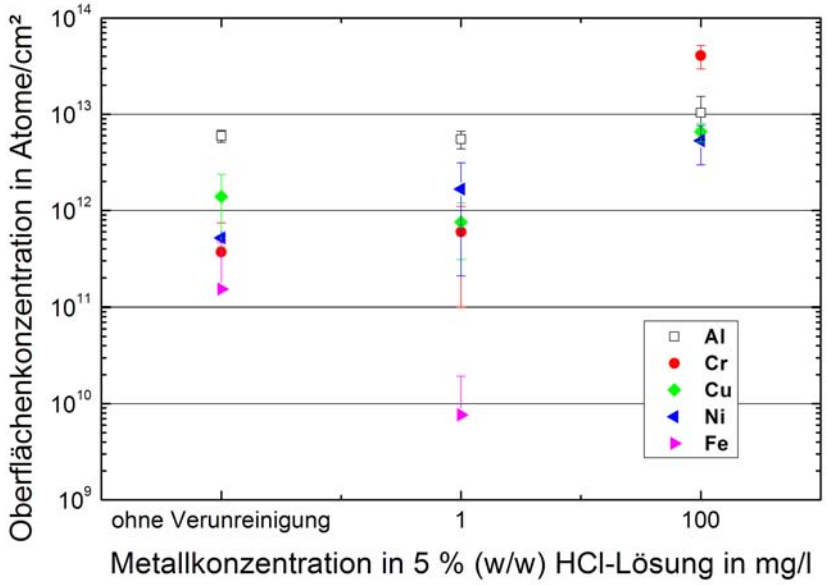


Abbildung 5-20: Die Ergebnisse der Analyse mit DE AAS bei je fünf prozessierten Wafern in unterschiedlich verunreinigten HCl-Lösungen. Die Abbildung ist modifiziert entnommen aus [Bayer 2010]

Die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche steigen bei zunehmender Metallkonzentration in der HCl-Lösung (Abbildung 5-20). Je nach Element ist der Anstieg schon bei 1 mg/l Metall (Ni) oder erst ab 100 mg/l in der HCl-Lösung (Al, Cr, Cu) festzustellen. Al steigt von der Konzentration von ~$4 \cdot 10^{12}$ Atome/cm² ab 100 mg/l auf über 10^{13} Atome/cm². Die Cu-Konzentration auf der Oberfläche schwankt um 10^{12} Atome/cm² bis zu einer Metallkonzentration in der HCl-Lösung von 1 mg/l. In einer 100 mg/l verunreinigten HCl-Lösung findet sich Kupfer in einer Konzentration von $8 \cdot 10^{12}$ Atome/cm² auf der Oberfläche. Die Ni-Konzentration auf der Oberfläche steigt von $4 \cdot 10^{11}$ Atome/cm² in nichtverunreinigter HCl-Lösung auf bis zu $5 \cdot 10^{12}$ Atome/cm² bei einer Metallkonzentration von 100 mg/l in der HCl-

Lösung. Die Messwerte für Eisen fehlen in dieser Abbildung, da es durch verunreinigtes DI-Wasser Probleme bei der Messung gab.

Das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Metalle kann auf die chemischen Eigenschaften der jeweiligen gebildeten Verbindungen in der Lösung sowie auf die Eigenschaften der einzelnen Elemente zurückgeführt werden.

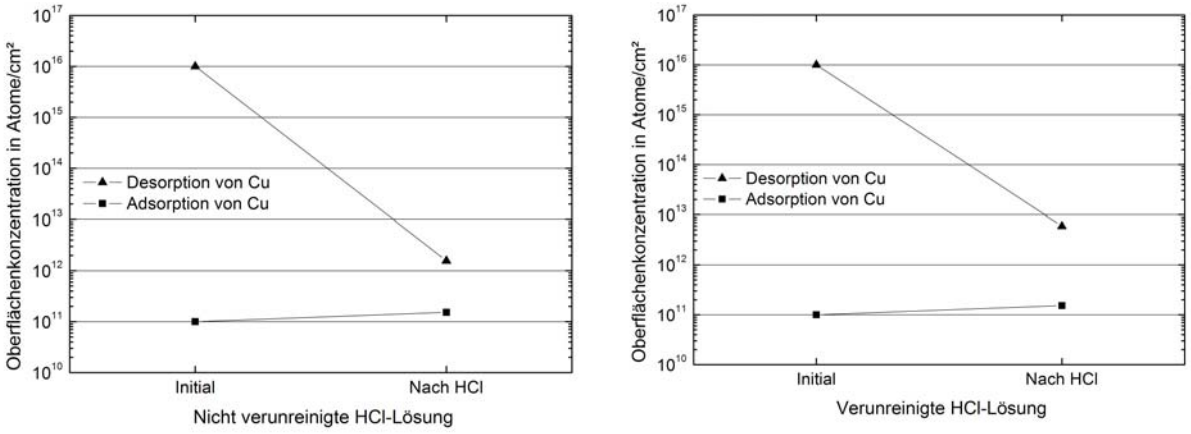


Abbildung 5-21: Ergebnisse zum Adsorptions-/Desorptionsprozess von Kupfer in der HCl-Lösung. Die verunreinigte HCl enthält Verunreinigungen in einer Konzentration von 100 mg/l. Mittels DE AAS wurden die Oberflächenkonzentationen analysiert.

Eindeutig zu erkennen ist in Abbildung 5-21 die reinigende Wirkung der HCl-Lösung. Am Beispiel von Kupfer wird die Adsorption und Desorption beschrieben. Die Desorptionsreaktion ist viel größer als die der Adsorptionsreaktion. Die Metallkonzentration in der Lösung hat nur einen geringen Einfluss auf die Oberflächenkonzentration, wenn die Oberfläche keinen hohen Verunreinigungsgrad hat. Auf der Oberfläche mit einer hohen iniziierten Verunreinigung kann die Verunreinigung von der Oberfläche nicht komplett entfernt werden. Ist die Lösung zusätzlich verunreinigt, findet sich eine leicht höhere Metallkonzentration auf der Oberfläche. In der SC2-Lösung ist das Desorptionsverhalten auch in verunreinigten Lösungen besser (Abschnitt 4.2.2). Im Gegensatz zur SC2-Lösung wird hier keine H_2O_2 zugesetzt. In der verunreinigten Lösung fehlt die oxidierende Wirkung der H_2O_2.

In diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass Metalle von der Oberfläche mit der HCl-Lösung gereinigt werden können. Ist die Metallkonzentration in der Lösung jedoch zu groß (~100 mg/l), so werden auf der Oberfläche leicht erhöhte Metallkonzentrationen ($<10^{13}$ Atome/cm²) gefunden. Da die HCl-Lösung nach dem alkalischen Texturprozess folgt, ist eine Anreicherung von metallischen Verunreinigungen möglich. Jedoch kann davon ausgegangen

werden, dass die Metallkonzentrationen in der HCl-Lösung nicht größer als die Metallkonzentrationen in den Texturprozessen (< 1 mg/l) wird.

5.3.5.2. Adsorption/Desorption in der HF-Lösung

Die HF-Lösung ist meist der abschließende Schritt einer Reinigungssequenz. Mit der HF-Lösung werden alle nasschemisch erzeugten Oxide entfernt und man erhält eine hydrophobe Siliziumoberfläche. Die Versuchsbeschreibung wurden in Abschnitt 5.3.5 vorgestellt.

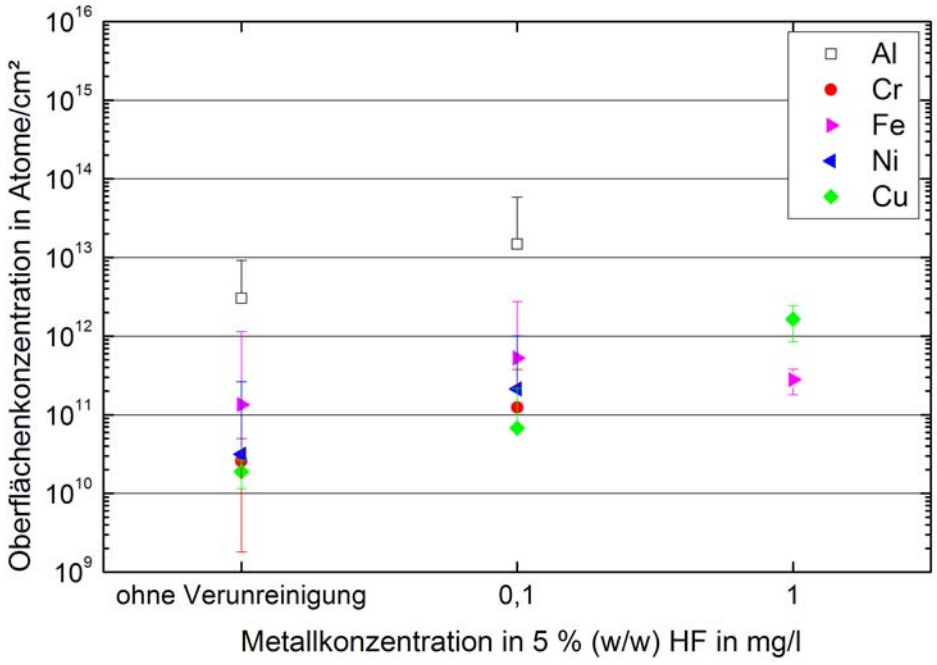


Abbildung 5-22: Die Ergebnisse der Analyse mit DE AAS bei je fünf prozessierten Wafern in unterschiedlich verunreinigten HF-Lösungen

In Abbildung 5-22 sind die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche nach dem Prozessieren in unterschiedlich verunreinigter HF-Lösung dargestellt. Nur für Kupfer und Eisen gibt es auch für hohe Konzentrationen (1 mg/l) Messwerte. Bei einer Verunreinigung von Kupfer in der HF-Lösung findet sich eine stetige Zunahme der Konzentration auf der Oberfläche von $2 \cdot 10^{10}$ Atome/cm² auf $2 \cdot 10^{12}$ Atome/cm². Für die Verunreinigung mit Fe findet sich keine Adsorption auf der Oberfläche in dem untersuchten Verunreinigungsgrad wieder (konstant unter $2 \cdot 10^{11}$ Atome/cm²). Für die Elemente Al, Cr und Ni können nur die Oberflächenkonzentrationen in der mit 0,1 mg/l verunreinigten HF-Lösung ausgewertet werden. Die Oberflächenkonzentrationen steigen für alle drei Elemente schon bei der geringen Verunreinigung in der HF-Lösung.

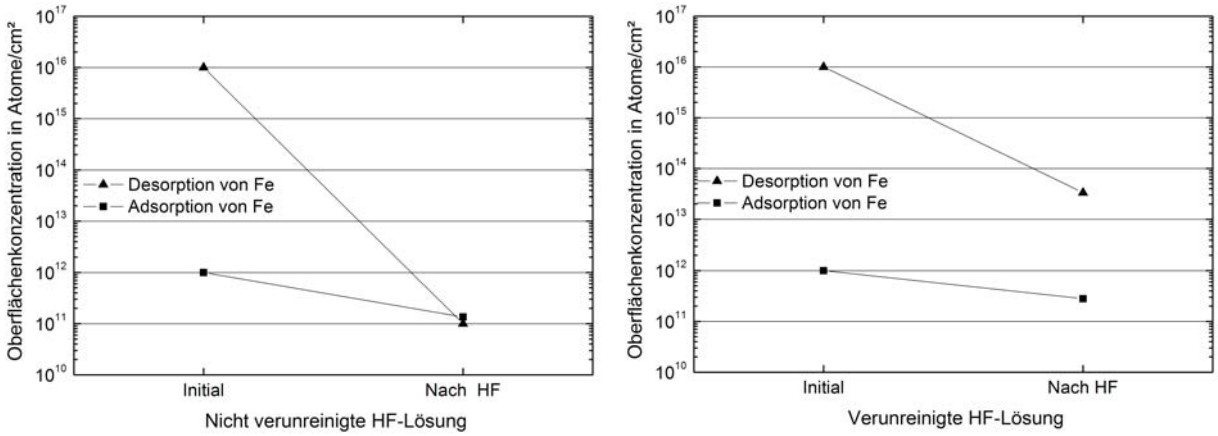


Abbildung 5-23: Ergebnisse zum Adsorptions-/Desorptionsprozess von Kupfer in der HF-Lösung. Die verunreinigte HF enthält Verunreinigungen in einer Konzentration von 1 mg/l. Die Oberflächenkonzentrationen wurden mit DE AAS analysiert.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten wird am Beispiel von Eisen in Abbildung 5-23 beschrieben. Infolge des Ätzeffekts der HF von Silizium und dem sauren Milieu der HF-Lösung ist die Desorption der stärkere Prozess. Eine Adsorption von Fe auf die Oberfläche ist nicht gegeben. Nach dem Prozessieren der Wafer in verunreinigter HF-Lösung findet sich eine höhere Konzentration von Fe auf der Waferoberfläche wieder (rechte Abbildung 5-23). Angesichts dessen, dass diese Lösung oft der letzte Reinigungsschritt ist, sollte in dieser Lösung viel Wert auf höchste Reinheit der Prozesschemikalien gelegt werden. Des Weiteren kann mit Hilfe der spurenanalytischen Untersuchung der Prozesslösungen während des Prozessierens ein rechtzeitiger Wechsel der Prozesslöungen eingeleitet werden.

5.4. Saure Texturierung

5.4.1. Einflüsse von Verunreinigungen vor der Texturierung

5.4.1.1.Metallische Verunreinigungen

Der saure Texturprozess ist im Vergleich zum alkalischen Texturprozess sehr robust und weniger störanfällig. Aufgrund des sehr sauren Milieus, das in der HF/HNO_3-Texturlösung vorliegt, wird kein Einfluss von metallischen Verunreinigungen erwartet. Nach einer sauren Textur wird eine gewichtete Reflexion von 26-29 % [Nievendick 2012] erwartet. Die Oberfläche sollte gleichmäßig texturiert sein und die erzeugte Struktur geringe Defekte aufweisen.

Die Versuchsbedingungen der sauren Texturierung sind relativ schwierig in kleinem Maßstab im Abzug abzubilden. Aufgrund des starken exothermen Verhaltens des Texturprozesses muss die Lösung auf mindestens 10 °C gekühlt werden. Bei einer HF-Konzentration von 10

% (w/w) und der HNO_3-Konzentration von 30 % (w/w) ist die Textur nach 10 s auf der Oberfläche gleichmäßig ausgebildet und hat eine gewichtete Reflexion von ~20-25 %. Die Verunreinigung der Texturlösung und der Oberflächen ist mit einer zertifizierten Referenzlösung wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben erreicht worden. Es wurden mc-Si-Wafer (p-dotiert, 5x5 cm²) verwendet, die nach der Textur mittels Reflexionsmessung und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen ausgewertet wurden.

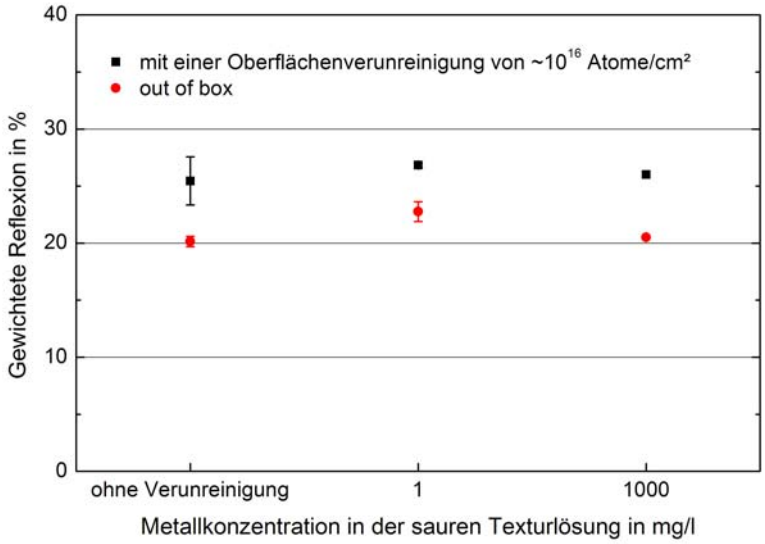


Abbildung 5-24: Die mc-Si-Wafer (5x5 cm²) wurden in der sauren Texturlösung mit unterschiedlichen Verunreinigungsgraden prozessiert. Einige Wafer erhielten vorab eine gezielte Oberflächenverunreinigung aus einer Referenzlösung (ICP VII Mehrelement von Merck). Die Abbildung ist entnommen aus [Bayer 2010].

Die gewichtete Reflexion ist bei den Wafern mit der initiierten verunreinigten Oberfläche durchschnittlich um 5 % angestiegen (Abbildung 5-24). Es ist anzunehmen, dass die Metalle zusätzlich zu den Korngrenzen die Initiierung der Oberflächentexturierung vorantreiben. Durch diesen Effekt ist die Textur nach 20 s bei den Wafern mit Verunreinigung weiter fortgeschritten, was zu einer höheren Reflexion führt. Ein Einfluss der Verunreinigungen aus der Lösung auf die Textur ist nicht erkennbar. Die Reflexionen der Oberflächen sind annähernd gleich (20-24 %) bezogen auf die Metallkonzentration in der Texturlösung.

Auf den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ist kein Unterschied zwischen den texturierten Oberflächen von verunreinigten und nicht verunreinigten Wafern zu erkennen (Abbildung 5-25). Die Wafer sind komplett und homogen strukturiert. Ein Einfluss der Metallkonzentration aus der Texturlösung auf die Strukturierung ist in den REM-Aufnahmen nicht zu erkennen.

Auf der Oberfläche von mc-Si-Wafern finden sich wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt relativ hohe Metallkonzentrationen im Zustand out of Box. Diese Verunreinigungen spielen bei der Textur kaum eine Rolle. Der Texturprozess wird auf den Abtrag und die gewichtete Reflexion der prozessierten Wafer angepasst.

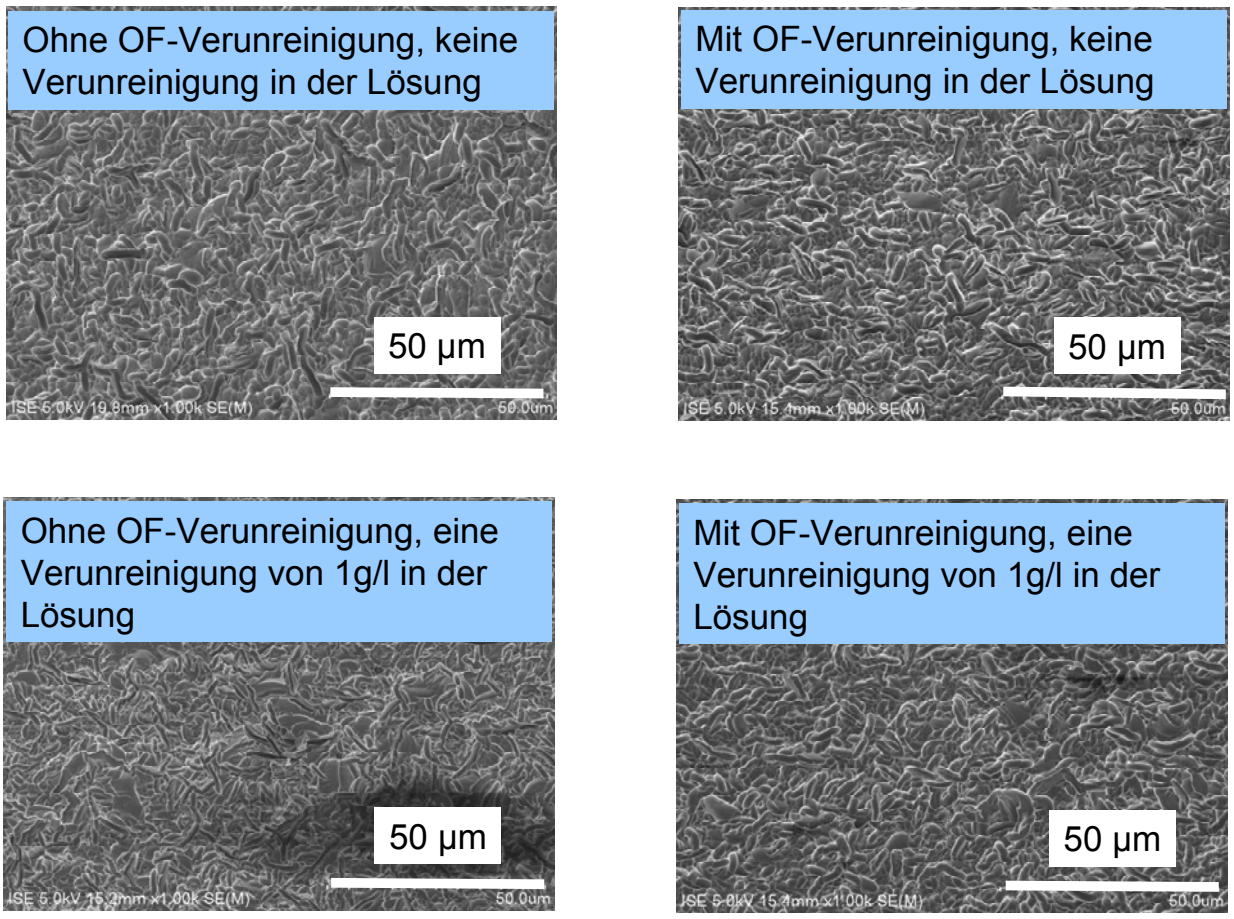


Abbildung 5-25: Rasterelektronenaufnahme von den sauer texturierten mc-Si-Wafer (Vergrößerung: 500fach) mit und ohne initiierter Oberflächenverunreinigung. Optisch zeigt sich kein Unterschied der texturierten Oberflächen nach dem Prozess in verunreinigten und nicht verunreinigten Lösungen, bzw. der verunreinigten und nicht verunreinigten Oberfläche. Die Abbildung ist modifiziert entnommen aus [Bayer 2010].

5.4.1.2.Organische Verunreinigungen

Das Spektrum der möglichen organischen Verunreinigungen ist sehr groß. Für den sauren Texturprozess wurden organische Verunreinigungen aus dem Wafering (Kleberreste) und durchs Handling (Fingerabdrücke) untersucht. Sie führten in der alkalischen Textur zu erheblichen Problemen. Der Fotolack wird nur bei monokristallinen Wafern für Hocheffizienz-Solarzellen verwendet. Aus diesem Grund wurde er nicht in der sauren Texturlösung untersucht. Der Kleber, in Essigsäure gelöst, wurde auf die Waferoberfläche aufpipettiert und in einer Stickstoffatmosphäre eingetrocknet. Die Prozessbedingungen entsprechen wieder denen in Abschnitt 5.3.

Nach der sauren Texturierung der verunreinigten Wafer wurden keine Störungen auf der Oberfläche und die Texturlösung festgestellt. Die oxidierende Eigenschaft des HNO_3 und die ätzende Wirkung des HF führen dazu, dass die organischen Verunreinigungen sehr schnell umgewandelt werden und die Texturierung an der Oberfläche nicht verhindert wird.

Wie angenommen wird die Strukturierung im sauren Texturprozess kaum durch metallische und organische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche beeinflusst. Aus diesem Grund wird keine weitere Vorreinigung der Wafer vor der sauren Texturierung benötigt.

5.4.2. Spurenanalytische Prozessuntersuchung

Aufgrund der relativ hohen Metallkonzentrationen auf der Waferoberfläche ist eine Anreicherung in der sauren Texturlösung anzunehmen. Die saure Texturlösung wurde während des Prozessierens von über 1 Million mc-Si-Wafern unterschiedlichen Materials in einem realen Industrieprozess von Conergy analytisch begleitet. Der saure Texturprozess wurde an einer Inline-Nasschemieanlage durchgeführt. Während des Prozessierens der Wafer werden die Chemikalien automatisch nachdosiert und an die Texturergebnisse angepasst. Die saure Texturlösung wird wegen der stark exothermen Reaktion mit Silizium gekühlt und findet bei Temperaturen unter 10 °C statt. In adäquaten Schritten wurden Proben (~ 30 ml) aus dem Prozessbecken entnommen und am Fraunhofer ISE untersucht. Die Konzentrationen von HF und HNO_3 wurden mit der Ionenchromatographie und die Konzentrationen der anorganischen Verunreinigungen mit der ICP OES bestimmt. Informationen zum prozessierten Wafermaterial liegen nicht vor.

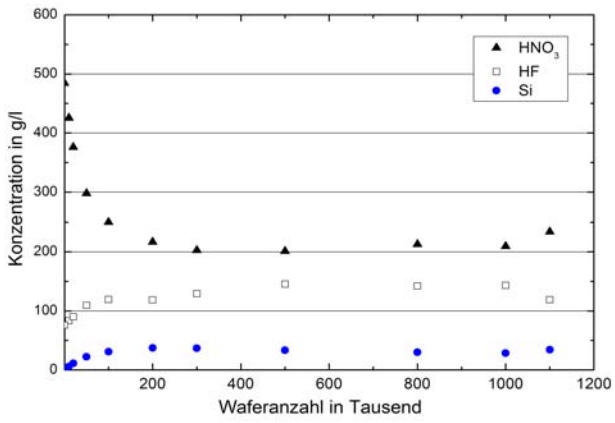


Abbildung 5-26: Während des Prozessierens von über 1 Million Mc-Si-Wafer wurde in adäquaten Schritten aus der Texturlösung Proben gezogen. Die Konzentrationen von HF, HNO_3 und Silizium sind mit der IC bestimmt worden.

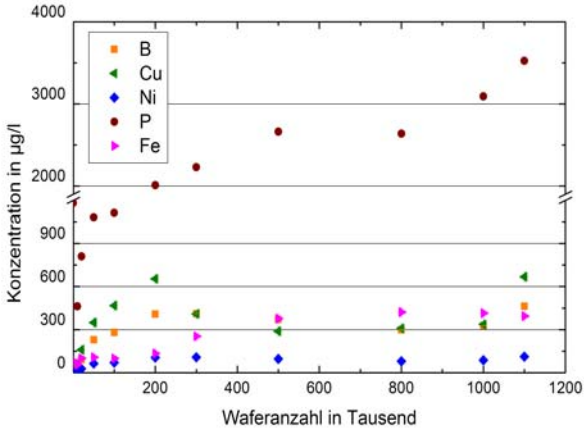


Abbildung 5-27: Die anorganischen Verunreinigungen in den Proben während der Prozessuntersuchung bei der Textur von über 1 Million Wafer sind mittels ICP OES bestimmt worden.

Die durchsatzabhängige Badzusammensetzung ist in Abbildung 5-26 dargestellt. Die Konzentrationen von HF und HNO_3 sind abhängig von der Siliziumkonzentration in der Lösung. Schon Röver [Röver 2004] weist den Zusammenhang zwischen Silizium und der Ätzrate der Lösung nach. Um die Texturergebnisse konstant zu halten, müssen die Konzentrationen der Säuren ständig angepasst werden. Die Konzentrationen der Säuren in dieser Untersuchung liegen für HNO_3 bei knapp 470 g/l und für HF bei 70 g/l. Mit steigender Siliziumkonzentration in der Lösung wird die HNO_3-Konzentration auf 200 g/l und die HF-Konzentration auf 150 g/l eingestellt. Nach knapp 100.000 Wafern hat sich in der sauren Lösung ein Gleichgewicht aus der Nachdosierung der Chemikalien und dem Eintrag von Silizium eingestellt. In dieser Badzusammensetzung kann sich ungefähr 60 g/l Silizium in der sauren Texturlösung lösen.

In Abbildung 5-27 sind nur die Ergebnisse der ICP OES Messung dargestellt, die oberhalb der Nachweisgrenzen in der Lösung ermittelt wurden. Betrachtet man nun die Anreicherung der anorganischen Verunreinigungen in der Texturlösung, so fällt auf, dass der Verlauf der Konzentration nicht so gleichmäßig steigend bzw. fallend ist. Es ist anzunehmen, dass die prozessierten Wafer während dieser Untersuchung unterschiedliche Qualitäten bezogen auf ihre Oberflächenreinheit aufwiesen. Die ersten 200.000 prozessierten Wafer hatten eine höhere Cu-Konzentration auf der Oberfläche, da zunächst die Cu-Konzentration auf über 600 µg/l ansteigt. Zwischen 250 000 und 1 Million prozessierter Wafer nimmt die Cu-Konzentration auf bis zu 300 µg/l ab und steigt erst wieder ab 1 Million Wafer an. Ein Eintrag der Metallkonzentration aus den Chemikalien wurde schon im Abschnitt für die alkalische Textur

berechnet und im Vergleich mit dem möglichen Eintrag von der Siliziumoberfläche als vernachlässigbar eingestuft. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass mc-Si-Wafer unterschiedlicher Qualität prozessiert worden sind. Die starke Zunahme von Phosphor auf über 3 mg/l in der Lösung deutet auf eine hohe Konzentration von Phosphor in den mc-Si-Wafern hin. Die Konzentrationen von Fe, Cu und B in der sauren Texturlösung liegen über 300 µg/l nach 200.000 prozessierten Wafern. Die Konzentration von Ni in der sauren Texturlösung liegt bei ~ 50 µg/l nach 200.000 prozessierten Wafern. Zwischen 250.000 und 1 Million prozessierter Wafer scheint sich ebenfalls ein Gleichgewicht aus Nachdosieren und Eintrag entsprechend der Siliziumkonzentration einzustellen. Erst die letzten Messwerte steigen wieder leicht an, was wiederum mit einer veränderten Qualität der prozessierten Siliziumwafer zusammenhängt.

Wie zu erwarten findet eine Anreicherung von Metallen in der sauren Texturlösung statt, die wie bei dem alkalischen Texturprozess durch den Abtrag von Silizium zu erklären ist.

5.4.3. Adsorptions-/Desorptionsprozess in der sauren Textur

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich metallische Verunreinigungen in den Lösungen bis zu hohen Konzentrationen anreichern können. In der folgenden Versuchsreihe wurde der Zusammenhang zwischen der Verunreinigung in der Lösung und der möglichen Adsorption auf die Oberfläche näher untersucht.

Für diesen Versuch wurden FZ-Si-Wafer (5x5 cm²) vorab mit einer modifizierten RCA-Reinigung gereinigt. Der saure Texturprozess wurde in einem PTFE-Gefäß (800 ml) in einem Abzug durchgeführt. Die Wafer wurden bei einer Texturzeit von 20 s in den Texturlösungen unterschiedlicher Reinheit prozessiert (ohne Verunreinigung, 1 mg/l, 1 g/l). Die Prozesstemperatur lag bei 10 °C und die Konzentrationen der Säuren lagen für HNO_3 bei 350 g/l und für HF bei 120 g/l. Die Verunreinigungen in der Lösung und auf der Oberfläche wurden aus einer zertifizierten Referenzlösung (ICP VII Mehrelement) zugesetzt. Die Metallkonzentration auf der Oberfläche wurde mittels DE AAS ermittelt. Für jeden Versuchspunkt wurden fünf Wafer verwendet und die Proben an der AAS dreifach vermessen.

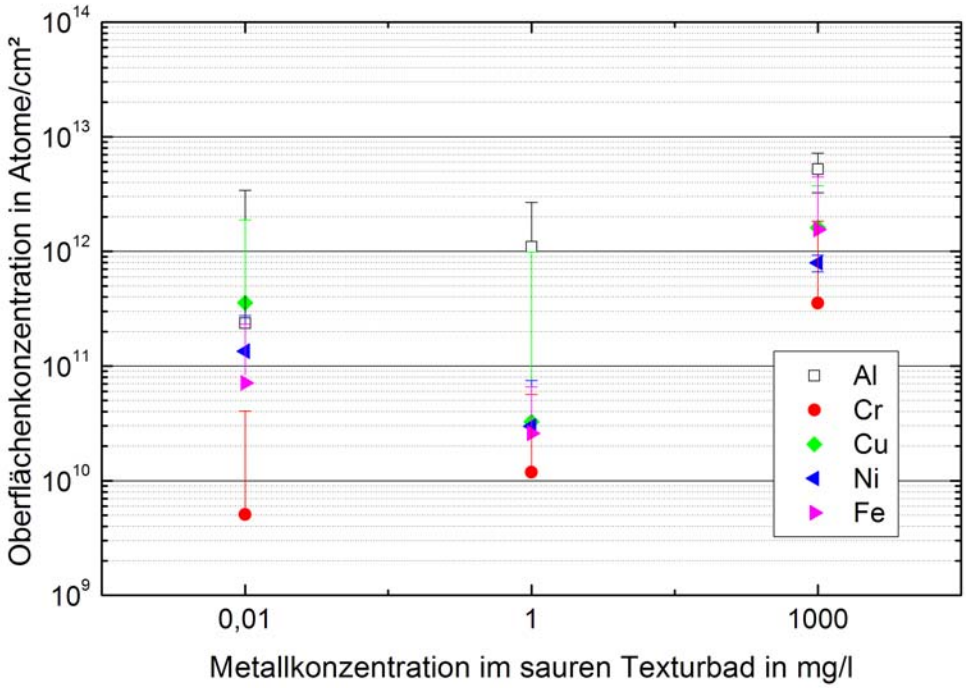


Abbildung 5-28: Die Adsorption der Metalle aus der Lösung wurde bei verschieden verunreinigten sauren Texturlösungen ermittelt. Die Oberflächenkonzentration ist mittels DE AAS bestimmt worden.

In den Versuchen wurde festgestellt, dass die metallischen Verunreinigungen erst bei sehr hohen Metallkonzentrationen (1 g/l) in der sauren Texturlösung ausfallen. Die Metalladsorption an die Oberfläche findet ebenfalls überwiegend erst ab einer Konzentration von 1 g/l in der Lösung statt (Abbildung 5-28). Bei der sauren Texturlösung ohne Verunreinigung liegt die Metallkonzentration auf der Oberfläche je nach Element zwischen 10^9 und 10^{12} Atome/cm². Bei einer Konzentration von 1 g/l in der Lösung steigt die Oberflächenkonzentration der Metalle um ein oder zwei Zehnerpotenzen auf bis zu 10^{13} Atome/cm² an. Für die Elemente Al und Cr zeigt sich ein stetiger Anstieg der Konzentration schon ab 1 mg/l. Für Ni, Cu und Fe zeigen sich die Tendenzen erst ab 1 g/l Verunreinigung in der Lösung.

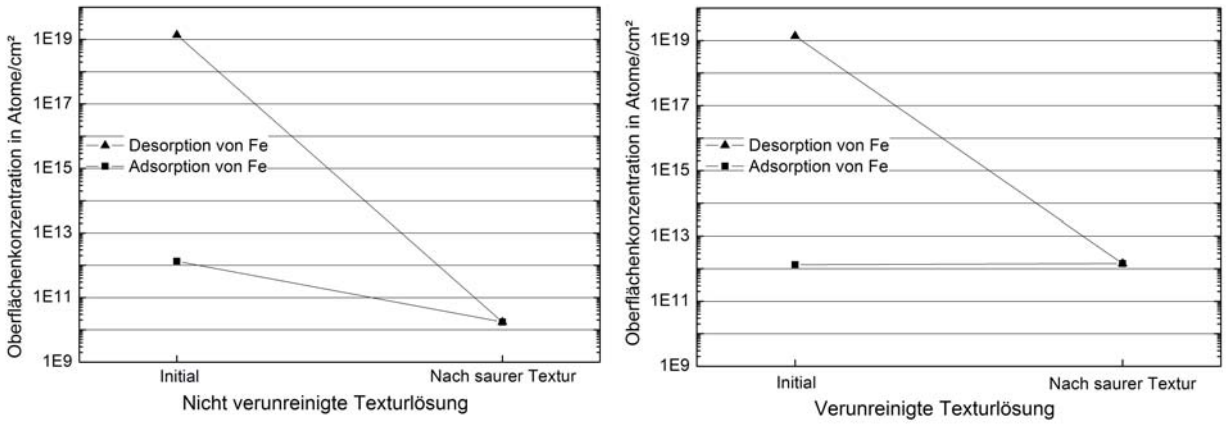


Abbildung 5-29: Adsorptions-/Desorptionsprozess von Eisen in der sauren Texturlösung. Die verunreinigte Lösung enthält eine Metallkonzentration von 1 g/l aus einer zertifizierten Referenzlösung (ICP VII Mehrelement-Standard). Die Oberflächenkonzentration ist mittels DE AAS bestimmt worden.

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten wird am Beispiel von Eisen in Abbildung 5-29 näher beschrieben. Die Metallkonzentration auf der Oberfläche nach der sauren Texturierung ist unabhängig von der Verunreinigung in der Lösung sowie von der Verunreinigung auf der Oberfläche. Es findet keine Adsorption an die Siliziumoberfläche statt. Dies liegt an der sehr schnellen Prozesszeit und der Löslichkeit der Metalle im sauren Milieu. Die Desorption der Metalle wird begünstigt durch die Ätzrate von 5 µm/min [Zimmer 2011]. Letztere unterstützt zusätzlich das Ablösen der Metalle von der Oberfläche.

5.4.4. Nachreinigung nach der Textur

Standardmäßig wird nach der sauren Textur folgende Sequenz prozessiert: KOH-HCl-HF. In der KOH-Lösung wird das poröse Silizium, welches sich im sauren Texturprozess auf der Oberfläche bildet, entfernt [Einhaus 1997a; Einhaus 1997b; Einhaus 1998]. In der HCl-Lösung wiederum werden die metallischen Verunreinigungen beseitigt, die sich auf der Oberfläche aus der KOH-Lösung ablagern können. Anschließend wird die native Oxidschicht auf der Waferoberfläche in der HF-Lösung abgeätzt, um die Oberfläche auf die Diffusion vorzubereiten. Die Adsorption und Desorption in der HCl- und HF-Lösung ist im Abschnitt 5.3.5 schon näher untersucht worden. Die Konzentrationen der Lösungen entsprechen denjenigen, die nach dem alkalischen Texturprozess verwendet werden. Aus diesem Grund wurde in diesem Abschnitt nur die Adsorption und Desorption der KOH-Lösung näher untersucht.

5.4.4.1. Adsorptionsuntersuchung in der KOH-Lösung

Der Reinigungssequenz in der KOH-Lösung dauert unter 1 min. Die 5 % (w/w) KOH-Lösung wird nicht temperiert. Die Labortemperatur liegt bei 20 °C. Für die Adsorptions- und Desorptionsuntersuchungen wurden die FZ-Si-Wafer in einem Becherglas (800 ml) mit 5 % (w/w) KOH prozessiert. Es wurden für jeden Versuchspunkt die Oberflächen von fünf FZ-Si-Wafern, die vorab gereinigt wurden, mittels DE AAS analysiert. Die Metallverunreinigungen wurden auf der Oberfläche und in der Lösung mit einer Referenzlösung (ICP VII Mehrelement) in entsprechender Konzentration eingebracht.

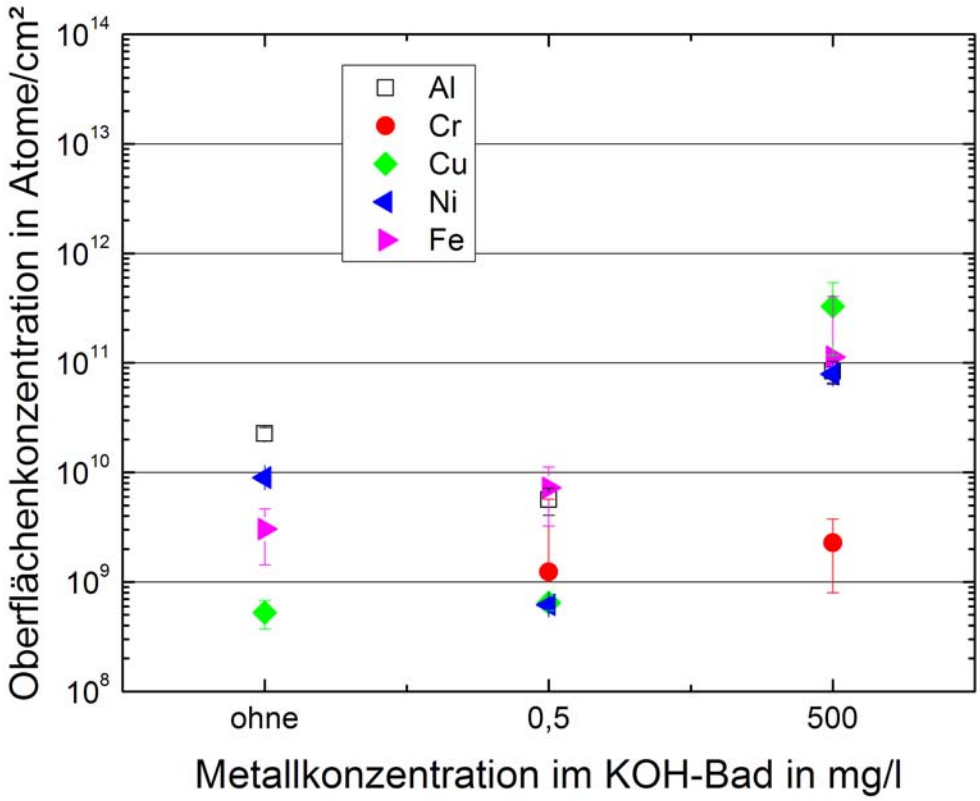


Abbildung 5-30: Die Adsorption der Metalle aus der Lösung wurde bei verschieden verunreinigten KOH-Lösungen ermittelt. Die Oberflächenkonzentration ist mittels DE AAS bestimmt worden.

Die Metallverunreinigung auf der Oberfläche nach dem Prozess in der 5 % (w/w) KOH-Lösung ist je nach Element sehr verschieden (Abbildung 5-30). Für Fe findet sich schon bei der Metallkonzentration von 0,5 mg/l in der KOH-Lösung eine Erhöhung der Fe-Konzentration auf der Oberfläche. Kupfer wird erst nach der Verunreinigung der KOH-Lösung auf der Waferoberfläche detektiert. Für die meisten Elemente ist die Metallkonzentration auf der Oberfläche nach dem Prozess in der KOH-Lösung mit hoher Metallkonzentration auf über 10^{11} Atome/cm² stark angestiegen. Obwohl die Reaktionszeit der Wafer in der KOH-Lösung sehr kurz ist, findet eine Adsorption der untersuchten Metalle an der Oberfläche statt.

In der anschließenden HCl-HF-Reinigungssequenz werden die metallischen Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt, wie in Abschnitt 5.3.5 gezeigt wurde.

5.5. Simulation der Emitterdiffusion

In den Texturlösungen finden aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Reaktionen mit der Siliziumoberfläche statt. In der alkalischen Texturlösung können sich relativ hohe Metallkonzentrationen auf der Waferoberfläche ergeben. Dies wird durch die lange Prozesszeit und dem sehr alkalischen Milieu in der Lösung ermöglicht. In den sauren Texturlösungen dagegen findet kaum bzw. keine Adsorption an der Oberfläche statt. Metalle liegen im sauren Milieu gelöst vor. Sie neigen nicht dazu, an Oberflächen anzuhaften (siehe Abschnitt 5.4.3). In der alkalischen Lösung fallen die Metalle schon in geringen Konzentrationen aus; und können so durch die Umwälzung der Prozesslösungen an die Oberfläche gelangen (siehe Abschnitt 5.3.4). Die chemische Reaktion an der Oberfläche beruht auf einer Gleichgewichtsreaktion der Metalle in der Lösung und der Ladung an der Siliziumoberfläche. Die Metalle liegen in den wässrigen Lösungen komplexiert vor, wobei die Energie für die Adsorption der Metalle an der Oberfläche größer sein muss als die Bindungsenergie in den komplexierten Verbindungen. Die Stabilität der Komplexe lässt sich über die Elektronegativität der Metalle und ihrer Liganden erklären [Langmuir 1997]. Sie ist abhängig von dem jeweiligen Element.

Mit den anschließenden Reinigungen nach der Texturierung können die metallischen Verunreinigungen sowie poröse Siliziumreste von der Oberfläche entfernt werden. Die Metallkonzentration auf der Oberfläche liegt nach der Reinigung abhängig vom Element zwischen 10^{10} und 10^{12} Atome/cm². Im folgenden Prozessschritt, der Diffusion, können Metalle von der Oberfläche in das Siliziummaterial hineindiffundieren und somit die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger reduzieren [Istratov 2006]. Dies wiederum kann je nach Element erheblichen Einfluss auf die Effizienz der Zellen haben [Davis 1980].

Mit dem Simulationsprogramm I2E von Hofstetter [Hofstetter 2011] kann der Einfluss der Eisenkonzentration und deren Verteilung als Funktion eines thermischen Prozesses berechnet werden. Das Programm besteht aus drei Modellteilen:

- Simulation des Diffusions- und Getter-Verhaltens
- Berechnung der Lebensdauer mit Shockley-Read-Hall-Gleichung (siehe Abschnitt 2.1.3)
- PC1D-Simulation

In der Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Eisen im Zellprozess werden das Phosphorprofil, der Ausfällungsradius und die Konzentration des gelösten Eisens über die Waferdicke als Funktion der Zeit simuliert. Das Emitterprofil wird über das semi-empirische Modell von Bentzen [Bentzen 2006a] modelliert. Weiter wird die kinetische Reaktion von Eisen im Silizium nach Tan beschrieben [Tan 1997]. Die Segregation von Eisen in der Phosphorschicht wird mit dem semi-empirischen Modell von Haarahiltunen [Haarahiltunen 2006; Haarahiltunen 2008] beschrieben. Mit der Eisenverteilung im Silizium kann nun über die Shockley-Read-Hall-Gleichung [Shockley 1952], [Hall 1952] die Lebensdauer der Minority Ladungsträger berechnet werden. Abschließend ist es möglich, den Einfluss der Eisenverunreinigung im Silizium auf die Zellparameter zu berechnen, wobei das Zellmodell im Programm PC1D simuliert werden muss. In diesem Teil der Arbeit werden nur die ersten beiden Teilen benötigt. Nach der Texturierung erhalten die Wafer den Emitter in einer POCl-Diffusion. Für diesen Prozessschritt wurden für die Simulation folgende Parameter angenommen: Temperatur 850 °C und Zeit 30 min. Es wurde weiter angenommen, dass das Eisen von der Oberfläche komplett ins Siliziummaterial hineindiffundiert ist.

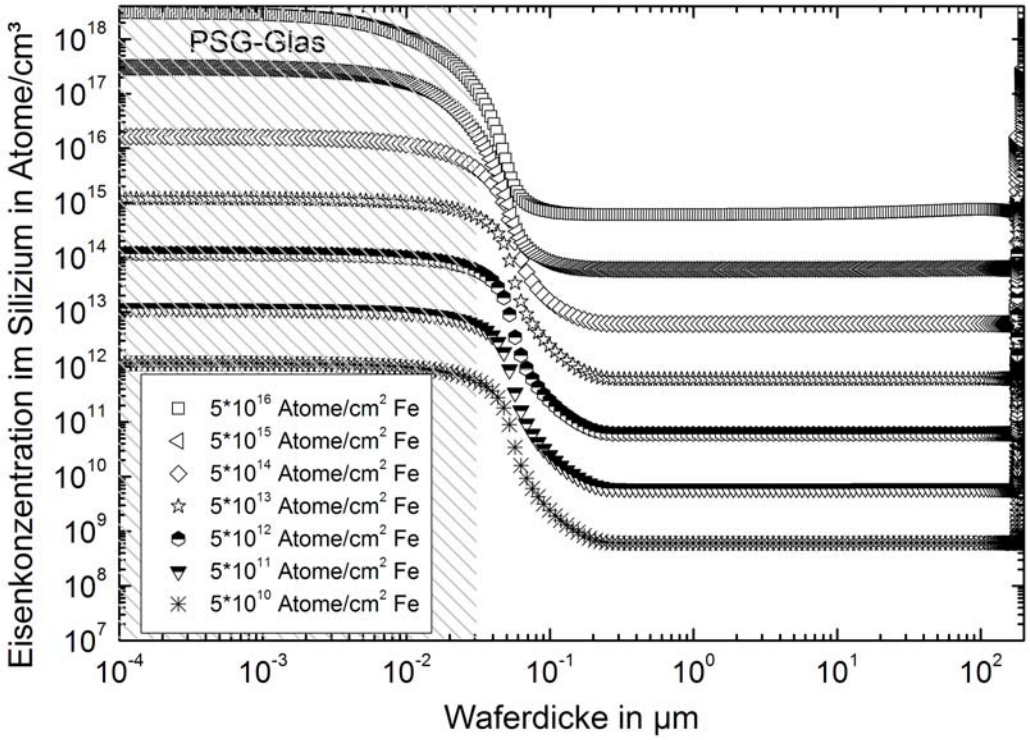


Abbildung 5-31: Mit I2E simulierter Verlauf der Eisenverteilung in einem 180 µm dünnen Wafer [Hofstetter 2011]. Es wird mit verschiedenen Eisenkonzentrationen auf der Oberfläche simuliert, wobei angenommen wird, dass sie komplett ins Siliziummaterial diffundieren.

In Abbildung 5-31 ist die Eisenverteilung über einen 180 µm dünnen Wafer simuliert. Dargestellt sind die Verläufe verschiedener Ausgangskonzentrationen auf der Oberfläche. Mit der Simulation wird gezeigt, dass das Eisen während der Diffusion sich verstärkt am Rand anreichert. Während der POCl-Diffusion bildet sich auf den Wafern eine Phosphorglasschicht (~120 nm) [Voyer 2008], die mit HF nasschemisch entfernt wird. Somit kann man davon ausgehen, dass die meisten Verunreinigungen in der PSG-Ätze entfernt werden.

In den Untersuchungen wurden nach den HCl- bzw. HF-Schritten Oberflächenkonzentrationen von Eisen unter 10^{12} Atome/cm² gefunden, selbst bei großen Verunreinigungen in der Lösung (Abbildung 5-22). Mit dieser Oberflächenkonzentration würden sich nach der Simulation noch Eisenkonzentrationen bis 10^{11} Atome/cm² im Siliziummaterial wiederfinden.

In Abbildung 5-32 ist die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger gegenüber der Waferdicke aufgetragen, wobei wieder von verschiedenen Ausgangskonzentrationen von Eisen auf der Oberfläche ausgegangen wurde. Die Simulation wurde ebenfalls mit dem Programm I2E durchgeführt.

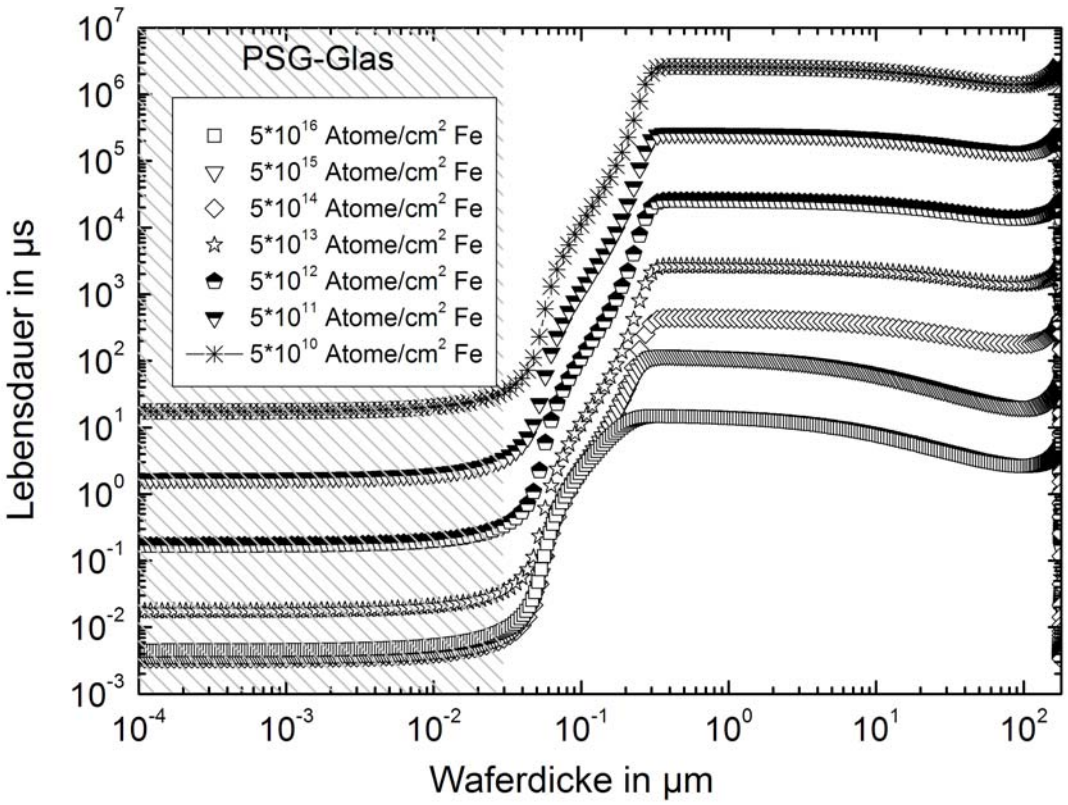


Abbildung 5-32: I2E-Simulation der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger über einen 180 µm dünnen Wafer, wobei von verschiedenen Ausgangskonzentrationen von Fe auf der Oberfläche ausgegangen wird.

Die Lebensdauer ist stark abhängig von der Eisenkonzentration im Material. Je weniger Verunreinigungen auf der Oberfläche sind, desto weniger kann über den Hochtemperaturschritt ins Siliziummaterial hineindiffundieren. Somit kann mit einer höheren Lebensdauer der Minoritätsladungsträger gerechnet werden.

5.6. Zusammenfassung

Der Einfluss von metallischen und organischen Verunreinigungen auf die Texturierung von Si-Wafern wurde in diesem Kapitel intensiv untersucht. Die entwickelten Analyse-Methoden zur Bestimmung der metallischen Verunreinigungen in den Lösungen (ICP OES) und auf der Waferoberfläche (DE AAS) wurden verwendet und ergänzt mit der Analyse der Prozesslösungen mittels Ionenchromatographie, Titration sowie anderer prozessrelevanter Untersuchungen (wie Reflexionsmessung, Konfokal-Mikroskopaufnahmen). Die organischen Verunreinigungen aus der Lagerung wurde mittels TD GC MS bestimmt. Neben der Untersuchung zur Anreicherung von metallischen Verunreinigungen in den Prozesslösungen

und den Adsorptionsuntersuchungen metallischer Verunreinigungen auf die Waferoberfläche wurden die Einflüsse verschiedener organischer Verunreinigungen aus den unterschiedlichsten Bereichen der Prozessfolge bezüglich der Texturierung und der Texturlösung untersucht.

Die alkalische Texturierung ist ein relativ empfindlicher Prozess, bei dem immer wieder Störungen der Texturierung und Inhomogenitäten der texturierten Oberfläche vorkommen. Nicht nur die Adsorption von Metallen auf der Oberfläche begünstigt durch das alkalische Milieu, sondern auch einige organische Verunreinigungen haben großen Einfluss auf den Texturprozess. Einige der untersuchten organischen Verunreinigungen auf der Waferoberfläche verhindern die alkalische Texturierung der Oberfläche und stören darüber hinaus auch den Prozess selbst. Die organischen Verunreinigungen aus der Lagerung in Kunststoffboxen führen hingegen zu keiner Störung der Texturierung. Die Konzentrationen, die im ng-Bereich liegen, sind zu gering, als dass sie den Prozess beeinflussen konnten. Kleberreste aus dem Wafering und der Fotolack aus dem Zellprozess verhindern dagegen die Texturierung. Speziell der Fotolack unterbindet schon in geringen Konzentrationen in der Lösung selbst eine weitere Nutzung der Texturlösung. Fingerabdrücke führen zu sichtbaren Inhomogenitäten auf der Waferoberfläche, die durch kleinere und unregelmäßig erzeugte Pyramiden hervorgerufen werden. Die gewichtete Reflexion ist jedoch nicht davon beeinflusst.

Aufgrund der gezeigten Störungen der Texturierung von Si-Wafern, die durch Verunreinigungen hervorgerufen werden können, wurden drei unterschiedliche Reinigungssequenzen (SC1, KOH und HClOzon) für eine Reinigung vor der alkalischen Textur überprüft. Für alle untersuchten organischen Verunreinigungen war die SC1-Reinigung die effektivste Sequenz. Die Verunreinigungen (Fotolack, Fingerabdruck sowie Kleberreste) wurden entfernt und nach der Textur erhielt man eine homogene komplette Texturierung der Oberfläche. Durch Variation der Temperatur, Prozesszeit oder/und der Konzentrationen bei der KOH und der HClOzon-Reinigung sind höchstwahrscheinlich Verbesserungen der Reinigungseffizienz möglich. Die HClOzon-Reinigung erzielte bei der Reinigung von metallischen Verunreinigungen die besten Ergebnisse.

Während des Prozessierens von Siliziumwafern in alkalischen Texturlösungen können sich wie gezeigt metallische Verunreinigungen anreichern. Diese Verunreinigungen stammen hauptsächlich aus dem Materialabtrag der Siliziumoberfläche. Hierbei konnte ein Einfluss der

metallischen Verunreinigungen aus der Lösung auf das Texturverhalten in den Versuchen allerdings nicht nachgewiesen werden.

In den folgenden Adsorptionsversuchen ließen sich schon bei geringen Metallkonzentrationen in der Lösung hohe Konzentrationen an der Siliziumoberfläche nachweisen. Der Einfluss der metallischen Verunreinigungen aus der Lösung oder von der Waferoberfläche auf die Texturierung ist vernachlässigbar. Die relativ hohen Metallkonzentrationen auf der Oberfläche können jedoch einen Einfluss auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger haben. Als Nachreinigungssequenz wird derzeit eine HCl-HF-Reinigung durchgeführt. Der letzte Schritt ist ein Spülschritt mit DI-Wasser. Die Adsorptionsuntersuchungen zeigen, dass mit der Reinigungssequenz die metallischen Verunreinigungen sehr gut von der Oberfläche entfernt werden können, solange sich in den Reinigungslösungen selbst keine Verunreinigungen anreichern. Insbesondere in der HF-Lösung im letzten Schritt sollten die Metallkonzentrationen in regelmäßigen Abständen bestimmt werden. Schon relativ geringe Metallkonzentrationen in der Lösung führen zu einer Adsorption von Fe und Cu auf der Oberfläche, was wiederum zu einer Beeinflussung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger führen kann.

In den Untersuchungen zur sauren Texturlösung konnte gezeigt werden, dass die erforschten organischen und anorganischen Verunreinigungen keinen bedeutenden Einfluss auf die Texturierung der Wafer haben. Die untersuchten organischen Verunreinigungen aus dem Wafering (Kleberreste) und dem Handling (Fingerabdrücke) führen zu keinen makroskopischen Störungen der texturierten Oberfläche. Organische Verbindungen werden in der sauren Lösung rasch oxidiert und können somit die Oberflächenreaktion nicht behindern. Die untersuchten anorganischen Verunreinigungen auf der Waferoberfläche und in der Texturlösung beeinflussen ebenfalls nicht die Texturierung der Oberfläche. Die Wafer besitzen alle eine gleichmäßig texturierte Oberfläche, die keine Inhomogenitäten aufweist.

Die anorganischen Verunreinigungen, die sich während dem Prozessieren der 1 Million mc-Si-Wafer in der Prozesslösung anreichern, stammen aus dem Siliziummaterial der prozessierten mc-Si-Wafer. Je nach Qualität der prozessierten Wafer finden sich unterschiedlich hohe Konzentrationen der anorganischen Verunreinigungen in der Texturlösung. Wie in den Adsorptionsuntersuchungen ermittelt worden ist, neigen die Verunreinigungen nicht dazu, sich während der sauren Textur an der Oberfläche von Silizium anzulagern. Erst bei sehr hohen Konzentrationen der Verunreinigungen in der Texturlösung

(> 1 g/l), bei der die Löslichkeitsgrenze vieler Metalle überschritten wird und die Metalle in der Lösung ausfallen, konnten Verunreinigungen auf der Oberfläche ermittelt werden. Die anorganischen Verunreinigungen liegen in der sauren Texturlösung infolge des sehr sauren Milieus (pH ~ 0) in ionischer Form vor. Zudem verhindern die kurzen Reaktionszeiten und die Ätzrate eine Anlagerung der Verunreinigungen an der Oberfläche.

Als Nachreinigung nach der sauren Texturierung wird eine Sequenz aus KOH-HCl-HF durchgeführt. Wie schon im alkalischen Texturprozess gezeigt wurde, neigen metallische Verunreinigungen im alkalischen Milieu auf die Waferoberfläche zu adsorbieren. Die Adsorption der Metalle an der Oberfläche ist erst bei sehr hohen Konzentrationen in der Lösung kritisch. Aufgrund der sehr geringen Prozesszeit (unter 1 min), sind die ermittelten Metallkonzentrationen auf der Oberfläche nicht so groß wie nach der alkalischen Texturlösung. Die metallischen Verunreinigungen können mit der HCl-HF-Reinigungssequenz entfernt werden. Wie bei der alkalischen Texturierung sollten die Metallkonzentrationen im letzten Prozesschritt, der HF-Lösung, untersucht werden. Eine Anreicherung der Metalle in der HF-Lösung führt zu einer Verunreinigung der Oberfläche. Diese können anschließend während der POCl-Diffusion in das Material hineindiffundieren und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger verrringern.

Spurenanalytische Untersuchungen der Prozesslösung und der Waferoberfläche vor und nach den nasschemischen Prozessen sind notwendig, um eine hohe Qualität der nasschemischen Prozesse garantieren zu können. Verunreinigungen auf der Waferoberfläche vor der alkalischen Textur können die Texturierung der Oberfläche beeinflussen. Aus diesem Grund sollte vor der alkalischen Textur eine Reinigung, in der organische Verbindungen entfernt werden, durchgeführt werden. Werden metallische Verunreinigungen nach der Textur nicht von der nachfolgenden Reinigungssequenz komplett entfernt, können sie im folgenden Hochtemperaturschritt ins Siliziummaterial hineindiffundieren und somit die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger verringern.

6. REINIGUNGSSEQUENZEN VOR DER PASSIVIERUNG

6.1. Ausgangssituation

In der Zellherstellung werden nasschemische Reinigungssequenzen vor den Passivierungen verwendet. Typischerweise wird vor der SiNx, dem Antireflexnitrid auf der Vorderseite, eine PSG-Ätze durchgeführt. Neben der Fragestellung, ob durch eine zusätzliche einfache Reinigungssequenz eine bessere Zelleffizienz zu erreichen ist, interessiert weiter wie die SiNx-Abscheidung durch eine nasschemische Reinigung beeinflusst wird. Im PERC-Zellkonzept erfolgt zusätzlich auf der Rückseite eine Passivierung. Diese Passivierungsschichten sind ebenfalls oft PECVD-Nitride, aber auch Oxide aus Hochtemperaturschritten. Hierfür müssen geeignete Reinigungen entwickelt werden. Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen bei der Oxidation und dem hohen Einfluss der Grenzflächenzustandsdichte auf die Passivierungsqualität ist die Entfernung von metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche notwendig [Nicollian 1982].

6.2. Untersuchung der Oberflächenverunreinigung nach verschiedenen Prozessschritten

In diesem Abschnitt werden die Verunreinigungen auf der Oberfläche nach verschiedenen nasschemischen Prozessen bestimmt. Je nach Prozessstadium liegen veränderte Konzentrationen von metallischen Verunreinigungen auf der Oberfläche vor. Glanzgeätzte FZ-Si-Wafer liefen durch die nasschemischen Prozesse und nach jedem Prozess wurden zwei Wafer für die Oberflächenanalyse entnommen.

Ein einfacher Zellprozess für die Prozessierung von mc-Si-Wafern wurde in Abschnitt 2.1 vorgestellt. In der Prozessabfolge kommen die folgenden untersuchten nasschemischen Lösungen vor: Die alkalische Textur ist eine Lösung aus KOH/Additiv. Der Prozess findet bei 80 °C statt und dauert 20 min. Im Anschluss werden in der 5 % (w/w) HCl-Lösung (1 min, RT) Verunreinigungen auf der Oberfläche von der Textur entfernt.

Nach der Diffusion (siehe Abschnitt 2) wird das Phosphorglas, welches sich bei der Diffusion bildet, in einer HF-haltigen Lösung entfernt (1 min, RT). In Hocheffizienz-Zellkonzepten finden vor den Oxidationen nasschemische Reinigungen statt, wobei oft noch (für die Prozessierung im Labormaßstab) eine modifizierte RCA-Reinigung durchgeführt wird (SC1-

Spüler-HF-Spüler-SC2-Spüler-HF-Spüler). Die Oberfläche wurde mittels DE AAS auf metallische Verunreinigungen hin analysiert.

In Abbildung 6-1 sind die Metallkonzentrationen nach den verschiedenen nasschemischen Prozessen aufgetragen. Es wurden glanzgeätzte FZ-Si-Wafer verwendet; daher sind die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche für die Wafer im Zustand out of Box relativ niedrig. Nach der alkalischen Texturierung haben die Wafer höhere Metallkonzentrationen auf der Oberfläche, wobei hier die Konzentrationen der Verunreinigungen in der Lösung eine große Rolle spielen (siehe Abschnitt 5.3). Nach den weiteren nasschemischen Prozessen nehmen die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche stetig ab. Die Prozesse HCl und PSG-Ätze (HF-Lösung) sind beides saure Prozesse, in denen sich Verunreinigungen gut lösen und die Adsorption der Verunreinigungen aus der Lösung relativ gering ist (siehe Abschnitt 5.3). Nach der Reinigung wird Eisen noch mit einer Konzentration von ~ $2 \cdot 10^{11}$ Atome/cm² ermittelt. Die Konzentrationen der anderen untersuchten Elemente liegen unterhalb der Nachweisgrenze und sind daher nicht mit aufgeführt.

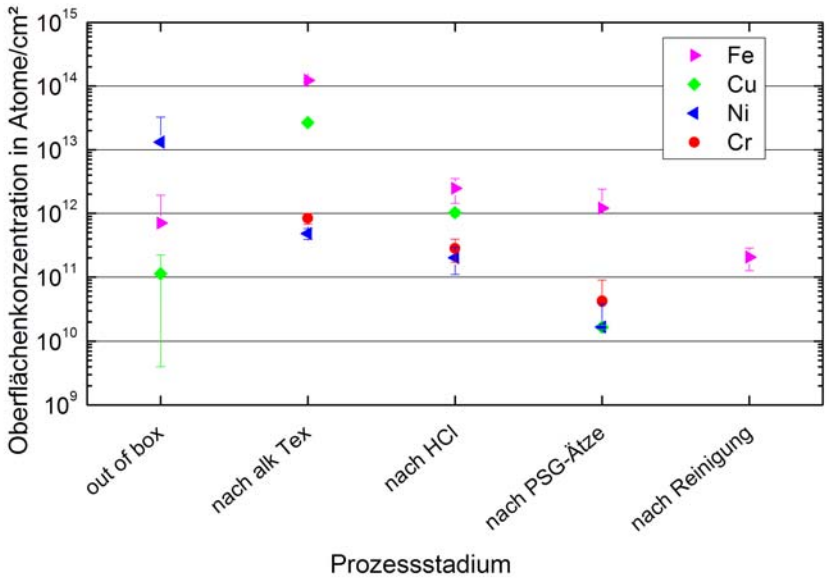


Abbildung 6-1: Die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche werden nach verschiedenen nasschemischen Prozessen der Silizium-Solarzellenherstellung mittels DE AAS ermittelt. Es wurden glanzgeätzte FZ-Si-Wafer verwendet und zwei Wafer je Versuchspunkt analysiert.

Die Vorderseitenpassivierung mit PECVD SiNx oder mit thermischem Oxid findet nach der PSG-Ätze oder einer weiteren Reinigungsschritt statt (siehe Kapitel 2). Metallische Verunreinigungen auf der Waferoberfläche sind daher nicht explizit zu erwarten, wie aus Abbildung 6-1 zu entnehmen ist. Für die Passivierung der Rückseite im PERC-Zellkonzept

wird direkt nach einer Reinigung auf die Siliziumbasis beschichtet. Die Siliziumwafer haben Metallkonzentrationen von über 10^{11} At/cm² je nach Metall, so dass die Reinigungen die metallischen Verunreinigungen von der Oberfläche effektiv entfernen. Im weiteren Verlauf dieser Studie wird der Einfluss von metallischen Verunreinigungen auf die Passivierung näher bestimmt.

6.3. Reinigung vor der Oxidation

Je nach Zelltyp finden Oxidationen nach der alkalischen Textur bzw. dem HCl-Schritt oder/und nach der PSG-Ätze statt. Angesichts des hohen Einflusses der Grenzflächenzustandsdichte auf die Passivierung wird vor der Oxidation meist eine modifizierte RCA-Reinigung (Spüler-SC1-Spüler-HF-Spüler-SC2-Spüler-HF-Spüler) verwendet.

Die folgenden Versuche werden auf glanzgeätzten FZ-Si-Wafern (p-dotiert, 1 Ω cm) mit einer (100)-Orientierung durchgeführt. Die Grenzflächenzustandsdichte weist in dieser Orientierung den geringsten Wert auf [Ligenza 1961]. Für die Untersuchung der Passivierungsschichten mittels Lebensdaueruntersuchungen wird ausschließlich hochwertiges FZ-Silizium verwendet, welches besonders defektarm ist. Da für alle untersuchten Proben das gleiche Substratmaterial verwendet wurde, wird auf die Umrechung der effektiven Lebensdauer in S_{eff}-Werte verzichtet. Die Volumenlebensdauer ist sehr groß und für das verwendete Material identisch, so dass von der effektiven Lebensdauer auf die Oberflächenrekombination geschlossen werden kann und damit wiederum auf die Qualität der Grenzschicht Silizium/Passivierung.

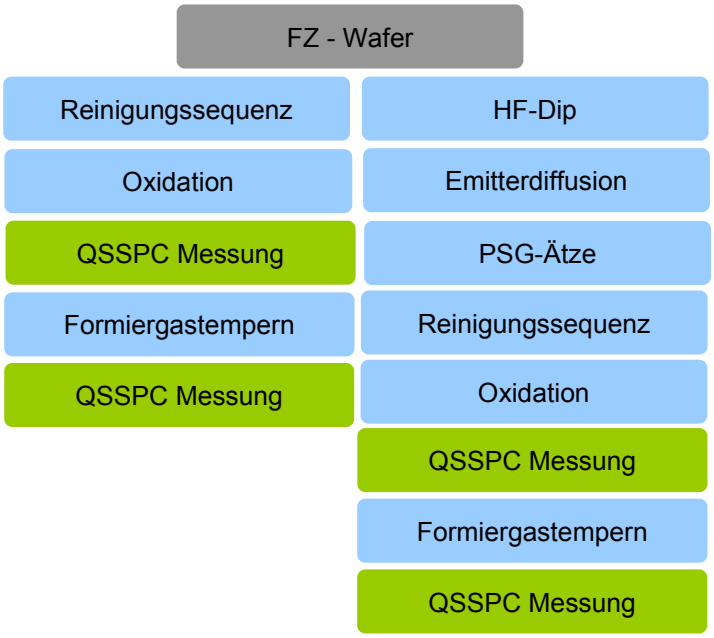


Abbildung 6-2: Prozessablauf zur Charakterisierung von Reinigungen vor Oxidation mit Diffusion (rechts) und ohne Diffusion (links) mittels QSSPC-Messungen

Die Prozessierung der symmetrischen Lebensdauerproben erfolgt wie in Abbildung 6-2 dargestellt. Die untersuchten nasschemischen Reinigungen sind die RCA-Reinigung und die ozonbasierten Reinigungen. Die Reinigungen wurden in einer Nasschemiebank von RENA prozessiert (Beckenvolumen 12 l). Die Temperatur und die Prozesszeit in den SC1- und SC2-Lösungen wurden konstant gehalten bei 80 °C und 10 min (siehe Kapitel 4). Das NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis in der SC1-Lösung und die Sequenzabfolge der RCA-Reinigung wurden in den Versuchen variiert.

Die Diffusionen und die Oxidationen finden in einem Horizontalrohrofen E 2000 XL der Firma centrotherm photovoltaics statt. Der Diffusionsprozess findet bei 820 °C statt und dauert ~20 min, wobei sich ein 75 Ω cm Emitter bildet. Die Plateautemperatur für die verwendete Oxidation liegt bei 950 °C und die Oxiddicke nach der Oxidation bei 100 nm. Nach der Oxidation folgt das Formiergastempern bei 425 °C und 25 min, mit dem die Qualität der Si/SiO_2- Grenzfläche verbessert wird [Ligenza 1961].

Die Passivierungsqualität wird u.a. über die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger an entsprechenden Teststrukturen mit den abschliessenden Oberflächenpassivierungen beurteilt, die mit quasistatischer Photoleitfähigkeit (engl. quasi steady-state photoconductance, QSSPC) ermittelt wird [Ahrenkiel 1998; Berge 1998; Cuevas

1999]. Neben der Lebensdauer wird der Einfluss der Rauheit und der Ätzrate der nasschemischen Reinigung auf die Passivierqualität untersucht (Kapitel 4).

6.3.1. Lebensdaueruntersuchung zur RCA-Sequenz

Die Charakterisierung der Oxidation wird über entsprechende Teststrukturen mit den abschliessenden Oberflächenpassivierungen mittels QSSPC durchgeführt (Abbildung 6-2). In dem Versuch wurde das Verhältnis der Lösungsbestandteile in der SC1-Lösung variiert, sowie die Notwendigkeit des HF-Schrittes zwischen der SC1- und der SC2-Lösung in der Sequenz hinterfragt. Für jeden Messpunkt wurden zwei bis drei Wafer ohne Diffusion als Zwischenprozess prozessiert und ausgewertet.

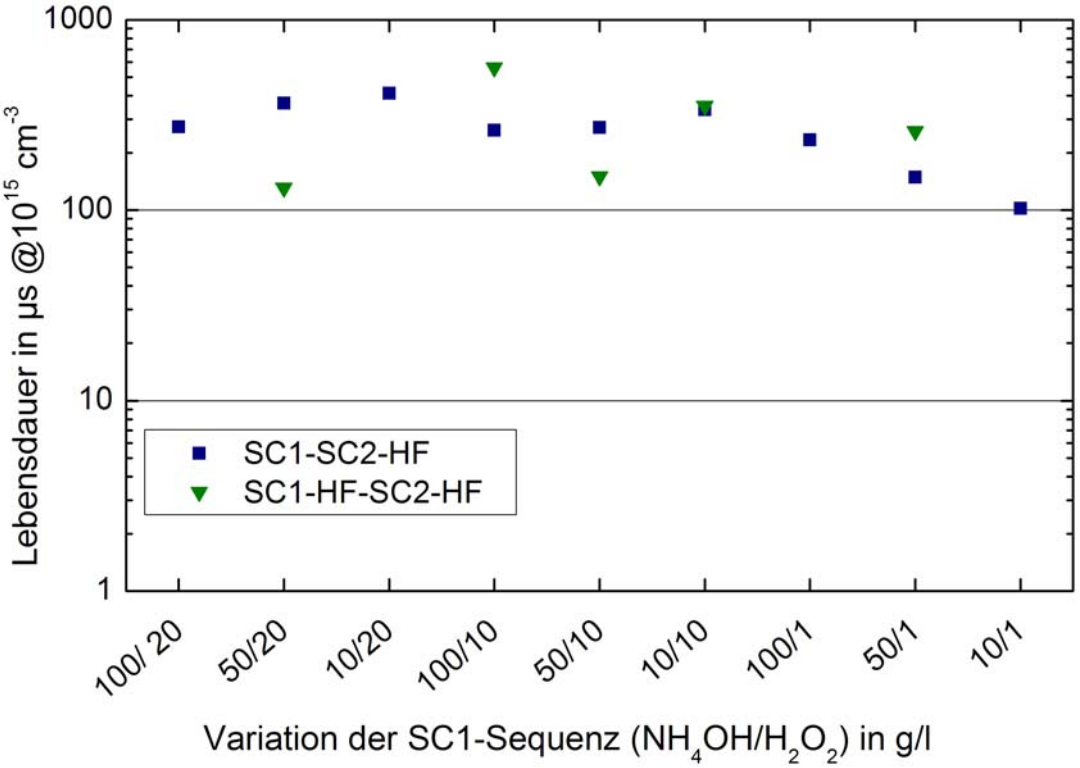


Abbildung 6-3: Ergebnisse der Lebensdauermessung nach Tempern der symmetrischen oxidierten Proben ohne Diffusion. Die Konzentrationen der SC1-Lösungen wurden variiert und teilweise der HF-Schritt zwischen der SC1- und der SC2-Lösung in der Sequenz weggelassen.

Aufgetragen in Abbildung 6-3 sind die ermittelten Lebensdauerwerte nach Tempern gegenüber der Variation des NH_4OH/H_2O_2-Verhältnisses der SC1-Lösung. Die Lebensdauerwerte der symmetrisch prozessierten FZ-Si-Wafer sind bezogen auf die Sequenzabfolge sehr verschieden. Nach der Sequenz SC1-SC2-HF sind die Lebensdauerwerte

relativ unabhängig von der Konzentration in der SC1-Lösung. Erst bei sehr geringer H_2O_2-Konzentration in der SC1-Lösung wird die Lebensdauer etwas schlechter und sinkt sogar auf 100 µs bei einer Konzentration von 10 g/l NH_4OH und 1g/l H_2O_2. Wie in Abschnitt 4.4.3 gezeigt wurde, wird die Waferoberfläche in der SC1-Lösung durch die geringe H_2O_2-Konzentration angeätzt, was in einer raueren Oberfläche resultiert. Die Inhomogenitäten auf der Oberfläche führen nach der Oxidation zu einer höheren Rekombination an der Grenzfläche [Mack 2012].

Die Ergebnisse der Lebensdauermessung nach der Sequenz SC1-HF-SC2-HF zeigen eine stärkere Abhängigkeit von der Zusammensetzung in der SC1-Lösung. Je nach Konzentrationen erhält man Lebensdauern zwischen 130 und 560 µs. Die Ergebnisse der nach dieser Sequenz prozessierten Wafer lassen keine eindeutige Abhängigkeit von der H_2O_2-Konzentration erkennen. Es ist anzunehmen, dass die Konzentrationsverhältnisse untereinander stimmen müssen. Einerseits muss eine gewisse H_2O_2-Konzentration in der SC1-Lösung enthalten sein (ungefähr 10 g/l), andererseits muss das NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis groß genug sein (10/1).

Die günstigsten Lebensdauern werden mit dem Konzentrationsverhältnis NH_4OH/H_2O_2 von 100/10 in g/l mit der Sequenz SC1-HF-SC2-HF erreicht.

6.3.2. Lebensdaueruntersuchung zur Ozonreinigung

Die Prozessierung der Teststrukturen für die Auswertung der Ozonreinigung vor der Oxidation wurden, wie in Abschnitt 6.3. vorgestellt, ohne eine POCl-Diffusion durchgeführt. Die Ozonkonzentration und die Zeit in DIOzon- und HClOzon-Lösungen wurden, entsprechend der Untersuchungen aus Kapitel 4.3.1, variiert. Für jeden Messpunkt wurden zwei bis drei Wafer prozessiert und ausgewertet.

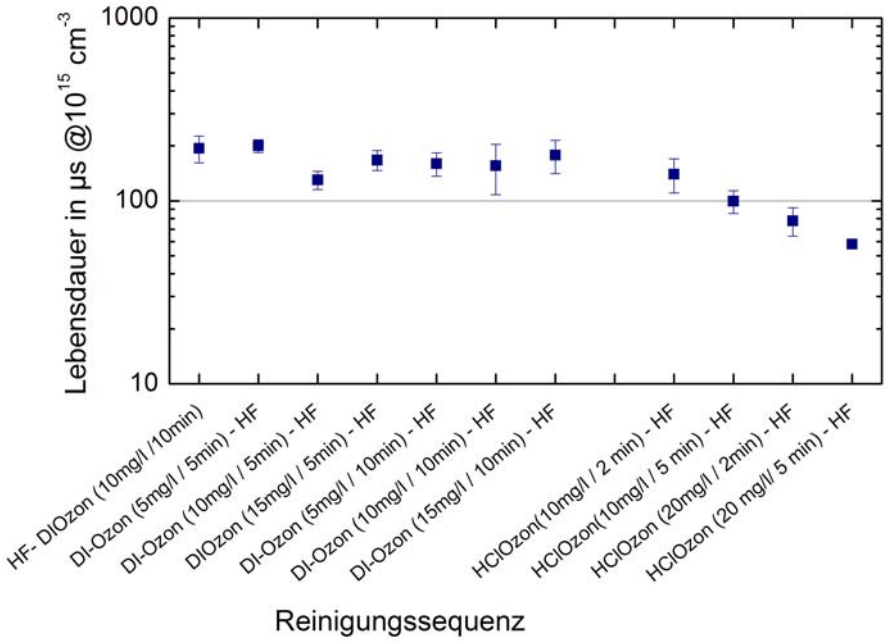


Abbildung 6-4: Ergebnisse der Lebensdauermessungen nach Tempern der symmetrischen oxidierten Proben nach Ozonreinigung. Die Ozonkonzentrationen und die Prozesszeit wurden variiert.

Die Ergebnisse der Lebensdauerproben zeigen, dass eine Reinigung der Wafer mit einer ozonbasierten Lösung möglich ist. Die Ergebnisse der Lebensdauermessung sind in Abbildung 6-4 gegenüber der ozonbasierten Reinigung aufgetragen. Die Lebensdauerwerte der Teststrukturen liegen zwischen 60 und 220 µs. Sie unterliegen jedoch nach den Ozonreinigungen nicht den großen Schwankungen wie die oben untersuchten RCA-Reinigungen. Für die Wafer nach der DIOzon-Reinigung werden trotz großer Prozessparameterschwankungen in Zeit und Ozonkonzentration Lebensdauerwerte zwischen 130 und 220 µs erreicht, was für einen stabilen Prozess spricht.

Für die HClOzon-Reinigung fallen die Lebensdauerwerte mit zunehmender Prozesszeit und höherer Ozonkonzentration ab. Die besten Werte wurden bei einer Ozonkonzentration von 10 mg/l und einer Prozesszeit von 2 min erreicht. Anscheinend hinterlassen die HCl-Radikale Störstellen an der Grenzfläche, so dass eine nicht optimale Ozonschicht aufwächst. Durch diese Störstellen kommt es zu einer höheren Rekombination an der Si/SiO_2-Grenzfläche, welche die Lebensdauer beeinflusst.

Um die Unterschiede der Lebensdauerergebnisse von RCA-gereinigten und ozonbbasierten Teststrukturen erklären zu können, werden in den folgenden Abschnitten weitere Untersuchungen vorgestellt.

6.3.3. Einfluss der Rauheit

Der Zusammenhang der Rauheit nach der SC1-Lösung in der Sequenz SC1-HF-SC2-HF auf die Lebensdauer der Teststrukturen wird mittels AFM-Messungen auf polierten FZ-Si-Wafern bestimmt (siehe Kapitel 4). Gleichzeitig wurde auch die Oxiddicke des thermischen Oxids variiert. Einige Proben erhalten ein 10 nm dickes Oxid, statt dem üblichen 100 nm dicken Oxid. Die Reinigungen wurden, wie in Kapitel 4 beschrieben, durchgeführt.

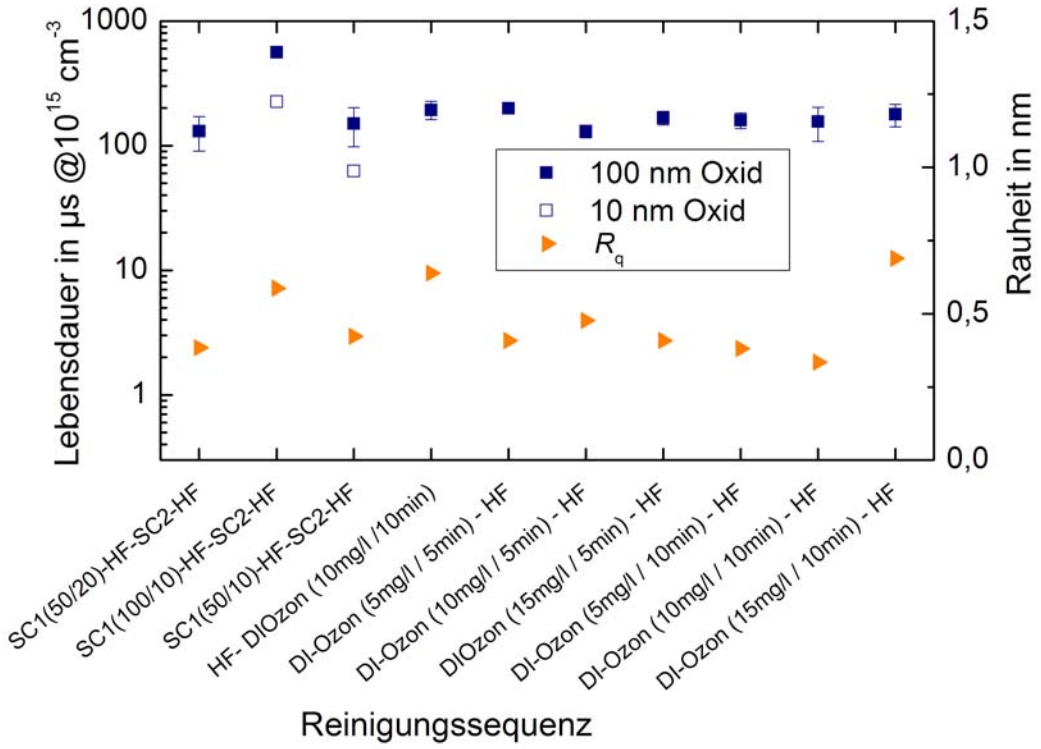


Abbildung 6-5: Die Lebensdauerwerte nach Tempern und die Rauheiten nach der SC1- und Ozon-Reinigung wurden aufgetragen. Die Zusammensetzung der SC1-Lösung und der Prozessparameter wurden variiert. Zusätzlich wurde die Oxiddicke des thermischen Oxids verändert (10 nm und 100 nm).

Die Rauheit der Oberfläche wurde direkt nach der SC1-Lösung oder dem Ozonprozess vermessen. Für die SC1-Lösung variieren die R_q-Rauheitswerte nur wenig von 0,49 nm bei dem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis von 50/20 und 50/10 zu dem R_q von 0,6 nm bei dem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis von 100/10. Mit zunehmender NH_4OH-Konzentration und geringerer H_2O_2-Konzentration in der Lösung wird die Oberfläche rauer, die Lebensdauer jedoch steigt. Für die ozongereinigten Wafer liegen die Rauheiten alle um etwa 0,5 nm. Für eine Ozonkonzentration von 15 mg/l steigt die Rauheit etwas auf 0,7 nm an. Die dazugehörenden Lebensdauerwerte zeigen jedoch kaum Schwankungen auf. Nach den Prozessen HF und SC2 wird keine große Veränderung der Rauheit erwartet. Bedingt durch

das ätzende Verhalten der NH_4OH ist in der SC1-Lösung eine Veränderung der Oberfläche bei Variation des Konzentrationsverhältnisses zu erwarten [Hill 2001; M. Porti 2003].

Die hier untersuchten Rauheiten lassen keinen Effekt auf die Lebensdauerwerte erkennen. Das thermisch erzeugte Oxid auf der Siliziumoberfläche wächst zu 1/3 in die Siliziumoberfläche ein und zu 2/3 auf die Oberfläche auf. Aus diesem Grund gilt selbst für ein dünnes 10 nm Oxid, dass mindestens ~3 nm ins Siliziummaterial einwächst. Somit ist davon auszugehen, dass die ermittelten Rauheitsunterschiede zu klein sind (unter 1 nm Veränderung), um einen Effekt auf die Lebensdauer zu erkennen.

6.3.4. Einfluss der Ätzrate

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Lebensdauermessung von den Teststrukturen mit und ohne Emitterdiffusion gegen die Konzentrationsvariation und den Ätzabtrag aufgetragen. Der Ätzabtrag wurde über Schichtwiderstandsmessung beim Rückätzen des Emitters ermittelt (siehe Kapitel 4.4). Die Teststrukturen für die Lebensdauermessung werden, wie in Kapitel 6.3 vorgestellt, prozessiert.

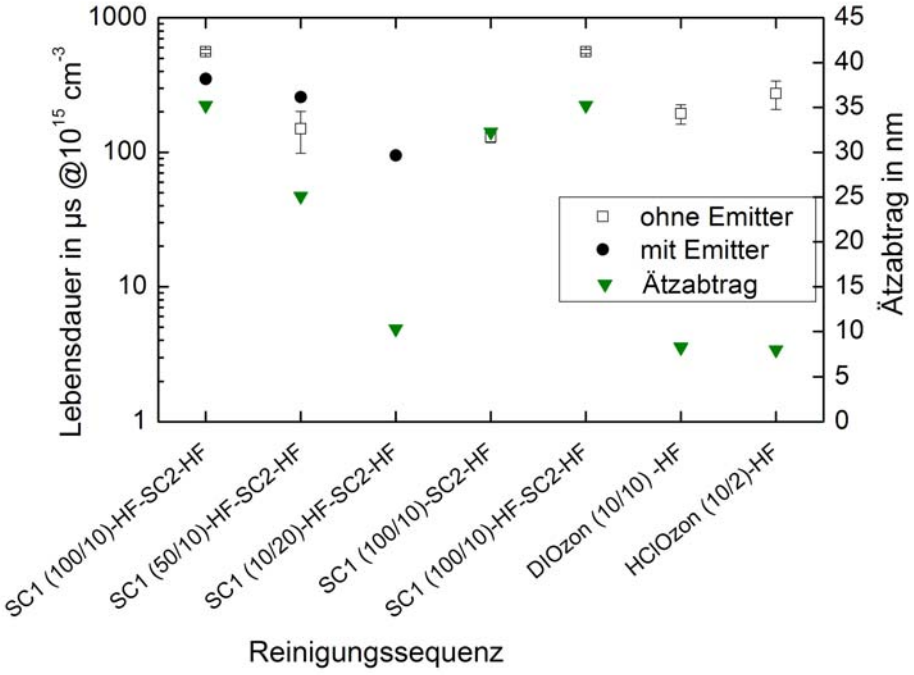


Abbildung 6-6: Die Ergebnisse der Lebensdauermessung der Proben mit und ohne Emitterdiffusion sind gegen die Konzentrationsvariation in der SC1-Lösung und gegen zwei ozonbasierte Reinigungen aufgetragen. Zusätzlich wurde der Ätzabtrag aus dem Schichtwiderstand durch Rückätzen des Emitters bestimmt. Die ozonbasierten Reinigungen hatten folgenden Prozessparameter: DI Ozon(10mg/l Ozon / 10 min/RT), HClOzon (10mg/l Ozon / 50 ml HCl / 2min / RT)

In der Abbildung 6-6 ist nicht die Ätzrate, sondern der Abtrag von der Oberfläche aufgetragen. Mit Hilfe dieser Auftragung ist eindeutig der Einfluss des Ätzabtrages auf die Lebensdauer der Ladungsträger zu erkennen. Mit zunehmendem Ätzabtrag steigt die Lebensdauer der Teststrukturen an. Bei den Teststrukturen mit dem Emitter ist die Erhöhung der Lebensdauer auf den höheren Schichtwiderstand zurückzuführen, der sich durch das Zurückätzen des Emitters ergibt. Dieser Effekt ist sehr deutlich für die ersten drei dargestellten Reinigungssequenzen zu erkennen. Mit zunehmender NH_4OH-Konzentration in der SC1-Lösung ist die ätzende Wirkung sehr stark, und es wird mehr Material von der Oberfläche entfernt. Gleichzeitig erhält man höhere Werte für die Lebensdauer.

Erfolgt die Oxidation direkt auf den gereinigten Wafern, so ist die Tendenz dieselbe: Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger steigt. Dies erklärt auch, dass mit der Sequenz SC1-HF-SC2-HF etwas bessere Lebensdauerwerte erhalten werden als mit der Sequenz SC1-SC2-HF. Der Abtrag ist in der Sequenz SC1-HF-SC2-HF durch den zusätzlichen HF-Dip etwas größer. Mit dem HF-Dip werden die nasschemischen Oxide nach der SC1- und der SC2-Lösung entfernt.

Infolge der schlechteren Lebensdauer bei Wafern mit geringerem Abtrag von der Oberfläche, sind nach der Oxidation an der Si/SiO_2-Grenzfläche anscheinend Inhomogenitäten, die zu einer größeren Rekombination führen [Itano 1993; Kikuyama 1994; Timoshenko 2004; Zianni 2006].

In einer in Auftrag gegebenen externen Analyse der Oberfläche eines glanzgeätzten FZ-Si-Wafers (out of Box) mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sind Gitterverspannungen, Verunreinigungen oder Mikrorisse in den ersten 10-20 nm unterhalb des nativen Oxids zu erkennen (Abbildung 6-7). Solche Störungen können nach der Oxidation an der Grenzfläche Si/SiO_2 zu einer höheren Rekombinationsgeschwindigkeit führen und somit die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger reduzieren.

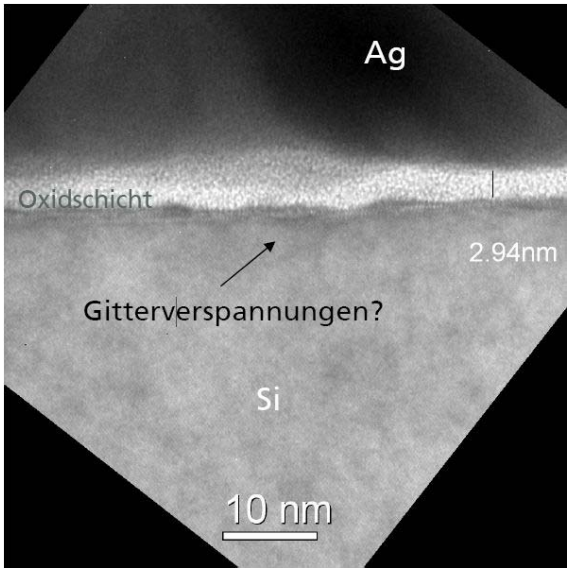


Abbildung 6-7: TEM-Aufnahme eines glanzgeätzten FZ-Si-Wafer (out-of-Box). In den ersten 10 nm unterhalb der nativen Oxidschicht sind Störungen im Material zu erkennen. Diese können bei nicht kompletter Entfernung nach der Oxidation die Rekombination an der Grenzfläche Si/SiO_2 stören.

6.3.5. Bestimmung von Eisen im Siliziummaterial

Bei der Lebensdauermessung von den Teststrukuren, bei denen die Werte um 100 µs und schlechter gemessen wurden, wurde festgestellt, dass der Lebensdauermesswert nach mehrmaligen Belichten ansteigt. Lagern die symmetrischen Lebensdauerproben anschließend einige Zeit im Dunkeln, wird nach einer erneuten Messung der anfangs ermittelte Wert gemessen. Der Effekt beruht auf die Dissoziation von FeB-Paaren und wird von Rein beschrieben [Rein 2005].

In der Abbildung 6-8 sind die gemessenen Lebensdauerkurven in Abhängigkeit von der Injektionsdichte dargestellt. Mit Messung der injektionsabhängigen Lebensdauerkurven im vollständig assoziierten und dissoziierten Zustand des Eisen-Bor-Komplexes kann die Eisenkonzentration nach folgender Gleichung bestimmt werden [Zoth 1990]:

$$[\mathrm{Fe}]_{\mathrm{total}} = C(\Delta n, p_0) \cdot \left(\frac{1}{\tau^{\mathrm{FeB}}(\Delta n)} - \frac{1}{\tau^{\mathrm{Fei}}(\Delta n)}\right) \qquad 6\text{-}1$$

Die $\tau^{\mathrm{FeB}}(\Delta n)$ entspricht dem assoziierten Zustand und $\tau^{\mathrm{Fei}}(\Delta n)$ dem dissoziierten Zustand. $C(\Delta n,p_0)$ ist ein Proportionalitätsfaktor, der neben der Dotierung und der Injektionsdichte von den Defektparametern der beiden Defektkonfigurationen abhängig ist [Rein 2005].

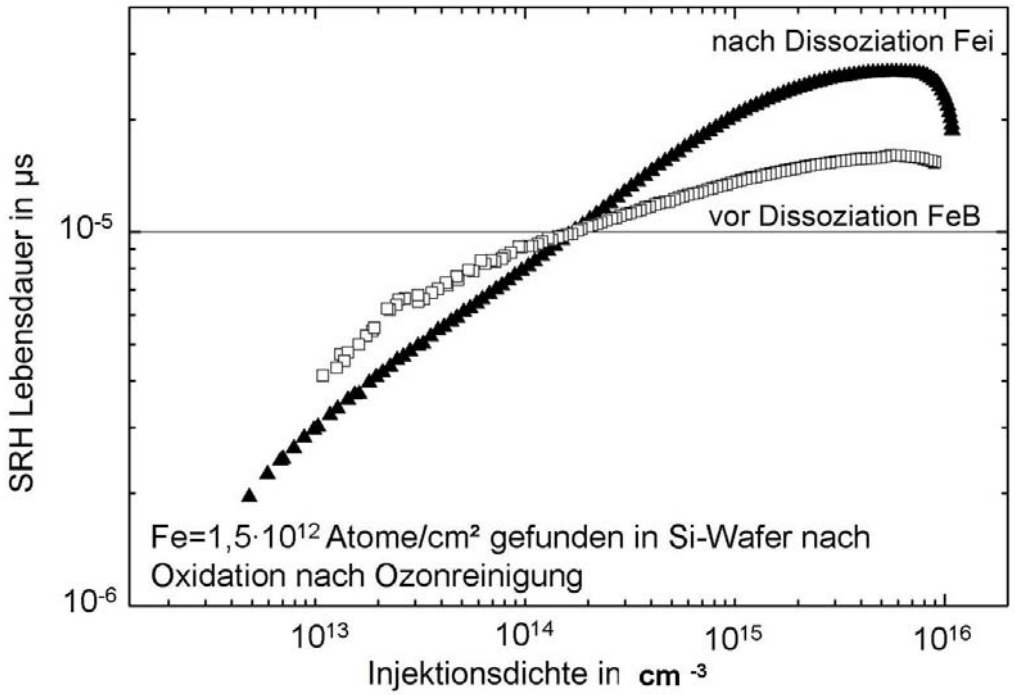


Abbildung 6-8: An der QSSPC gemessene Lebensdauerkurven in Abhängigkeit von der Injektionsdichte. Die erste QSSPC-Messung ergibt die Kurve vor der Dissoziation der FeB-Paare (Vierecke). Nach intensiver Beleuchtung dissoziieren die FeB-Paare und die Kurve steigt an (Dreiecke). Der FZ-Si-Wafer (p-dotiert) wurde mit DIOzon-Reinigung (10 mg/l / 10 min) gereinigt und erhielt eine Oxidation.

Die Auswertung der prozessierten symmetrischen Lebensdauerproben nach den unterschiedlichen Reinigungssequenzen mit dieser Methode zur Bestimmung von Fe im Material ergab, dass alle DIOzon- und HClOzon-gereinigten und einige RCA-gereinigte Proben nach der thermischen Oxidation Fe im Material hatten. Mit dem Wissen aus der TEM-Analyse, dass in den ersten 10-20 nm auf einem out-of-Box-Wafer Verunreinigungen enthalten sein können, und der Ätzrate der nasschemischen Reinigungen kann das Problem lokalisiert werden. Die Ozon-Reinigungen zeigen alle einen Abtrag unter 10 nm. Bei den RCA-gereinigten Wafern tritt dieser Effekt nur nach Reinigungen auf, in denen wenig NH_4OH enthalten ist. Anscheinend muss die Reinigung vor der Oxidation bei out of Box-Wafern mindestens 10-20 nm von der Oberfläche abtragen, so dass die Verunreinigungen komplett entfernt werden können. Es ist zu vermuten, dass das nicht komplett entfernte Fe von der Oberfläche während der Oxidation ins Material hineindiffundiert. In den durchgeführten Versuchen stört dieser Effekt bei der Beurteilung der nasschemischen Reinigungen. Der Einfluss der nicht definierten Oberfläche von out-of-Box-Wafern wurde unterschätzt.

Bei Proben, die eine Diffusion erhalten haben, konnte der Effekt der Dissoziation nicht mehr gefunden werden. Während der Diffusion gettern im Material enthaltene Verunreinigungen in das PSG und werden anschließend in der PSG-Ätze entfernt [Zhao 1997; Hieslmair 1998; Khedher 2005; Hofstetter]. Nach der Diffusion ist die Lebensdauer vom Schichtwiderstand des Emitters abhängig. Verunreinigungen sollten hier keine Rolle mehr spielen und können nur durch den letzten nasschemischen Prozess (HF-Dip) wieder auf die Oberfläche adsorbieren (Abschnitt 5-3).

6.4. Oberflächenkonditionierung vor Nitridpassivierung

Für die Untersuchung der notwendigen Oberflächenkonditionierung vor der PECVD SiNx-Passivierung werden wie für die Oxidation entsprechende Teststrukturen auf FZ-Si-Wafern (1 Ω cm, p-dotiert) vorbereitet.

Die untersuchten nasschemischen Lösungen sind die RCA-Sequenz mit Konzentrationsvariation des NH_4OH/H_2O_2-Verhältnisses in der SC1-Lösung und ozonbasierte Lösungen. Die Prozesse fanden in einer Nasschemiebank von RENA statt (Beckenvolumen 12 l). Die Temperatur und die Prozesszeit in den SC1- und SC2-Lösungen wurden konstant bei 80°C und 10 min gehalten (siehe Kapitel 4).

Aus dem vorherigen Abschnitt ist die nicht definierte Oberfläche des FZ-Siliziumwafers und deren Einfluss auf die Grenzschicht Si/SiO_2 gezeigt worden. Die PECVD SiNx-Passivierung beruht u.a. auf den Feldeffekt als Passivierungseffekt. Durch den Feldeffekt werden die Ladungsträger von der Oberfläche ferngehalten und die Grenzflächenzustände fallen nicht so sehr ins Gewicht. Entscheidend für die Passivierungsschicht können nun die Diffusionskoeffizienten der Metalle sein (siehe Kapitel 2.2.).

Die Nitridpassivierungen werden an der SiNA (Silizium-Nitrid-Abscheide) der Firma Roth & Rau durchgeführt. Die SINA ist ein Inline-System, welches für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiNx), speziell für Solarzellen entwickelt wurde. Nach der Abscheidung der PECVD SiNx-Passivierung (~350 °C, 5 min) erfahren die Wafer einen kurzen Hochtemperaturschritt (800 °C, < 1 min), in dem die siebgedruckten Vorderseitenkontakte im Zellprozess durch die Antireflexbeschichtung ins Silizium eingefeuert werden [Aberle 1995; Chen 2006; Seiffe 2008].

In diesem Abschnitt wurden die nasschemischen Oxide (erzeugt aus der SC1-Lösung, der SC2-Lösung und der DIOzon-Lösung) unter der Nitridschicht über Lebensdauermessungen

untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss der Rauheit und der Ätzrate der nasschemischen Lösungen (Kapitel 4) auf die Passivierqualität verglichen.

Die Prozessabfolge für die Teststrukturen ist in Abbildung 6-9 schematisch dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung 6-9 ist die Prozessabfolge für die Untersuchung der Reinigungen vor der Basispassivierung (ohne Emitterdiffusion) dargestellt. Die Prozessabfolge auf der rechten Seite der Abbildung 6-9 dient der Untersuchung der Reinigung des SiNx auf derVorderseite (mit Emitterdiffusion).

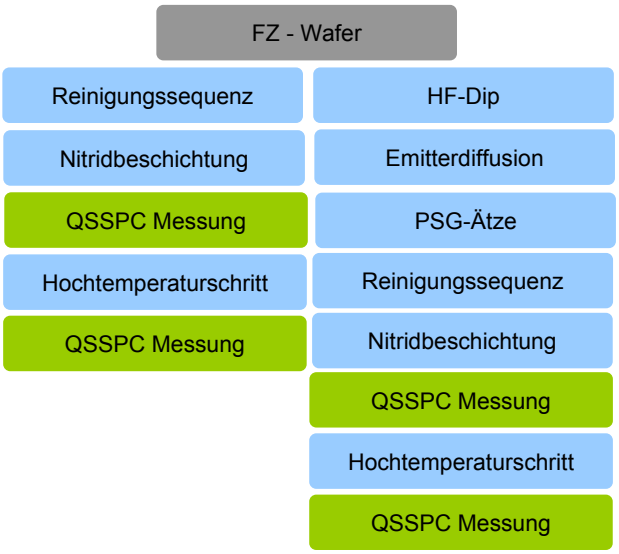


Abbildung 6-9: Prozessablauf zur Charakterisierung von Reinigungen vor Nitridpassivierungen mit Diffusion (rechts) und ohne Diffusion (links) mittels QSSPC-Messungen.

6.4.1. Einfluss der Rauheit

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der Rauheit auf der Oberfläche bezogen auf die Ergebnisse der Lebensdauermessung nitridpassivierter Teststrukturen untersucht. Wie schon in Abschnitt 4.4.3. gezeigt wurde, kann durch die Variation der Konzentrationen in der SC1-Lösung die Rauheit auf der Oberfläche verändert werden. Gleichzeitig kann durch das unterschiedliche Ätzverhalten in den SC1-Lösungen der Einfluss der Verunreinigungen aus der Grenzschicht beim FZ-Si-Wafer zusätzlich ermittelt werden. Die Konzentrationen der SC2-Lösung und der HF-Lösung blieben konstant. Die Prozessierung der Wafer ist wie oben beschrieben ohne Emitterdiffusion durchgeführt worden. Es wurden mindestens zwei Wafer pro Messpunkt prozessiert.

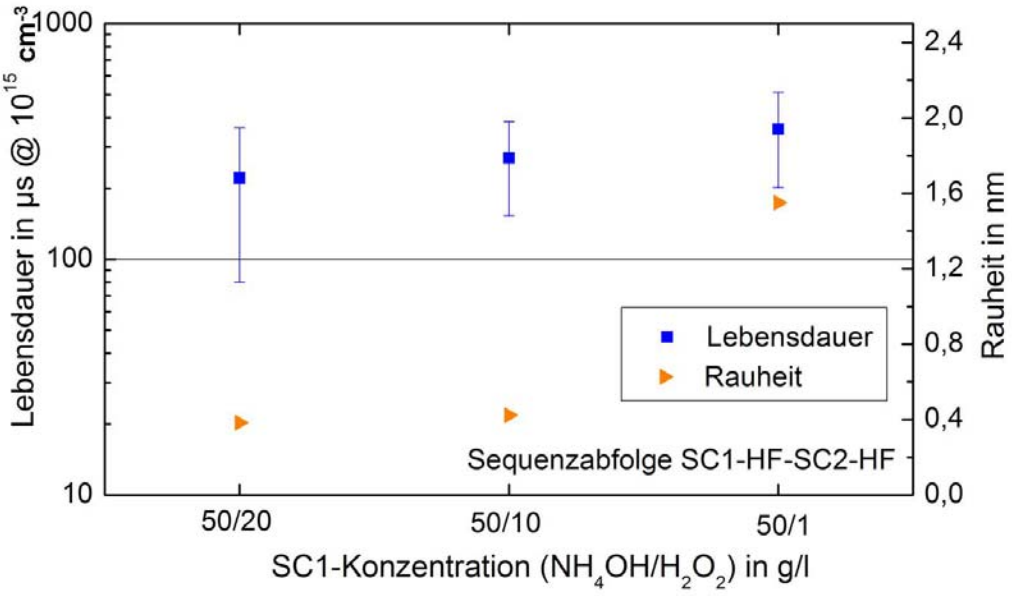


Abbildung 6-10: Ergebnisse von Lebensdauerproben nach PECVD SiNx-Beschichtung (Brechungsindex 2,0) Es wurden für jeden Messpunkt zwei FZ-Si-Wafer prozessiert. Die Konzentrationen in der SC1-Lösung in den Reinigungssequenzen ist in den Klammern wie folgt angegeben: Konzentrationen der SC1 (NH_4OH / H_2O_2). Die SC2-Lösung hat in den Versuchen folgende Konzentrationen: 70 g/l HCl und 5 g/l H_2O_2. Die Rauheit wurde aus AFM-Messungen ermittelt. Die Lebns

Ein Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Qualität der PECVD SiNx-Passivierung konnte nicht nachgewiesen werden. In Abbildung 6-10 ist die Lebensdauer gegenüber der Variation der SC1-Lösung in der RCA-Sequenz dargstellt. Auf der rechten Seite der Graphik ist zusätzlich die Rauheit, die in Kapitel 4 in AFM-Messungen ermittelt worden ist, aufgetragen. Nach der Prozessierung der Wafer in der SC1-Lösung mit dem NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis von 50/1 ist die Rauheit durch die starke Ätzwirkung des NH_4OH extrem hoch. Die Qualität der Passivierung leidet aber nicht darunter, wie an den Lebensdauerwerten zu erkennen ist. Die Werte der Lebensdauer steigen minimal an. Dies ist aber auf die Prozessschwankungen bei der Abscheidung zurückzuführen.

Die untersuchte Rauheit im nm-Bereich hat keinen Einfluss auf die Passivierqualität der SiNx-Schicht. Dies lässt sich u.a. durch die starke Feldeffektpassivierung erklären, bei der die Grenzflächenzustände nicht so stark ins Gewicht fallen.

6.4.2. Einfluss des Ätzabtrages

In diesem Versuchsabschnitt wird der Einfluss des Ätzabtrages durch die nasschemische Lösung auf die Passivierqualität untersucht. Wie schon in Abschnitt 4.4.3. gezeigt wurde, variiert die Ätzrate mit veränderter Zusammensetzung in der SC1-Lösung. Die Konzentrationen der SC2-Lösung und der HF-Lösung blieben konstant. Die Prozessierung

der Wafer ist wie oben beschrieben ohne Emitterdiffusion durchgeführt worden. Es wurden mindestens zwei Wafer pro Messpunkt prozessiert. Die Ergebnisse der Lebensdauermessung wurden mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 verglichen.

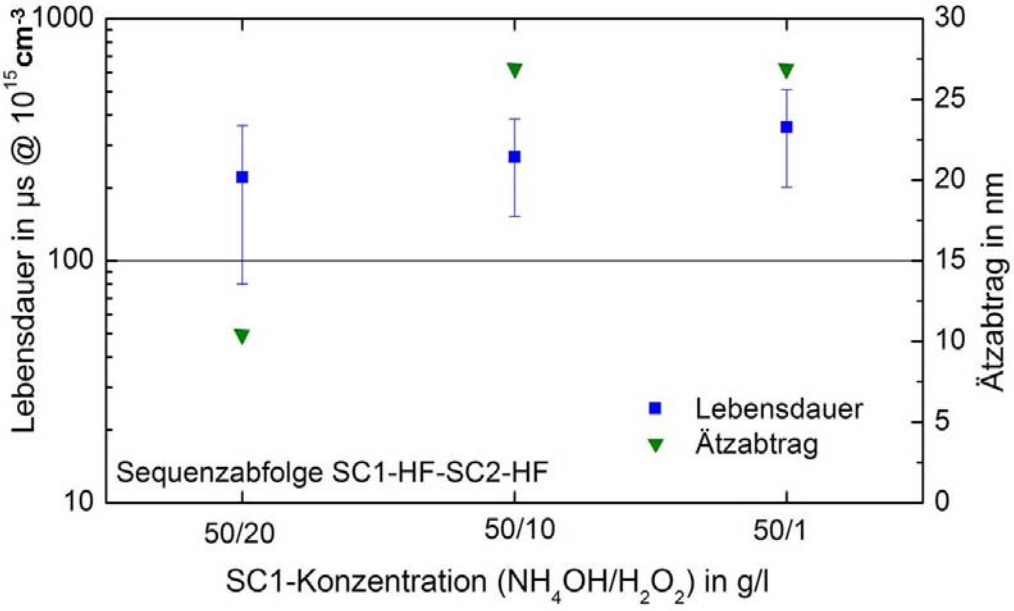


Abbildung 6-11: Ergebnisse von Lebensdauerproben nach PECVD SiNx-Beschichtung (Brechungsindex 2,0) Es wurden für jeden Messpunkt zwei FZ-Si-Wafer prozessiert. Die Konzentrationen in der SC1-Lösung in den Reinigungssequenzen ist in den Klammern wie folgt angegeben: Konzentrationen: SC1 (NH_4OH / H_2O_2). Die SC2-Lösung hat in den Versuchen folgende Konzentrationen: 70 g/l HCl und 5 g/l H_2O_2. Der Ätzabtrag wurde mittels Schichtwiderstandsmessungen durch das Emitterrückätzen bestimmt.

Die Ergebnisse der Lebensdauermessung und der Ätzabtrag sind gegenüber der unterschiedlichen Konzentrationen in der SC1-Lösung der RCA-Reinigung in Abbildung 6-11 dargestellt. Die Ätzrate in der SC1-Lösung mit hoher NH_4OH- und niedriger H_2O_2-Konzentration (50/1 und 50/10) ist wesentlich größer (~26 µm) als in der SC1-Lösung mit den Konzentrationsverhältnissen von 50/20 (~10 µm). Die Lebensdauermesswerte liegen für alle Variationen der SC1-Lösung in einer Größenordnung um die ~120 µs. Hier lässt sich kein Einfluss ermitteln. Auch eine mögliche Eisenverunreinigung im Material - wie bei den oxidierten Proben nach der Nitridpassivierung und dem kurzen Hochtemperaturschritt - konnte nicht nachgewiesen werden. Die ozongereinigten Lebensdauerproben sind in der Abbildung nicht mit aufgeführt. Jedoch wurde bei diesen Proben ebenfalls kein Eisen im Material bestimmt.

Für die PECVD SiNx-Passivierung kann daraus geschlossen werden, dass eine mögliche Verunreinigung der FZ-Si-Wafer auf der Oberfläche keinen Einfluss auf die Passivierqualität hat. Störstellen, die durch Verunreinigungen an der Oberfläche hervorgerufen werden, werden

während des Passivierungsprozesses abgesättigt und stören somit nicht mehr die Passivierqualität. Des Weiteren spielen durch den Feldeffekt die Grenzflächenzustände kaum eine Rolle. In weiteren Versuchen wird nun gezeigt, dass vor der PECVD SiNx-Passivierung keine aufwendige RCA-Reinigung notwendig ist, sondern die entwickelte Ozon-Reinigung zu gleichen Ergebnissen führt.

6.4.3. Einfluss von nasschemischen Oxiden unter der Nitridpassivierung

In dem nun beschriebenen Versuchen wurden verschiedene nasschemische Oxide auf die Oberfläche abgeschieden und anschließend die Qualität der PECVD SiNx-Passivierung über die QSSPC-Messung ermittelt. Für jeden Messpunkt wurden zwei Wafer unter den in Abbildung 6-9 beschriebenen Bedingungen ohne und mit Emitterdiffusion prozessiert. Die untersuchten nasschemischen Oxide wurden unter folgenden Bedingungen in den Lösungen prozessiert:

Tabelle 6-1: Prozessbedingungen der durchgeführten Reinigungen

Reinigungssequenz	**SC1**	**SC2**	**DIOzon**
Chemikalien	NH_4OH / H_2O_2	HCl / H_2O_2	Ozon
Konzentrationen	100 / 10 g/l	80 / 10 g/l	10 mg/l
Temperatur	80 °C	80 °C	20 °C
Zeit	10 min	10 min	10 min

Zusätzlich wird die RCA-Reinigung mit der DIOzon-Reinigung vor der PECVD SiNx-Passivierung verglichen.

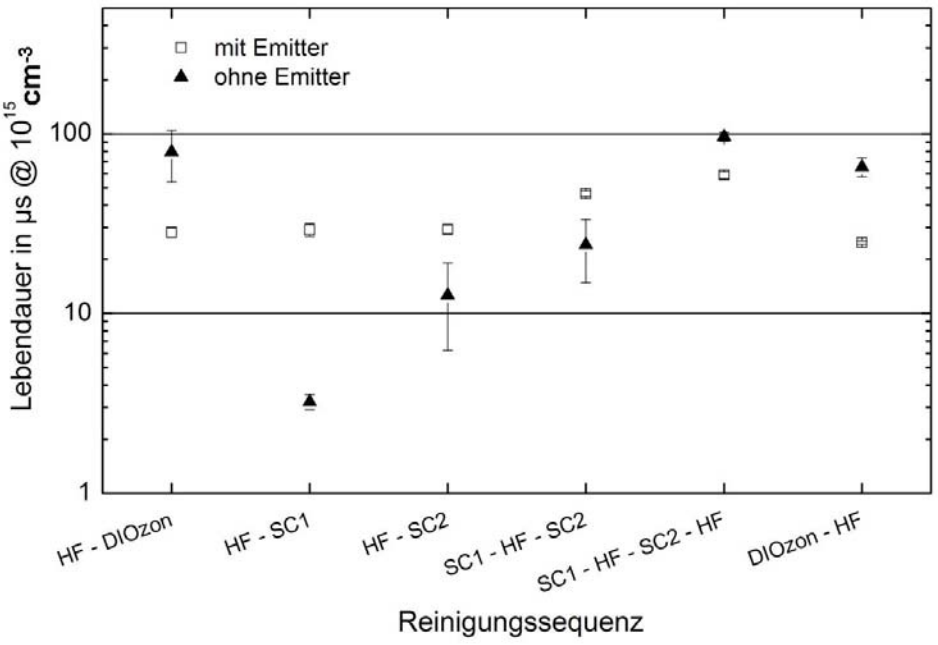


Abbildung 6-12: Lebensdauer von symmetrisch beschichteten FZ-Si-Wafern (1 Ω cm, p-dotiert). Die Konzentrationen der Lösungen sind wie folgt: SC1(100 g/l NH_4OH/10 g/l H_2O_2), SC2(70 g/l HCl/ 5 g/l H_2O_2), DIOzon(10 mg/l Ozon/ 10 min)

In Abbildung 6-12 sind die Messwerte der Lebensdauerproben mit und ohne Emitter gegenüber den verschiedenen nasschemischen Oxiden sowie gegenüber RCA- und DIOzon-HF-Reinigungssequenzen dargestellt. Vor dem Wachstum der nasschemischen Oxide in den DIOzon-, SC1- und SC2-Lösungen wurde ein HF-Dip durchgeführt, da die Wafer nach der PSG-Ätze der emitterdiffundierten Proben nicht sofort weiterprozessiert werden konnten. Die Lebensdauerproben zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Die Lebensdauerwerte der Proben ohne Emitterdiffusion variieren sehr stark, abhängig von den nasschemischen Oxiden unter der PECVD SiNx-Passivierung. Das durch die DIOzon-Lösung erzeugte Oxid zeigt die besten Lebensdauerwerte und somit auch die beste Passivierqualität. Die Oxide, die aus der SC1- und SC2-Lösung erzeugt werden, sind wesentlich schlechter von ihrer Qualität. Anscheinend reicht der Feldeffekt des SiNx hier nicht aus. Die Störstellen an der Oberfläche werden nicht ausreichend abgesättigt und führen zu schlechteren Lebensdauerwerten.

Sind die Oberflächen hydrophob, also haben sie als letzten nasschemischen Schritt einen HF-Dip gesehen, so ist die Passivierung der Oberfläche am besten. Die Sequenzen SC1-HF-SC2-HF und DIOzon-HF haben Lebensdauerwerte um die 80-100 µs.

Die Teststrukturen mit einer Emitterdiffusion vor der Passivierung zeigen nicht so starke Variationen der Lebensdauerwerte. Die Lebensdauer und somit die Passivierqualität hängt

vom Schichtwiderstand des Emitters ab. Durch die vom Emitter erzeugte Bandverbiegung exisitert schon ein abschirmender Effekt. Die Lebensdauer ist von der Phoshorkonzentration im Emitter begrenzt.

6.5. Zusammenfassung

Die Passivierungen, Oxidation und PECVD SiNx, werden typischerweise über die Lebensdauer von entsprechenden passivierten Teststrukturen charakterisiert. In diesem Kapitel wurden die in Kapitel 4 vorgestellten Charakterisierungsmethoden mit den Lebensdauerergebnissen der passivierten Teststrukturen verglichen. Zusätzlich wurde der Einfluss von metallischen Verunreinigungen aus den Vorprozessen auf die Passivierungschichten ermittelt, sowie die daraus notwendige Reinigung evaluiert.

Die Metallkonzentrationen auf der Oberfläche aus den Vorprozessen wurden mittels DE AAS untersucht. Nach der alkalischen Textur sind die Metallkonzentrationen am höchsten, mit u.a. $1 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² Fe auf der Oberfläche. Nach der Diffusion und der PSG-Ätze sind die Konzentrationen der metallischen Verunreinigungen alle unter $2 \cdot 10^{12}$ Atome/cm², und nach einer Reinigung findet sich bei einigen Wafern nur noch Fe mit einer Konzentration um die $2 \cdot 10^{11}$ Atome/cm² auf der Oberfläche. Somit spielen nach der Emitterdiffusion metallische Verunreinigungen auf der Oberfläche kaum eine Rolle. Die einzige Quelle einer Verunreinigung ist die Reinigungslösung selbst, wobei eine Verunreinigung hier hauptsächlich aus dem letzten Prozessschritt (HF-Dip) hervorgeht (Abschnitte 5.3 und 4.2). Für die Basispassivierung kann jedoch eine Verunreinigung auf der Oberfläche kritisch sein.

Die Oberflächenreinigung vor der Oxidation wird anhand der RCA-Reinigung und der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ozonreinigung näher untersucht. In der Arbeit wurden die Konzentrationen in der SC1 und die Prozessabfolge der RCA-Reinigung variiert: Die FZ-Si-Wafer nach der Sequenz SC1-SC2-HF und der Sequenz SC1-HF-SC2-HF zeigen sehr unterschiedliche Lebensdauern nach dem Tempern bezogen auf die Variation der Konzentration in der SC1. Die Lebensdauerwerte der Sequenz SC1-SC2-HF sind relativ unabhängig von der Konzentration in der SC1. Erst bei sehr geringer H_2O_2-Konzentration in der SC1 wird die Lebensdauer etwas schlechter und sinkt sogar auf 100 µs, was auf das ungünstige NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis zurückzuführen ist. Aufgrund der geringen H_2O_2-Konzentration in der Lösung fehlt der oxidierende Einfluss und der Wafer wird durch die NH_4OH leicht texturiert. Diese Inhomogenitäten auf der Oberfläche führen nach der Oxidation zu einer höheren Rekombination an der Grenzfläche [Mack 2012]. Die

Lebensdauerwerte der FZ-Si-Wafer nach der Sequenz SC1-HF-SC2-HF sind stärker abhängig von der Zusammensetzung in der SC1. Es muss einerseits eine gewisse H_2O_2-Konzentration in der SC1 enthalten sein (ungefähr 10 g/l), andererseits muss das NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis groß genug sein (10/1). Die besten Lebensdauern werden mit dem NH_4OH/H_2O_2-Konzentrationsverhältnis von 100/10 in g/l mit der Sequenz SC1-HF-SC2-HF erreicht.

Die Lebensdauerergebnisse zeigen, dass eine Reinigung der Wafer mit einer ozonbasierten Lösung vor der Oxidation möglich ist. Die Lebensdauerwerte der DIOzon gereinigten Wafer sind etwas schlechter als nach der RCA-Reinigung. Für die HClOzon-Reinigung fallen die Lebensdauerwerte mit zunehmender Prozesszeit und höherer Ozonkonzentration.

Der Einfluss der Rauheit, die durch die Reinigung erzeugt wird, ist vernachlässigbar gering. Jedoch zeigt sich ein Einfluss der Ätzrate auf die Lebensdauer. Zum einem kann mit einer Reinigung der Emitter auf die geforderte Schichtdicke bzw. den Schichtwiderstand eingestellt werden. Zum anderen ist für die Basispassivierung ein gewisser Materialabtrag notwendig: Bei den Teststrukturen ohne Emitterdiffusion (Basispassivierung) zeigt sich, dass durch die thermische Oxidation Verunreinigungen von der Oberfläche ins Material diffundieren. Bei Wafern nach den Ozonreinigungen wurde im Material Eisen über die Bestimmung der Dissoziation des FeB-Komplexes ermittelt [Rein 2005]. Während bei Wafern nach einer Reinigung mit einem Abtrag von ~20 µm keine Verunreinigungen mehr im Material zu finden waren.

Wie bei der Oxidation sind auch bei der PECVD SiNx-Passivierung die Wafer mit einer Emitterdiffusion vor der Passivierung nur von Schichtwiderstand abhängig. Betrachtet man die Basispassivierung spielen die nasschemischen Prozesse vor der SiNx-Abscheidung eine entscheidende Rolle. Obwohl während der PECVD SiNx-Abscheidung kein Eisen ins Material hineindiffundiert ist, sind die Teststrukturen sehr unterschiedlich in ihrem Lebensdauerniveau. Hier sind andere Effekte auf der Oberfläche für die Unterschiede in der Passivierqualität verantwortlich. Ein Einfluss der Rauheit im nm-Bereich und des Ätzabtrages auf die Passivierqualität konnte nicht nachgewiesen werden. Dies lässt sich gut mit dem Passivierungseffekt der PECVD SiNx erklären. Im Weiteren wurde gefunden, dass die Qualität der nasschemischen Oxide erzeugt aus SC1- und SC2-Lösung unter der SiNx-Schicht schlechter ist als die Qualität des aus der DIOzon-Lösung erzeugten Oxids.

Abschliessend lässt sich zusammenfassen, dass eine Reinigung mit den ozonbasierten Lösungen vor Oxidation und SiNx-Abscheidung möglich ist. Für die Basispassivierung wird

ein gewisser Materialabtrag benötigt, da sich in der Grenzschicht von out of Box-Wafern Verunreinigungen befinden. Diese Verunreinigungen können in den Passivierungsprozessen ins Material diffundieren. Für die Vorderseitenpassiverung ist nur der Schichtwiderstand vom Emitter entscheidend. Mit Hilfe einer Reinigungssequenz kann der Schichtwiderstand genau eingestellt werden.

7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der Silizium-Solarzellenherstellung ist angesichts der großen Durchsätze eine Anreicherung von Verunreinigungen in den Prozesslösungen möglich. Diese Verunreinigungen können u.a. Texturprobleme verursachen sowie in den Folgeprozessen ins Material eindiffundieren und somit die Effizienz der Solarzelle verringern. Weiter ist durch die Fertigung von Hocheffizienz-Solarzellen im industriellen Maßstab die Entwicklung von effektiven Reinigungen vor den Passivierungen notwendig geworden. Darüber hinaus müssen zunächst Charakterisierungsmethoden für die Reinigungen und die gereinigten Oberflächen ermittelt werden und der Einfluss auf die Passivierung untersucht werden.

Ziel der Arbeit war die spurenanalytische Untersuchung der nasschemischen Prozesslösungen in der Herstellung von kristallinen Silizium-Solarzellen. Ausgehend vom Stand der Technik befasste sich diese Studie im Wesentlichen mit folgenden Bereichen: Der Charakterisierung metallischer Verunreinigungen der Prozesslösungen und der Waferoberflächen, dem Einfluss von Verunreinigungen auf die Texturprozesse, sowie der Entwicklung ozonbasierter Reinigungen und dem Einfluss von nasschemischen Reinigungen auf die Passivierungen, Oxidation und PECVD SiNx.

Hierfür wurden zunächst Methoden für die spurenanalytischen Untersuchungen der Prozesslösungen und der Oberflächen bezüglich ihrer Handhabbarkeit, ihrer Richtigkeit, dem Anwendungsbereich und ihrer Nachweisgrenze evaluiert. Für die Analyse der Prozesslösungen wurden die ICP OES und die AAS verwendet. Für die Untersuchung der Oberflächen auf metallische Verunreinigungen müssen diese zunächst von der Oberfläche in eine flüssige Phase überführt werden. In dieser Studie wurde die Tauglichkeit des Droplet Etching-Verfahrens untersucht und anschließend die erhaltenen Proben mit der AAS analysiert.

Entsprechend dem Stand der Entwicklung in der Silizium-Solarzellenherstellung wurde der Einfluss von metallischen und organischen Verunreinigungen auf die nasschemischen Texturprozesse analysiert. Die untersuchte alkalische Texturlösung ist eine Lösung aus KOH/H_2O und einem organischen Additiv. In den durchgeführten Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass einige organische Verunreinigungen die alkalische Texturierung der Oberfläche verhindern. Insbesondere stören organische Verunreinigungen, wie z.B.

Kleberreste und Fotolack, die Texturierung der Oberfläche. Metallische Verunreinigungen auf der Oberfläche führten hingegen bei der alkalischen Texturierung nur zu minimalen Veränderungen: Es fand sich eine erhöhte Anzahl kleinerer Pyramiden auf der Oberfläche. Die gewichtete Reflexion veränderte sich jedoch nicht.

Bei der Untersuchung der Prozesslösungen mittels ICP OES während der Prozessierung einer großen Anzahl von Wafern wurde die Anreicherung von Metallen in der Prozesslösung festgestellt. Die Metalle stammen zum größten Teil aus den prozessierten Wafern. Bei der Texturierung erfahren die Wafer einen Materialabtrag von ~10-20 µm. Die oberste Waferschicht ist durch den vorangegangenen Sägeprozess stark mit Metallen verunreinigt. In den darauf angesetzten Adsorptionsuntersuchungen wurde gezeigt, dass schon geringe Metallkonzentrationen in der alkalischen Texturlösung zu einer Verunreinigung der Waferoberfläche führen. Diese können in der nachfolgenden Phosphordiffusion in das Material hineindiffundieren und die Ladungsträgerlebensdauer verringern. Aus diesem Grund müssen die metallischen Verunreinigungen in einer Reinigungssequenz von der Oberfläche entfernt werden.

Der saure Texturprozess findet in einer Lösung aus HF/HNO_3 statt. Hier wurde kein Einfluss der Texturierung durch organische und metallische Verunreinigungen auf die Oberfläche ausgemacht. Wie in der alkalischen Texturlösung findet durch den Materialabtrag beim Texturieren eine Anreicherung von metallischen Verunreinigungen in der Texturlösung statt. Aufgrund des sauren Milieus in der Texturlösung und der sehr kurzen Prozesszeit (~20 s) erfolgt jedoch keine Adsorption von Metallen an die Waferoberfläche. Nach der sauren Texturlösung durchlaufen die Wafer eine KOH-Lösung, in der Silikatreste von der Oberfläche entfernt werden. Abschließend werden eventuelle metallische Verunreinigungen von der Waferoberfläche in einer HCl-HF-Reinigungssequenz entfernt.

Nach der Texturierung folgt im Zellprozess die Phosphordiffusion. Da Eisen ein maßgeblicher Störfaktor ist, wurde hier an seinem Beispiel der Einfluss der Oberflächenkonzentration auf das Diffusionsverhalten und die Ladungsträgerlebensdauer in der Phosphordiffusion simuliert. Der größte Teil des Eisens reichert sich an der Grenzschicht an und wird in der nachfolgenden PSG-Ätze entfernt. Die Diffusion ist ein Hochtemperaturschritt, bei dem das Eisen ins Material hineindiffundieren kann und so mit zunehmender Oberflächenkonzentration zu einer Verschlechterung der Ladungsträger-lebensdauer führt.

Aus diesem Grund spielt die Oberflächenkonzentration von Metallen dennoch eine wichtige Rolle und sollte insbesondere vor Hochtemperaturschritten so gering wie möglich sein.

Für die Entfernung von Verunreinigungen auf der Waferoberfläche wird meist die bekannte RCA-Reinigung (bestehend aus der SC1- und SC2-Lösung) verwendet. Vor den Passivierungen, Oxidation und PECVD SiNx, werden nasschemische Reinigungen eingesetzt, um die Grenzfläche optimal vorzubereiten. Neben der Charakterisierung der nasschemischen Reinigungslösungen (SC1 und SC2) vor den Passivierungen wurden neue Reinigungslösungen (DIOzon und HClOzon) entwickelt und untersucht. Die Qualität von Passivierungsschichten wurde über die Untersuchung der Ladungsträgerlebensdauer nachgewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere Charakterisierungsmöglichkeiten der gereinigten Waferoberflächen untersucht: Der Materialabtrag in der Reinigung wurde über Schichtwiderstandsmessungen vom zurückgeätzten Emitter erhalten. Die Rauheit nach den nasschemischen Reinigungen wurde über AFM-Messungen ermittelt. Die Ergebnisse der beiden Charakterisierungsmethoden wurden mit den Ergebnissen der Lebensdauermessungen korrelliert.

Neben der Variation der Konzentrationen der Badkomponenten in der SC1-Lösung und der Prozessabfolge der Sequenz (SC1-HF-SC2-HF oder SC1-SC2-HF) wurden zusätzlich die im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelten Reinigungen (DIOzon und HClOzon) mituntersucht. Die Ergebnisse der Lebensdaueruntersuchung nach der Sequenz SC1-SC2-HF und der Sequenz SC1-HF-SC2-HF sind bezogen auf die Variation der SC1-Konzentration sehr unterschiedlich. Während die Lebensdauerwerte der Sequenz SC1-SC2-HF relativ unabhängig von der SC1-Konzentration sind, schwanken die Ergebnisse nach der Sequenz SC1-HF-SC2-HF sehr stark. In der Sequenz SC1-HF-SC2-HF ist die H_2O_2-Konzentration in der SC1-Lösung sehr wichtig. Ohne ausreichend H_2O_2 in der Lösung fehlt der oxidierende Einfluss und der Wafer wird durch NH_4OH leicht texturiert. Die Inhomogenitäten auf der Oberfläche führen nach der Oxidation zu einer höheren Rekombination an der Grenzfläche [Mack 2012]. In der Sequenzabfolge SC1-HF-SC2-HF müssen die Konzentrationsverhältnisse in der SC1-Lösung untereinander stimmen. Einerseits ist eine Menge von ungefähr 10 g/l H_2O_2 in der SC1-Lösung notwendig, andererseits muss das NH_4OH/H_2O_2-Verhältnis 10/1 sein.

Eine ozonbasierte Lösung kann die RCA-Reinigung vor der Oxidation ersetzen. Die Lebensdauerwerte sind trotz variierender Prozessparameter (Ozonkonzentration oder Zeit)

relativ stabil. Für die HClOzon-Reinigung nehmen die Lebensdauerwerte mit zunehmender Prozesszeit und höherer Ozonkonzentration ab.

Der Einfluss der Rauheit im nm-Bereich, die durch die Reinigung erzeugt wird, ist vernachlässigbar gering. Jedoch zeigt sich ein Einfluss der Ätzrate auf die Lebensdauer. Mit einer Reinigung kann der Emitter auf die geforderte Schichtdicke bzw. den Schichtwiderstand eingestellt werden. Bei symmetrisch oxidierten Wafern ohne Emitterdiffusion zeigt sich, dass die Oberfläche eines FZ-Si-Wafers Verunreinigungen aufweist, die durch die Oxidation ins Material diffundieren. Über die Bestimmung der Dissoziation des FeB-Komplexes wurde Eisen im Silizium bei ozongereinigten Proben ermittelt [Rein 2005]. Bei Wafern nach einer Reinigung mit einem Abtrag von ~20 µm wurden keine Verunreinigungen mehr gefunden. Aufgrund des nichtdefinierten Zustandes der Siliziumoberfläche ist für eine Reinigung vor Oxidation ohne vorherige Emitterdiffusion ein Materialabtrag erforderlich.

Wie bei der Oxidation sind auch bei der PECVD SiNx-Passivierung die Wafer nach einer Emitterdiffusion vor der Passivierung ausschließlich vom Schichtwiderstand abhängig. Betrachtet man die Lebensdauerergebnisse der Wafer ohne Emitterdiffusion, so sind andere Faktoren als die Ätzrate oder die Rauheit von den nasschemischen Prozessen entscheidend für die Passivierqualität. Zu nennen ist hier z.B. die Qualität der erzeugten nasschemischen Oxide. Die im SC1- und SC2-Oxid enthaltenen Störstellen können nicht durch die Nitridpassivierung abgesättigt werden und beeinflussen somit die Passivierung entscheidend. Das durch die DIOzon-Lösung erzeugte Oxid hingegen ist für die Passivierqualität sehr gut. Dies ist eindeutig an den guten Ergebnissen der Lebensdauermessungen ablesbar.

In dieser Studie wurden zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt, die eine entscheidende Grundlage für die Weiterentwicklung von neuen Reinigungen in der Siliziumsolarzellenherstellung bieten. Für die Weiter- und Neuentwicklung von nasschemischen Prozessen dienen die spurenanalytischen Messmethoden als wichtige Charakterisierungsmöglichkeit, um die Metalle in den Lösungen und auf den Waferoberfläche zu bestimmen. Damit ist die Grundlage geschaffen, um eine Diffusion von metallischen Verunreinigungen ins Siliziummaterial während der Hochtemperaturprozesse zu vermeiden. Die Reinigungen mit den hierentwickelten ozonbasierten Lösungen zeigen ihre Stärken in ihrer Vielseitigkeit, ihrer einfachen Handhabbarkeit, dem geringen Chemikalieneinsatz und den kurzen Prozesszeiten. Sie können damit einen wichtigen Beitrag leisten, die Effienz der Silizium-Solarzellen zu steigern und zum anderen die Kosten in der Zellherstellung zu senken.

LITERATURVERZEICHNIS

Abbadie, A., Crescente, F.,Semeria, M. N. (2004). "Advanced Wet Cleanings Post-CMP." Journal of the Electrochemical Society **151**: 57-66.

Aberle, A. G. (1999). Crystalline silicon solar cells: advanced surface passivation and analysis of crystalline silicon solar cells, Dissertation, The University of New South Wales, Sydney, Australia.

Aberle, A. G., T. Lauinger, J. Schmidt and R. Hezel (1995). "Injection-level dependent surface recombination velocities at the silicon-plasma silicon nitride interface." Applied Physics Letters **66**: 2828-30.

Agostinelli, G., G. Beaucarne and P. Choulat (2005). Photovoltaic cell with thick silicon oxide and silicon nitride passivation and fabrication method E. Patentamt**:** 1-19.

Ahrenkiel, R. K. and S. Johnston (1998). "Contactless measurement of recombination lifetime in photovoltaic materials." Solar Energy Materials and Solar Cells **55**: 59-73.

Alkemade, C. T. J. and J. M. W. Milatz (1955). "A double-beam method of spectral selection with flames." Applied Scientific Research, Section B **4**(1): 289-99.

Allongue, P., V. Costa-Kieling and H. Gerischer (1993). "Etching of Silicon in NaOH Solutions, I. In Situ Scanning Tunneling Microscopic Investigation of n-Si(111)." Journal of the Electrochemical Society **140**: 1009-18.

Angermann, H., T. Dittrich and H. Flietner (1994). "Investigation of native-oxide growth on HF-treated Si(111) surfaces by measuring the surface-state distribution." Applied Physics A **59**: 193-7.

Angermann, H., W. Henrion and M. Rebien (2001). "Electronic properties of wet-chemically prepared oxide layers." Solid State Phenomena **76/77**: 181-4.

Angermann, H., W. Henrion, A. Röseler and M. Rebien (1999). "Wet-chemically passivated silicon interfaces: characterization by surface photovoltage measurements and spectroscopic ellipsometry methods." Solid State Phenomena **67-8**: 515-20.

Angermann, H., W. Henrion, A. Röseler and M. Rebien (2000). "Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates." Materials Science and Engineering **B73**: 178-83.

Angermann, H. and J. Rappich (2008a). "Surface states and recombination loss on wet-chemically passivated Si studied by surface photovoltage (SPV) and photoluminescence (PL)." Solid State Phenomena **134**: 41-4.

Angermann, H., J. Rappich, K. v. Maydell, E. Conrad, I. Sieber, D. Schaffarzik and M. Schmidt (2006). Wet-chemical passivation of interface defects in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells with randomly distributed pyramids. Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany.

Angermann, H., T. F. Schulze, E. Conrad, J. Rappich, L. Korte and M. Schmidt (2008b). Cleaning and passivation of structured n-type Si substrates: preparation and interface properties of a-Si:H/c hetero solar cells. Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain.

Anttila, O. J. and M. V. Tilli (1992). "Metal contamination removal on silicon wafers using dilute acidic solutions." Journal of the Electrochemical Society **139**: 1751-6.

Bayer, M. (2010). Entwicklung einer analytischen Methode zur Untersuchung von Siliciumoberflächen in der Solarzellenherstellung, Masterarbeit, Amberg-Weiden, Hochschule für angewandte Wissenschaften Amberg-Weiden, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.

Beebe, M. and S. Anderson (2010). "Monitoring wafer cleanliness and metal contamination via VPD ICP-MS: case studies for next generation requirements." Microelectronic Engineering **87**: 1701-05.

Bentlin, F. R. S., D. Pozebon, P. A. Mello and E. M. M. Flores (2007). "Determination of trace elements in paints by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry." Analytica Chimica Acta **602**(1): 23-31.

Bentzen, A., A. Holt, J. S. Christensen and B. G. Svensson (2006a). "High concentration in-diffusion of phosphorus in Si from a spray-on source." Journal of Applied Physics **99**: 064502.

Bentzen, A., A. Holt, R. Kopecek, G. Stokkan, J. S. Christensen and B. G. Svensson (2006b). "Gettering of transition metal impurities during phosphorus emitter diffusion in multicrystalline silicon solar cell processing." Journal of Applied Physics **99**: 093509.

Berge, C., J. Schmidt, B. Lenkeit, H. Nagel and A. G. Aberle (1998). Comparison of effective carrier lifetimes in silicon determined by transient and quasi-steady-state photoconductance measurements. Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna, Austria, European Commission, Ispra, Italy, 1998.

Binnig, G., C. F. Quate and C. Gerber (1986). "Atomic Force Microscope." Physical Review Letters **56**(9): 930-933.

Blazek, M., W. Kwapil, J. Schön, W. Warta and G. Coletti (2009). Gettering variation and lifetime characterization on intentionally iron, nickel and chromium contaminated multicrystalline silicon

wafers. Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany.
Bock, R., J. Schmidt, R. Brendel, H. Schuhmann and M. Seibt (2008). Electron microscopy analysis of silicon islands and line structures formed on screen-printed al-doped p^+-surfaces. Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, CA, USA.
Bouonassisi, T., A. A. Istratov, M. D. Pickett, M. Heuer, J. Kalejs, G. Hahn, M. A. Marcus, B. Lai, Z. Cai, T. F. Ciszek, R. F. Clark, D. W. Cunningham, A. M. Gabor, R. Jonczyk, S. Narayanan, E. Sauar and E. R. Weber (2006). "Chemical natures and distributions of metal impurities in multicrystalline silicon materials." Progress in Photovoltaics: Research and Applications **14**: 513-531.
Bundesministerium für Umwelt, N. u. R. B. (2010). Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung**:** 1-75.
Burkman, D. C. (1981). "Optimizing the cleaning procedure for silicon wafers prior to high temperature operations." Semiconductor International **4**: 103-16.
Burkman, D. C., D. Deal, D. C. Grant and C. A. Peterson (1993). Aqueous cleaning processes. Handbook of semiconductor wafer cleaning technology. W. Kern. Park Ridge, New Jersey, Noyes**:** 111-51.
Campbell, P. (1990). "Light trapping in textured solar cells." Solar Energy Materials **21**: 165-72.
Campbell, P. and M. A. Green (1987). "Light trapping properties of pyramidally textured surfaces." Journal of Applied Physics **62**: 243-9.
Campbell, S. A., K. Cooper, L. Dixon, R. Earwaker, S. N. Port and D. J. Schiffrin (1995). "Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p(100) in aqueous potassium hydroxide-isopropanol." Journal of Micromechanics and Microengineering **5**: 209-18.
Chen, F. W., T.-T. A. Li and J. E. Cotter (2006). "Passivation of boron emitters on n-type silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride." Applied Physics Letters **88**: 263514.
Chen, G. S. "The application of DI-O3 water on wafer surface preparation." http://www.akrionsystems.com/wp-content/uploads/2012/01/The-Application-of-DIO3-Water-on-Wafer-Surface-Preparation.pdf.
Chen, Z., A. Rohatgi and D. Ruby (1994). Silicon surface and bulk defect passivation by low temperature PECVD oxides and nitrides. Proceedings of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion Waikoloa, Hawaii, USA.
Cotton, F. A. and G. Wilkinson (1988). Nontransitional elements. Advanced inorganic chemistry. New York, Wiley**:** 382-97.
Cuevas, A., M. Stocks, D. Macdonald, M. Kerr and C. Samundsett (1999). "Recombination and trapping in multicrystalline silicon." IEEE Transactions on Electron Devices **46**: 2026-34.
Davis, J. R., Jr., A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick and H. C. Mollenkopf (1980). "Impurities in silicon solar cells." IEEE Transactions on Electron Devices **ED-27**: 677-87.
De Gendt, S., D. M. Knotter, K. Kenis, P. W. Mertens and M. M. Heyns (1998). "Impact of iron contamination and roughness generated in ammonia hydrogen peroxide mixtures (SC1) on 5 nm gate oxides." Journal of the Electrochemical Society **145**: 2589-94.
Dupuis, J., E. Fourmond, J. F. Lelievre, D. Ballutaud and M. Lemiti (2008). "Impact of PECVD SiON stoichiometry and post-annealing on the silicon surface passivation." Thin Solid Films **516**: 6954-8.
Einhaus, R., E. Van Kerschaver, F. Duerinckx, A. Ziebakowski, J. Szlufcik, J. Nijs and R. Mertens (1997a). Optimisation of a selective emitter process for multicrystalline silicon solar cells to meet industrial requirements. Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, H.S. Stephens & Associates, Bedford, UK, 1997.
Einhaus, R., E. Vazsonyi, F. Duerinckx, J. Horzel, E. van Kerschaver, J. Szlufcik, J. Nijs and R. Mertens (1998). Recent progress with acidic texturing solutions on different multicrystalline silicon materials including ribbons. Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vienna, Austria.
Einhaus, R., E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs and R. Mertens (1997b). Isotropic texturing of multicrystalline silicon wafers with acidic texturing solutions. Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, USA.
Gatz, S., H. Hannebauer, R. Hesse, F. Werner, A. Schmidt, T. Dullweber, J. Schmidt, K. Bothe and R. Brendel (2011) "19.4%-efficient large-area fully screen-printed silicon solar cells." Physica Status Solidi Rapid Research Letters **5**: 147-49.
Giessibl, F. J., S. Hembacher, H. Bielefeldt and J. Mannhart (2000). "Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy." Science **289**: 422-25.
Glunz , S. W., E. Schneiderlöchner, D. Kray, A. Grohe, M. Hermle, H. Kampwerth, R. Preu and G. Willeke (2004). Laser-fired contact silicon solar cells on p- and n-substrates. Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France.
Goetzberger, A., B. Voß and J. Knobloch (1997). Sonnenenergie: Photovoltaik - Physik und Technologie der

Solarzelle. Freiburg im Breisgau, B. G. Teubner Stuttgart 1979.
Gosálvez, M. A. and R. M. Nieminen (2003). "Surface morphology during anisotropic wet chemical etching of crystalline silicon." New Journal of Physics **5**: 1001-28.
Green, M. A. (1986). Solar cells: operating principles, technology and system applications. Kensington, UNSW.
Haarahiltunen, A., H. Savin, M. Yli-Koski, H. Talvitie, M. I. Asghar and J. Sinkkonen (2008). Heterogeneous iron precipitation and gettering in multicrystalline silicon. Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain.
Haarahiltunen, A., H. Väinölä and M. Yli-Koski (2006). "Modeling and optimization of internal gettering of iron in silicon." ECS Transactions **3**: 273-84.
Haiss, W., P. Raisch, L. Bitsch, R. J. Nichols, X. Xia, J. J. Kelly and D. J. Schiffrin (2006). "Surface termination and hydrogen bubble adhesion on Si(100) surfaces during anisotropic dissolution in aqueous KOH." Journal of Electroanalytical Chemistry **597**: 1-12.
Hall, R. N. (1952). "Electron-hole recombination in germanium." Physical Review **87**: 387.
Hamann Ch., A. Hamnett, W. Vielstich, (1998), Electrochemistry, Wiley-VCH.
Healy, T. W. (1974). "Principles of Adsorption of Organics at Solid-Solution Interfaces." Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry **8**: 603-19.
Hellin, D., V. Geens, I. Teerlinck, J. Van Steenbergen, J. Rip, W. Laureyn, G. Raskin, P. W. Mertens, S. De Gendt and C. Vinckier (2005). "Vapor phase decomposition-droplet collection-total reflection x-ray flu, orescence spectrometry for metallic contamination analysis on Ge wafers." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **60**: 209-13.
Henßge, A. and J. Acker (2007). "Chemical analysis of acidic silicon etch solutions I. Tritrimetric determination of HNO_3, HF, and H_2SiF_6." Talanta **73**: 220-6.
Henßge, A., J. Acker and C. Müller (2006). "Titrimetric determination of silicon dissolved in concentrated HF-HNO_3-etching solutions." Talanta **68**: 581-5.
Heuer, M., T. Buonassisi, A. M. Matthew, A. A. Istratov, M. D. Pickett, A. Minor, B. Lai and E. R. Weber (2006). Transition metal interaction and formation of intermetallic phases in multcrystalline silicon. Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference. Dresden, Germany.
Hieslmair, H., A. A. Istratov, S. A. McHugo, C. Flink, T. Heiser and E. R. Weber (1998). "Gettering of iron by oxygen precipitates." Applied Physics Letters **72**: 1460-2.
Hill, D., X. Blasco, M. Porti, M. Nafria and X. Aymerich (2001). "Characterising the surface roughness of AFM grown SiO2 on Si." Microelectronics Reliability **41**: 1077-9.
Hirose, K., I. Ohdomari and M. Uda (1988). "Schottky-barrier heights of transition-metal-silicide silicon contacts studied by x-ray photoelectron spectroscopy measurements." Physical Review B **37**: 6929-32.
Hofmann, M. (2003). Entwicklung und Charakterisierung von Schichtsystemen zur Passivierung von kristallinen Siliziumscheiben. Fachbereich Elektrotechnik + Informationstechnik. Freiburg im Breisgau, Fachhochschule Koblenz**:** 105.
Hofmann, M. (2008). Rear surface conditioning and passivation for locally contacted crystalline silicon solar cells. Fachbereich Physik. Freiburg im Breisgau, Universität Konstanz**:** 273.
Hofstetter, J., D. P. Fenning, M. I. Bertoni, J. F. Lelièvre, C. d. Cañizo and T. Buonassisi (2011). "Impurity-to-efficiency simulator: predictive simulation of silicon solar cell performance based on iron content and distribution." Progress in Photovoltaics: Research and Applications **19**(4): 487-97.
Istratov, A. A., T. Buonassisi, M. D. Pickett, M. Heuer and E. R. Weber (2006). "Control of metal impurities in "dirty" multicrystalline silicon for solar cells." Materials Science and Engineering B **134**: 282-6.
Istratov, A. A., C. Flink, H. Hieslmair, S. A. McHugo and E. R. Weber (2000). "Diffusion, solubility and gettering of copper in silicon." Materials Science and Engineering B **72**: 99-104.
Istratov, A. A., P. Zhang, R. J. McDonald, A. R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wahlich and E. R. Weber (2005). "Nickel solubility in intrinsic and doped silicon." Journal of Applied Physics **97**.
Itano, M., F. W. Kern, M. Miyashita and T. Ohmi (1993). "Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process." IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing **6**: 258-67.
Keller, C. (2006). Die DNA-Analyse in der polizeiliche Praxis. Stuttgart, Richard Boorberg Verlag.
Kern, W. (1984). "Purifying Si and SiO_2 surfaces with hydrogen peroxide." Semiconductor International **7**(4): 94-9.
Kern, W. (1990). "The evolution of silicon wafer cleaning technology." Journal of the Electrochemical Society **137**: 1887-92.
Kern, W. (1993). Handbook of semiconductor wafer cleaning technology. Park Ridge, New Jersey, Noyes.
Kern, W., A. R. Karen and K. Werner (2008). Preface to the first edition. Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology (Second Edition). Norwich, NY, William Andrew Publishing**:** xxv-xxvi.
Kern, W. and D. Puotinen (1970). "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology." RCA Review **31**: 187-205.

Kerr, M. J. and A. Cuevas (2002). "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon." Journal of Applied Physics **91**: 2473-80.

Khedher, N., M. Hajji, M. Hassen, A. Ben Jaballah, B. Ouertani, H. Ezzaouia, B. Bessais, A. Selmi and R. Bennaceur (2005). "Gettering impurities from crystalline silicon by phosphorus diffusion using a porous silicon layer." Solar Energy Materials and Solar Cells **87**: 605-11.

Kikuyama, H., M. Waki, M. Miyashita, T. Yabune, N. Miki, J. Takano and T. Ohmi (1994). "A study of the dissociation state and the SiO_2 etching reaction for HF solutions of extremely low concentration." Journal of the Electrochemical Society **141**: 366.

Klaassen, D. B. M. (1992a). "A unified mobility model for device simulation - I. Model equations and concentration dependence." Solid-State Electronics **35**: 953-9.

Klaassen, D. B. M. (1992b). "A unified mobility model for device simulation - II. Temperature dependence of carrier mobility and lifetime. ." Solid State Electronics **35**: 961-7.

Knotter, D. M., S. De Gendt, M. Baeyens, P. W. Mertens and M. M. Heyns (1998). "Hydrogen Peroxide Decomposition in Ammonia Solutions." Solid State Phenomena **65**: 15-8.

Kwapil, W. (2010). Alternative materials for crystalline silicon solar cells, Dissertation, Fakultät für Physik. Konstanz, Universität Konstanz, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.

Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. New Jersey, Prentice Hall.

Li, L., H. Bender, T. Trenkler, P. W. Mertens, M. Meuris, W. Vandervorst and M. M. Heyns (1995). "Surface passivation and microroughness of (100) silicon etched in aqueous hydrogen halide (HF, HCl, HBr, HI) solutions." Journal of Applied Physics **77**: 1323-5.

Ligenza, J. R. (1961). "Effect of crystal orientation on oxidation rates of silicon in high pressure steam." Journal of Physical Chemistry **65**: 2011-4.

Lim, S. W., F. Machuca, H. Liao, R. P. Chiarello and R. C. Helms (2000). "Effect of Initial Al Contamination on Ultrathin Gate Oxides." Journal of the Electrochemical Society **147**: 1136-40.

Loewenstein, L. M., F. Charpin and P. W. Mertens (1999a). "Competitive adsorption of metal ions onto hydrophilic silicon surfaces from aqueous solution." Journal of the Electrochemical Society **146**: 719-27.

Loewenstein, L. M. and P. W. Mertens (1998). "Adsorption of metal Ions onto hydrophilic silicon surfaces from aqueous solution: effect of pH." Journal of the Electrochemical Society **145**: 2841-7.

Loewenstein, L. M. and P. W. Mertens (1999b). "Competitive adsorption of cations onto the silicon surface: the role of the ammonium ion in ammonia-peroxide solution." Journal of the Electrochemical Society **146**: 3886-9.

Luther, J. (2003). Vorlesung “Photovoltaische Energiekonversion”, Universität Freiburg.

M. Porti, X. B., M. Nafria and X. Aymerich (2003). "Electrical characterization and fabrication of SiO2 based metal-oxide-semiconductor nanoelectronic devices with atomic force microscopy." Nanotechnology **14**: 584.

Mack, S. (2012). Thermische Oxidation für Silicium-Photovoltaik, Dissertation,Uni Konstanz, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.

Mack, S., U. Jäger, G. Kästner, E. A. Wotke, U. Belledin, A. Wolf, R. Preu and D. Biro (2010). Towards 19% efficient industrial PERC devices using simultaneous front emitter and rear surface passivation by thermal oxidation. Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, Hawaii, USA.

Marguí, E., I. Queralt, M. L. Carvalho and M. Hidalgo (2005). "Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area." Analytica Chimica Acta **549**: 197-204.

Matsuoka, M., Y. Yoshida and M. Moronuki (1992). "Preparation of silicon thin diaphragms free from micropyramids using anisotropic etching in KOH solutions." Journal of Chemical Engineering of Japan **25**: 735-40.

Mayer, K.(2009). "Chemische Ansätze zur Neuordnung des Solarzellenprozesses ausgehend vom Wafering bis hin zur Emitterdiffusion", Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

Meissner, D., S. Meyer and O. Anspach (2012). "Enrichment of Metal Ions in Virgin Si-Surfaces." Energy Procedia **27**: 27-32.

Meuris, M., S. Arnauts, I. Cornelissen, K. Kenis, M. Lux, S. Degendt, P. Mertens, I. Teerlinck, R. Vos, L. Loewenstein, M. M. Heyns and K. Wolke (1999). Implementation of the IMEC-Clean in advanced CMOS manufacturing. Semiconductor Manufacturing Conference Proceedings, 1999 IEEE International Symposium.

Meuris, M., P. W. Mertens, A. Opdebeeck, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke, M. M. Heyns and A. Philipossian (1995). "The IMEC clean: a new concept for particle and metal removal on Si surfaces."

Solid State Technology: 109-13.
Münzer, K. A., J. Schöne, A. Teppe, M. Hein, R. E. Schlosser, M. Hanke, J. Maier, A. Yodyungyong, J. Isenberg, T. Friess, C. Ehling, K. Varner, S. Keller and P. Fath (2011). Towards 19,5% industrial crystalline silicon solar cells. Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany.
Nagel, H., A. G. Aberle and R. Hezel (1999). "Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide." Progress in Photovoltaics: Research and Applications **7**: 245-60.
Nicollian, E. H. and J. R. Brews (1982). MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology. New York Chichester Brisbane Toronto Singapore, Wiley.
Nievendick, J. (2012). Kontrolle und Weiterentwicklung des Texturierungsprozesses für multikristalline Silizium-Solarzellen, Dissertation, Uni Freiburg, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.
Nölte, J. (2002). ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker. Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele. Weinheim, Verlag Wiley-VCH.
Ohmi, T. (1989). Future trends and applications of ultra-clean technology. Electron Devices Meeting, 1989. IEDM '89. Technical Digest., International.
Ohmi, T. (1991). "Ultra clean processing." Microelectronic Engineering **10**: 163-76.
Ohmi, T. (1996). "Total room temperature wet cleaning for Si substrate surface." Journal of the Electrochemical Society **143**: 2957-64.
Palik, E. D., J. W. J. Faust, H. F. Gray and R. F. Greene (1982). "Study of the etch-stop mechanism in silicon." Journal of the Electrochemical Society **129**: 2051-9.
Palik, E. D., O. J. Glembocki and I. J. Heard (1987). "Study of bias-dependent etching of Si in aqueous KOH." Journal of the Electrochemical Society **134**: 404-9.
Palik, E. D., O. J. Glembocki, I. J. Heard, P. S. Burno and L. Tenerz (1991). "Etching roughness for (100) silicon surfaces in aqueous KOH." Japanese Journal of Applied Physics **70**: 3291-300.
Patzig, S., G. Roewer, E. Kroke and I. Röver (2007). "$NOHSO_4$/HF- a novel etching system for crystalline silicon." Z. Naturforsch. **62b**: 1411-21.
Pflüger, A. (1907). "Über Absorption in lumineszierenden Gasen." Annalen der Physik **329**: 515-26.
Pianetta, P., K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho and J. Wang (2000). "Application of synchrotron radiation to TXRF analysis of metal contamination on silicon wafer surfaces." Thin Solid Films **373**: 222-6.
Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers.
R.Lide, D. (1999). Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press.
Rein, S. (2005). Lifetime spectroscopy: a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications. Berlin Heidelberg, Springer.
Reinhardt, K. A. and R. F. Reidy (2011). Handbook of cleaning for semiconductor manufacturing, John Wiley & Sons.
Robbins, H. and B. Schwartz (1959). "Chemical etching of silicon I. The system HF, HNO_3, and H_2O." Journal of the Electrochemical Society **106**: 505-8.
Robbins, H. and B. Schwartz (1960). "Chemical etching of silicon II. The system HF, HNO_3, H_20, and $HC_2H_3O_2$." Journal of the Electrochemical Society **107**: 108-11.
Rodrigues, L. F., J. C. Paz de Mattos, V. L. Dressler, D. Pozebon and E. M. de Moraes Flores (2007). "Determination of cadmium, copper and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **62**: 933-8.
Rosenberg, E. and U. Panne (2005). Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Atomic Emission Spectrometry (AES). Handbook of Spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**:** 421-96.
Röver, I., G. Roewer, K. Bohmhammel and K. Wambach (2004). Reactivity of crystalline silicon in the system HF-HNO_3-H_2O (a novel study). Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, WIP-Munich, ETA-Florence.
Röver, I., K. Wambach, S. Patzig, G. Roewer and K. Bohmhammel (2006). An advanced process for wet chemical etching of silicon - the system $NOHSO^4$/HF. Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany.
Schmidt, P. F. and C. W. Pearce (1981). "A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process." Journal of The Electrochemical Society **128**: 630-37.
Schwartz , B. and H. Robbins (1961). "Chemical Etching of Silicon, III. A Temperature Study in the Acid System." Journal of the Electrochemical Society **108**: 365-72.

Schwartz, B. and H. Robbins (1976). "Chemical etching of silicon. IV. Etching technology." Journal of the Electrochemical Society **123**: 1903-9.

Sebel, P. G. M., L. J. F. Hermans and H. C. W. Beijerinck (1999). "Silicon etch rate enhancement by traces of metal." Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **17**: 755-62.

Seidel, H. (1986). Der Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen, Dissertation, Fachbereich Chemie. Berlin, Freie Universität Berlin**:** 142.

Seidel, H., L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel (1990a). "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. I. Orientation dependence and behavior of passivation layers." Journal of the Electrochemical Society **137**: 3612-26.

Seidel, H., L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgärtel (1990b). "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. II. Influence of dopants." Journal of the Electrochemical Society **137**: 3626-32.

Seiffe, J., L. Gautero, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, S. Weber and R. A. Eichel (2011). "Surface passivation of crystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition double layers of silicon-rich silicon oxynitride and silicon nitride." Journal of Applied Physics **109**: 034105.

Seiffe, J., L. Weiss, M. Hofmann, L. Gautero and J. Rentsch (2008). Alternative rear surface passivation for industrial cell production. Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain.

Sevenig, F. (2010), "Untersuchung nasschemischer Reinigungen von Siliciumoberflächen für hocheffiziente a-Si:H / c-Si-Heterosolarzellen" Diplomarbeit, Universität Ulm, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

Shabani, M. B., Y. Shiina, F. G. Kirscht and Y. Shimanuki (2003). "Recent advanced applications of AAS and ICP-MS in the semiconductor industry." Materials Science and Engineering: B **102**: 238-46.

Shabani, M. B., T. Yoshimi and H. Abe (1996). "Low-temperature out-diffusion of cu from silicon wafers." Journal of Electrochemical Society **143**: 2025.

Shockley, W. and W. T. Read, Jr. (1952). "Statistics of the recombinations of holes and electrons." Physical Review **87**: 835-42.

Smedt De, F., S. De Gendt ,M. M. Heyns and C. Vinckier,(2001) The Application of Ozone in Semiconductor Cleaning Processes: The Solubility Issue, The Electrochemical Society, **148,** G487-93

Smith, R. M. and A. E. Martell (1987). "Critical stability constants, enthalpies and entropies for the formation of metal complexes of aminopolycarboxylic acids and carboxylic acids." Science of The Total Environment **64**: 125-47.

Solmi, S., F. Baruffaldi and R. Canteri (1991). "Diffusion of boron in silicon during post‐implantation annealing." Journal of Applied Physics **69**: 2135-42.

Solmi, S., A. Parisini, R. Angelucci, A. Armigliato, D. Nobili and L. Moro (1996). "Dopant and carrier concentration in Si in equilibrium with monoclinic SiP precipitates." Physical Review B **53**: 7836-41.

Song, J.-I., R. Novak, I. Kashkoush and J. Molinaro (2001). "Advanced front-end-of-the-line cleaning " Semiconductor Fabtech.

Sonner, C. (2011). Untersuchung der Oberflächenkonditionierung vor der alkalischen Textur in der Silizium-Solarzellenherstellung. Masterarbeit, Stuttgart, Universität Stuttgart, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.

Steinert, M., J. Acker, A. Henßge and K. Wetzig (2005). "Experimental studies on the mechanism of wet chemical etching of silicon in HF/HNO_3 mixtures." Journal of the Electrochemical Society **152**: 843-50

Steinert, M., J. Acker, M. Krause, S. Oswald, K. Wetzig, (2006) Reactive species generated during wet chemical etching of silicon in HF/HNO3 mixtures, Journal of Physical Chemistry., B, 110, 11377-82.

Sze, S. M. (1981). Physics of semiconductor devices. New York, John Wiley & Sons, Inc.

Sze, S. M. and J. C. Irvin (1968). "Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300°K." Solid State Electronics **11**: 599-602.

Takahagi, T., I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda and Y. Nagasawa (1988). "The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching." Journal of Applied Physics **64**: 3516-21.

Tan, S., M. L. Reed, H. Han and R. Boudreau (1996). "Mechanisms of etch hillock formation." Journal of Microelectromechanical Systems **5**: 66-72.

Tan, T. Y., R. Gafiteanu and U. Gösele (1997). "Physical and numerical modeling of impurity precipitation, precipitate dissolution, and gettering of precipitated impurities in silicon." 110-7.

Tanaka, H., Y. Abe, T. Yoneyama, J. Ishikawa, O. Takenaka and K. Inoue (2000). "Effects of small amount of impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions." Sensors and Actuators **82**: 270.

Tardif, F., T. Lardin, Y. Abolafia, A. Danel, P. Boelen, C. Cowache, I. Kashkoush and R. Novak (1999). "New aspects of the diluted dynamic clean process." Solid State Phenomena **65-66**: 19-22.

Timoshenko, V. Y., O. A. Shalygina, M. G. Lisachenko, D. M. Zhigunov, S. A. Teterukov, P. K. Kasharov, D. Kovalev, M. Zacharias, K. Imakita and M. Fujii (2004). Erbium ion luminescence of silicon nanocrystal layers in a silicon dioxide matrix measured under strong optical excitation. Proceedings of the Conference "Nanophonics 2004", Nizhni Novogorod, Russia.

Trupke, T., M. A. Green1, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, (2003), Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon Journal of Applied Physics 94:4930-7.

Voyer, C. (2008). Innovative Technologien zur Emittererzeugung für kristalline Solarzellen, Dissertation, Fakultät für Angewandte Wissenschaften. Freiburg im Breisgau, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau**:** 128.

Walsh, A. (1991). "The development of atomic absorption methods of elemtal analysis 1952-1962." Analytical Chemistry **63**: 933A-41A.

Weber, E. R. (1983). "Transition metals in silicon." Applied Physics A (Solids and Surfaces) **A30**(1): 1-22.

Weinberger, B. R., G. G. Peterson, T. C. Eschrich and H. A. Krasinski (1986). "Surface chemistry of HF passivated silicon: X-ray photoelectron and ion scattering spectroscopy results." Journal of Applied Physics **60**: 3232-4.

Welz, B. and M. Sperling (2007). Frontmatter. Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH Verlag GmbH**:** i-xxii.

Würfel, P. (1995). Physik der Solarzellen. (Physics of solar cells). Heidelberg, Germany, Spektrum Akademischer Verlag.

Zhao, J., A. Wang and M. A. Green (2001). "24.5% efficiency PERT silicon solar cells on SEH MCZ substrates and cell performance on other SEH CZ and FZ substrates." Solar Energy Materials and Solar Cells **66**: 27-36.

Zhao, S., A. L. Smith, S. H. Ahn, G. J. Norga, M. T. Platero, H. Nakashima, L. V. C. Assali, J. Michel and L. C. Kimerling (1997). Iron in p-type silicon: a comprehensive model. 19th International Conference of Defects in Semiconductors, Aveiro, Portugal, Dept of Mater Sci & Eng, MIT, Cambridge, MA, USA

Eur. Union DG XII Sci., Res. & Dev.; Fundacao Calouste Gulbenkian; et al.

Zianni, X. and A. G. Nassiopoulou (2006). "Photoluminescence lifetimes of Si quantum dots." Journal of Applied Physics **100**: 074312.

Zimmer, M. (2011). Nasschemische Prozesse bei der Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen und deren Analytik, Dissertation, Uni Freiburg, Fraunhofer Institut für Solare Energisysteme.

Zimmer, M., K. Birmann, J. Hilgert and J. Rentsch (2009). Nir-spectroscopical process control for wet chemical processes. Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany.

Zimmer, M., T. Dannenberg, K. Birmann and J. Rentsch (2010). Towards the automation of the acidic texturisation process. Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain.

Zimmer, M., A. Oltersdorf, E. Kirchgässner and J. Rentsch (2008). Spectroscopical inline analysis of wet chemical processes. Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain.

Zimmer, M., A. Oltersdorf, M. Meded, E. Kirchgässner, H. Furtwängler, S. Eigner and J. Rentsch (2007). In-line analysis and process control in wet chemical texturing processes. Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy.

Zoth, G. and W. Bergholz (1990). "A fast, preparation-free method to detect iron in silicon." Journal of Applied Physics **67**: 6764- 71.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Konferenzbeiträge

Poster + Paper
Oltersdorf A., Zimmer M., Seib M., Rentsch J. *Analytical research of the acid etching bath by ion chromatography*. in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2008. Valencia, Spain.

Poster + Paper
Oltersdorf A., Zimmer M., and Rentsch J. *Analysis of metal impurities in wet c chemical processes by ICP OES and AAS*. in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009. Hamburg, Germany.

Poster + Paper
Oltersdorf A., Bayer M., Zimmer M., Retsch J., Rein S. *Impurity analysis in wet chemical baths in pv processes*. in *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2010. Valencia, Spain.

Vortrag + Paper
Oltersdorf A.; Moldovan, A.; Bayer, M.; Zimmer, M.; Rentsch *Surface contamination of silicon wafer after acidic texturisation,* 10th UCPSS*,* 2010 Ostende, Belgium

Poster
Oltersdorf A, Zimmer M., Rentsch, J. *Investigation of Metal Contamination in Wet Chemical Processes in PV Production*, in SEMATECH Surface Preparation and Cleaning Conference 2011, Austin, Texas

Mitveröffentlichungen

Zimmer M., Oltersdorf A.,Meded M.,Kirchgässner E.,Furtwängler H.,Eigner S., Rentsch, J. *In-line analysis and process control in wet chemical texturing processes* in *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2007. Milan, Italy.

Zimmer M., Oltersdorf A., M.,Kirchgässner E., Rentsch, J. *Spectroscopical inline analysis of wet chemical processes* in *Proceeding of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2008. Valencia, Spain

Rentsch J., Ackermann J.,Birmann, K., Furtwängler H., Haunschild J., Kästner G., Neubauer R., Nievendick J., Oltersdorf A., Rein S.,Schütte A., Zimmer M.,Preu R.*Wet chemical processing for C-Si solar cells - status and perspectives* in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009. Hamburg, Germany.

Zimmer M., Oltersdorf A., Rentsch J., Preu R., *Spectroscopical Analysis of Wet Chemical Processes*, Photovoltaics Interantional, Third Edition 2009

Zimmer M., Oltersdorf A., Rentsch J., *Online Process Control of Acidic Texturisation Baths with Ion Chromatography*, Talanta, 80 (2), 2009, 499-503

Sevenig F., Breitenstein L, Oltersdorf A., Zimmermann K., Hermle M. *Investigation on the impact of metallic surface contaminations on minority carrier lifetime of a-Si:H passivated crystalline silicon*. in *Proceedings of the 1st International Conference on Silicon Photovoltaics*. 2011. Freiburg, Germany: Elsevier Energy Procedi

Moldovan A., Oltersdorf A., Zimmer M., Rentsch, J. *Evaluation of Different Wafer Cleaning Processes before Thermal Oxidation*, in SEMATECH Surface Preparation and Cleaning Conference 2011, Austin, Texas

Sonner C.; Oltersdorf, A.; Zimmer, M.; Rentsch, J. *Influence of Contaminations and Cleaning Sequences on Alkaline Texturisation* in *Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2011. Hamburg, Germany

Wolke K. Gottschalk, C., Moldovan, A., Oltersdorf, A., Angermann, H., *Ozone based chemical Oxide Growthfor Crystalline Silicon Solar Cell Production* in *Proceeding of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2011. Hamburg, Germany

Treichel H.; Goldstein, A.; George, M.; Bohling, D.; Rentsch, J.; Oltersdorf, A.; Zimmer, M.; Ostrowski, S.; Mowat, I.; Wang, L.; Kern, W. *Removal of Trace Metals Using a Biodegradable Complexing Agent* in Photovoltaics International, 2011, No.12

Sonner C., Oltersdorf, A. Zimmer, M.; Rentsch, J *Investigation of the Cleaning Effects Regarding Organic Contaminants on the Alkaline Texturisation* in *Proceeding of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2012. Frankfurt/Main, Germany

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonderer Dank gilt Dr. Jochen Rentsch für die Aufnahme in seine Abteilung und die Betreuung dieser Arbeit, sowie für das fleißige Korrekturlesen.

Mein Dank richtet sich an Herrn Prof. Dr. Stefan Weber vom Institut für Physikalische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg für die Aufnahme als Doktorand in seiner Arbeitsgruppe sowie für das Schreiben des Gutachtens.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Ingo Krossing, der sich bereit erklärte, diese Arbeit als Zweitprüfer zu betreuen.

Die Durchführung dieser Promotion wäre ohne die vielen hilfsbereiten und stets motivierten Kollegen am ISE nicht möglich gewesen:

Martin Zimmer danke ich für die vielen Ideen und Hilfen in den letzten Jahren.

Vielen Dank an Anne-Kristin Volk, Daniel Scheffler und Philip Hartmann für die schönen Pläuschchen in den Kaffee- und Mittagspausen sowie für das Kinderhüten, wenn ich doch mal ins Labor musste.

Danke Lena Breitenstein für die regen Diskussionen und den Austausch in den letzten Jahren.

Ein großes Dankeschön auch an meine Diplomanden und Masterstudenten Michael Bayer, Anamaria Moldovan, Christian Sonner und Alvaro Presenda, die mit ihrem engagierten Einsatz einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Danke an alle Prozessierer und Messveranwortliche für die schnelle und meist unkomplizierte Bearbeitung meiner Wafer.

Vielen Dank an Sandra Leukel für das Korrekturlesen in den letzten Wochen.

Dank an meine Familie und meine Freunde, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg stets bestmöglich unterstützt haben.

Meinen Mann Thore und meinen Kindern danke ich für die fortwährende Erdung und Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit.