

Chemische Ansätze zur Neuordnung
des Solarzellenprozesses
ausgehend vom Wafering
bis hin zur Emitterdiffusion

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
Dr. phil. nat.

vorgelegt beim Fachbereich
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Kuno Mayer
aus Usingen (Ts.)

Frankfurt 2009
(D 30)

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:	Prof. Dr. D. Steinhilber
1. Gutachter:	Prof. Dr. B. O. Kolbesen
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Schindler
Datum der Disputation:	06.11.2009

Inhaltsverzeichnis

I. Motivation der Arbeit	1
II. Anmerkungen zur Struktur und thematischen Ausrichtung der Arbeit	4
1. Die Standard-Silizium-Solarzelle auf der Basis monokristallinen Siliziums	6
1.1 Aufbau, Kenngrößen und Verlustquellen einer Standard-Silizium-Solarzelle	7
1.1.1 Der Aufbau einer Standard-Silizium-Solarzelle	7
1.1.2 Wichtige Kenngrößen zur elektrischen Charakterisierung von Solarzellen ...	8
1.1.3 Verlustquellen für Solarzellen	10
1.1.3.1 Optische Verluste	10
1.1.3.2 Rekombinationsverluste	11
1.1.3.3 Elektrische Verluste	13
1.2 Der Solarzellenherstellungsprozess	14
1.2.1 Wafer-Technologie	15
1.2.1.1 Kristallisation	15
1.2.1.2 Konfektionieren und Wafering	15
1.2.2 Zellen-Technologie	16
1.2.2.1 Wafer-Textur	16
1.2.2.2 Wafer-Reinigung	16
1.2.2.3 Emitter-Diffusion	17
1.2.2.4 Kantenisolierung.....	18
1.2.2.5 Passivierung	18
1.2.2.6 Kontaktierung	18
1.2.2.7 Gettern	19
1.3 Fazit des Kapitels	20

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren	22
2.1 Stand der Technik beim Wafering – Die Multidrahtsäge	24
2.2 Apparative und konzeptionelle Systeme zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses	27
2.2.1 Laser Micro Jet TM (LMJ) als Grundlage für ein neues Wafering-Verfahren ...	27
2.2.2 Laser Chemical Processing (LCP) als konzeptionelle Weiterentwicklung von Laser Micro Jet TM	29
2.2.3 Besonderheiten des LMJ/ LCP-Prozesses gegenüber klassischen Laser-Mikrostrukturierungs- und Ätz-Verfahren.....	31
2.3 Theoretische Grundlagen zum neuen Wafering-Prozess auf der Basis von LMJ TM und LCP	35
2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien	36
2.3.1.1 Die photochemische und thermische Anregung des Halbleiters durch Laserstrahlung	36
2.3.1.2 Das chemische Verhalten des Siliziums gegenüber einigen Elementen, Säuren und Basen	37
2.3.1.3 Potenzielle Ätzmedien für Silizium beim LCP-Verfahren	41
2.3.1.3.1 Das „Ätzsystem“ Wasser	42
2.3.1.3.2 Alkalische wässrige Systeme auf der Basis von KOH	44
2.3.1.3.3 Saure wässrige Systeme auf der Basis von Flusssäure-Salpetersäure-Gemischen	48
2.3.1.3.4 Wasserfreie Systeme auf der Basis von Chlor als Ätzmedium für Silizium	51
2.3.1.3.5 Fazit zur Ätzmedienwahl	57
2.3.2 Potenzielle Lösemittel für Chlor beim LCP-Verfahren	59
2.3.2.1 Potenzielle Lösemittelklassen aus chemischer Perspektive	60
2.3.2.1.1 Chlor-Kohlenwasserstoffe (aus der Reihe der Freone TM)	61
2.3.2.1.2 Hydro-Fluoro-Ether (HFEs)	63
2.3.2.1.3 Perfluorierte Kohlenstoffverbindungen (FCs)	65
2.3.2.2 Kommerzielle Aspekte der Lösemittelwahl	66
2.3.2.3 Fazit zur Lösemittelwahl	68

2.3.3	Prozesse im Flüssigkeitsstrahl – Laserlichtleitung und Ätzmedientransport .	69
2.3.3.1	Das Subsystem >>Flüssigkeitsstrahl<<	69
2.3.3.1.1	Fließdynamische Einflüsse auf die Strahlstabilität	70
2.3.3.1.2	Thermodynamische Einflüsse auf die Strahlstabilität	72
2.3.3.1.3	Fazit zum Subsystem >>Flüssigkeitsstrahl<<	82
2.3.3.2	Das Subsystem >>Laserstrahl<<	84
2.3.3.2.1	Potenzielle Verlustquellen für die Laserlichtintensität	84
2.3.3.2.2	Absorptionsverluste als Hauptverlustquellen für die Laserlichtintensität	85
2.3.3.2.3	Fazit zum Subsystem >>Laserstrahl<<	90
2.3.3.3	Das Subsystem >>Ätzmedium<<	90
2.3.3.3.1	Chemische Konstellationen für Chlorquellen im Flüssigkeitsstrahl	92
2.3.3.3.2	„Reaktive“ Chlor-Spezies	93
2.3.3.3.3	Wichtige Größen zur Bestimmung der Chlorradikalkonzentration im Flüssigkeitsstrahl	95
2.3.3.3.4	Technische Möglichkeiten bei der Chlorradikalgeneration sowie deren Grenzen	98
2.3.3.3.5	Fazit zum Verhalten der Ätzmedien im Flüssigkeitsstrahl	103
2.4	Der Einfluss verschiedener Systemparameter auf den Materialabtrag beim Wafering mit Hilfe von LCP	105
2.4.1	Größen zur Beschreibung des Materialabtrags des LMJ/ LCP-Systems	107
2.4.2	Der Einfluss verschiedener Anlagenparameter auf die Schnittgrabenform ...	110
2.4.2.1	Fahrgeschwindigkeit des Substrats relativ zum Laser-/ Flüssigkeitsstrahl	110
2.4.2.2	Flüssigkeitsdruck und Fließgeschwindigkeit des Strahlmediums	114
2.4.2.3	Düsendurchmesser und Intensitätsdichte	118
2.4.2.4	Lasermodus und Aggregatzustand des thermisch abgetragenen Materials	121
2.4.2.5	Pulsdauer vs. Pulsspitzenleistung	123
2.4.2.6	Laserlichtwellenlänge vs. Pulsdauer	124
2.4.3	Der Einfluss verschiedener Strahlmediumseigenschaften auf die Schnittgrabenform	125
2.4.3.1	Die Wirkung fließdynamischer Eigenschaften des Strahlmediums ..	126

2.4.3.1.1	Viskositätseinflüsse auf den Materialabtragsprozess	130
2.4.3.1.2	Dichteeinflüsse auf den Materialabtragsprozess	132
2.4.3.2	Der Einfluss thermodynamischer Eigenschaften des Strahlmediums	133
2.4.3.3	Der Einfluss optischer Eigenschaften des Strahlmediums	135
2.4.3.4	Der Einfluss chemischer Eigenschaften des Strahlmediums	138
2.4.3.4.1	Die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit des Lösemittels für die Systemstabilität	138
2.4.3.4.2	Der Einfluss verschiedener Ätzmediensysteme auf den Schneidprozess	141
2.4.3.4.2.1	Alkalische wässrige Systeme auf der Basis von KOH als Ätzmedium	141
2.4.3.4.2.2	Wasserfreie Systeme auf der Basis von Chlor als Ätzmedium	149
2.4.4	Unerwünschte Nebeneffekte beim Tiefschneiden	166
2.4.5	Fazit des Kapitels „Wafering mit Hilfe des LCP-Verfahrens“	167
2.5	Ein Vergleich der Qualität gelaserter Substrate mit drahtgesägten Oberflächen	170
2.5.1	Bestimmung der Oberflächenrauigkeit prozessierter Wafer	170
2.5.2	Bestimmung der Schädigungstiefe prozessierter Wafer	173
2.5.3	Fazit zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit gelaserter Wafer ...	175
3.	Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten	176
3.1	Verunreinigungen des Silizium-Substrats sowie deren Entfernung	177
3.1.1	Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen-Wafern	177
3.1.1.1	Arten von Oberflächenkontaminationen auf Halbleitersubstraten ...	177
3.1.1.2	Die schädigenden Wirkungen von Verunreinigungen auf Solarzellen	179
3.1.1.3	Fazit zur Kontaminationsproblematik bei der Solarzellenherstellung	183

3.1.2	Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung	184
3.1.2.1	Die Partikelreinigung nach dem Drahtsägen	184
3.1.2.2	Entfernung von Metallverunreinigungen vor den Hochtemperatur- schritten	188
3.1.2.3	Organische Additive im Reinigungsprozess	193
3.1.2.4	Fazit zum Thema: „Reinigungskonzepte für Solarzellen“	201
3.2	Die nasschemische Textur monokristalliner Siliziumsolarzellen-Wafer	203
3.2.1	Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur	204
3.2.1.1	Stand der Technik bei der basischen Textur	204
3.2.1.2	Eine mechanistische Betrachtung der basischen Textur	205
3.2.1.2.1	Der Anisotropie-Effekt	206
3.2.1.2.2	Der Maskierungseffekt	208
3.2.1.2.3	Die besondere Rolle des Wasserstoffs bei der Textur- bildung	209
3.2.1.2.4	Der Einfluss oberflächenaktiver Stoffe im Ätzbad auf die Texturbildung	210
3.2.1.3	Fazit zu den theoretischen Ausführungen zur Wafer-Textur	213
3.2.2	Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Texturalternativen zum Standrad-Additiv 2-Propanol	214
3.2.2.1	Aufbau und Durchführung der Versuchsreihen zur Wafer-Textur ...	214
3.2.2.2	Kriterien der Texturmittelwahl	217
3.2.2.3	Experimentelle Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur- alternativen	221
3.2.2.3.1	Die Wirkung der organischen Additive auf die Wafer- Textur	221
3.2.2.3.2	Die Wirkung der organischen Additive auf die Ätzrate basischer wässriger Lösungen	230
3.2.2.3.3	Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Wafer-Textur	231
3.2.2.3.4	Interpretation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur Wafer-Textur	232
3.2.3	Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung	246
3.2.3.1	Wichtige Eigenschaften alternativer Texturmittel und des 2-Propanols im Vergleich	246
3.2.3.2	Die Qualität der optischen Eigenschaften prozessierter Wafer	248
3.2.3.3	Die Qualität der elektrischen Eigenschaften prozessierter Wafer ...	255

3.2.3.3.1	Erwartetes Ätz- und Reinigungsverhalten der Additive in basischer wässriger Lösung	256
3.2.3.3.2	Getestete Badsequenzen zur nasschemischen Prozessierung	257
3.2.3.3.3	Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur Messung der Ladungsträgerlebensdauer	261
3.2.3.4	Der Einfluss neuer Textur-Verfahren auf die mechanische Stabilität	272
3.2.3.4.1	Statistische Mittel zur Beschreibung der mechanischen Stabilität	272
3.2.3.4.2	Experimentelles Vorgehen bei der Analyse der mechanischen Stabilität	274
3.2.3.4.3	Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur mechanischen Stabilität	275
3.2.3.5	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels	283
4.	Abschlussfazit zur Arbeit	286
5.	Ausblick auf weitere geplante Forschungsaktivitäten zu den thematischen Schwerpunkten dieser Arbeit	290
6.	Anhang	292
6.1	Grundbegriffe zur Beschreibung der Halbleitereigenschaften des Siliziums	292
6.2	Wichtige Größen zur Beschreibung des laser-thermischen Abtrags des Siliziums	300
6.3	Instrumentell-analytische Methoden zur Bestimmung des Abtrags des LMJ/ LCP-Verfahrens	302
6.4	Experimentelles Vorgehen bei der Messung der Ladungsträgerlebensdauer mittels MW-PCD	311
	Quellenverzeichnis	314
	Symbolverzeichnis	327
	Verwendete Chemikalien	331
	Curriculum Vitae	334
	Publikationsliste	337

Eidesstattliche Versicherung	338
Danksagung	339

I. Motivation der Arbeit

Über den gesellschaftlichen, ökologischen und ökonomischen Nutzen der Solartechnologie ist bereits an anderer Stelle viel berichtet worden. Befürworter sehen in ihr nicht nur ein bedeutendes Instrument zum Schutz der natürlichen Lebensgrundlagen und zur Bekämpfung der Energiearmut in weiten Teilen der Welt, sondern auch ein wichtiges Mittel zur Verringerung des geopolitischen Konfliktpotenzials [Lut03]. Ökonomisch betrachtet führt die Förderung der Solartechnologie noch darüber hinaus zur Erzeugung neuer Produkte für den Markt und somit auch zur Schaffung und zum Erhalt von Arbeitsplätzen im Hochtechnologiebereich.

Obwohl der langfristige Nutzen der Photovoltaik selbst von ihren Kritikern nicht mehr grundsätzlich angezweifelt wird und gezielte Förderungen der Technologie durch den Gesetzgeber längst die Regel sind [EEG04, EEG08], ist sie bis heute noch nicht über den Status einer Nischentechnologie in Energiesektor hinausgekommen, selbst unter den erneuerbaren Energien, wie aus der folgenden Graphik aus dem Jahr 2008 deutlich hervorgeht.

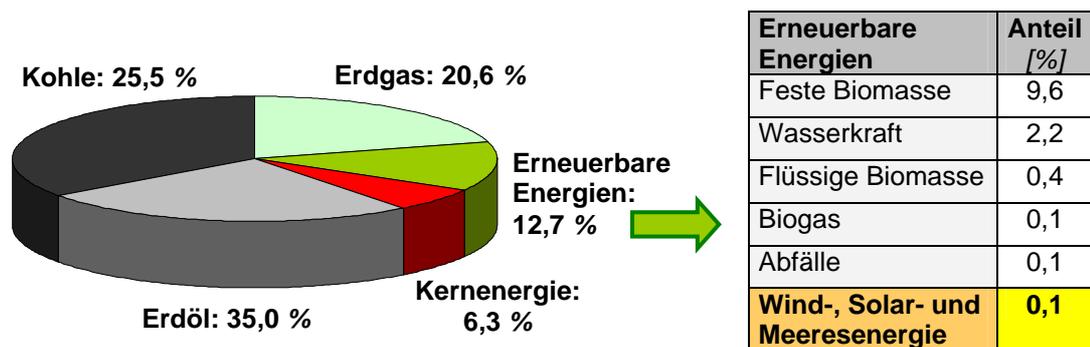


Abb. i: Struktur des globalen Primärenergieverbrauchs im Jahr 2005 [Böh08]

Demnach hinkt die Photovoltaik anderen alternativen Energiequellen, wie etwa der Energiegewinnung aus Biomasse oder aus Wasserkraft weit hinterher. Dass dieser Zustand keineswegs das reale Potenzial der Photovoltaik widerspiegelt, wurde bereits an anderer Stelle belegt. Eine Statistik, welche die noch ungenutzten Ressourcen der Solartechnologie bei der Versorgung der Menschheit mit elektrischer Energie besonders verdeutlicht, ist die Erhebung zur potenziell für die Photovoltaik nutzbaren Fläche in den Wüstengebieten der Erde aus dem Jahr 2002:

Darin übertreffen die noch ungenutzten Kapazitäten der Solartechnologie selbst bei einer konservativen Schätzung den tatsächlichen Energiebedarf der gesamten Weltbevölkerung um mehr als tausend Prozent, wobei vor allem der ökonomisch weit unterentwickelte Kontinent Afrika den Löwenanteil bei der potenziell für die Photovoltaik nutzbaren Fläche beiträgt.

Kontinent	Wüstenfläche [1000 km ²]	Einstrahlung [MJ/m ² d]	Installierbare Leistung [TW]	Potenzielle Jahresproduktion [1000 TWh]
Nordamerika	132	19,4	92	127
Südamerika	81	14,4	57	58
Australien	120	22,1	84	132
Asien	532	19,4	372	513
Afrika	900	26,3	630	1113
Total	1765	101,6	1235	1943

Tab. i: Photovoltaik-Potenzial der Wüstengebiete. Im Vergleich dazu betrug die weltweite Elektrizitätsproduktion im Jahr 2000 gerade einmal **15 TWh**. Obigen Berechnungen liegen folgende Annahmen zu Grunde: $\eta(\text{Modul}) = 14 \%$, Flächennutzung = 50 %. Nutzleistung der Anlagen = 70 % [Min02]

An dieser Stelle wirft sich zwangsläufig die Frage auf, warum dieses Potenzial nicht längst umfassend und uneingeschränkt genutzt wurde. Die Antwort auf diese Frage ist aufgrund ihrer Komplexität hier kaum erschöpfend zu erörtern. Dabei mögen nicht nur technische sondern auch ökonomische und politische Gründe eine entscheidende Rolle spielen.

Fest steht, dass die Photovoltaik ein Industriezweig ist, der hohes technisches Know-how und hohe Investitionskosten erfordert, beides Faktoren, welche nicht jedem beliebigen globalen Akteur gleichermaßen zur Verfügung stehen. Gerade die Silizium-Solarzellen-Technologie greift noch darüber hinaus auf das Vorprodukt „Rohsilizium“ zurück, das erst mit großem technischem Aufwand und einem enormen Energievorschuss hergestellt werden muss, bevor es selbst zur Energiegewinnung beitragen kann.

Diese Argumente mögen ansatzweise erklären, warum etwa die Staaten der Sahel-Zone keinen weit entwickelten Solartechnologiesektor aufweisen; für die Industrienationen, von denen einige, wie etwa die Vereinigten Staaten oder Australien, ebenfalls über beachtliche Wüstenareale verfügen, greifen diese Argumente jedoch zu kurz. Hier spielen sicherlich politisch-ökonomische Gründe eine weit bedeutendere Rolle.

Als dezentrale Form der Energieversorgung war die Solartechnologie beispielsweise lange Zeit ein Dorn im Auge der großen Stromkonzerne ebenso wie der Mineralölindustrie und der Kernkraft-Lobby, weil sie deren Marktmacht untergräbt und die Abhängigkeit der Verbraucher vom Preisdiktat der Versorger schmälert. Daher war eine Förderung der Photovoltaik von Seiten dieser potenten Akteure eher die Ausnahme als die Regel. Erst in der letzten Zeit – nicht zuletzt auch angesichts der immer zahlreicher und immer offensichtlicher werdenden Folgeerscheinungen einer nicht nachhaltigen Energiewirtschaft und der damit verbundenen Folgekosten – findet auch hier allmählich ein Umdenken statt.

Gleichzeitig kann aber auch nicht bestritten werden, dass die Solartechnologie selbst trotz aller Fortschritte der letzten Jahre immer noch ein Luxusgut darstellt, das sich nicht jeder Verbraucher leisten kann – und dies trotz der zahlreichen geleisteten Subventionen, vor allem von Seiten des deutschen Staates, der sich bisher nicht nur auf europäischer Ebene sondern weltweit als Vorreiter in der Solartechnologie-Forschung und -Förderung sieht.

Das rationalste Argument für den Siegeszug der Solartechnologie in der nahen Zukunft entgegen aller gesellschaftlichen Widerstände stellt zweifellos die Erschwinglichkeit dieser Technologie für die breite Masse der Verbraucher und deren gesamtwirtschaftliche Rentabilität dar. Einen, wenn auch nur kleinen Teil auf dem Weg zum Erreichen dieses Ziels beizutragen,

I. Motivation der Arbeit

ist die Motivation der vorliegenden Arbeit. Sie erhebt nicht den Anspruch, den Solarzellenprozess von Grund auf zu revolutionieren – dies wäre anmaßend und unrealistisch und in der gegebenen knappen Zeit, die der Anfertigung einer Dissertation zur Verfügung steht, kaum zu bewerkstelligen.

II. Anmerkungen zur Struktur und thematischen Ausrichtung der Arbeit

Prinzipiell gibt es zwei Hauptpfade entlang derer das Ziel eine höheren Rentabilität der Solartechnologie erreicht werden kann:

1. durch eine Steigerung des Wirkungsgrades der Solarzellen bei etwa gleich bleibenden Produktionskosten
2. durch eine Verringerung der Produktionskosten bei etwa gleich bleibendem Wirkungsgrad der Solarzellen.

Eine Steigerung des Wirkungsgrades der Solarzellen kann beispielsweise erreicht werden, wenn verschiedene Verlustquellen in der Zelle minimiert werden, etwa durch eine stärker schonende Verarbeitung des Rohstoffes Reinsilizium, als dies in gegenwärtigen Prozessen der Fall ist, wobei etwas weniger Kontaminationen oder Schädigungen in das Material eingetrieben werden, die dann als elektrische Verlustquellen in der fertigen Zelle agieren.

Eine Verringerung der Produktionskosten ist hingegen beispielsweise durch die Verwendung kostengünstigerer Materialien oder die Verringerung der Prozesszeit bei gleich bleibender Qualität der Solarzellen denkbar.

In der vorliegenden Arbeit werden beide Ansätze partiell verfolgt: Durch die Einführung der Lasertechnologie beim Wafering-Prozess soll ein Material schonendes Verfahren in der Prozesskette etabliert werden, das nicht nur zu einer Verringerung des Materialverlusts beim Wafer-Schneiden führen, sondern auch die Qualität der produzierten Substrate im Hinblick auf deren Schädigungsgrad und die Kontamination mit Schwermetallen erheblich verbessern soll.

Im Mittelpunkt der Experimente zur nasschemischen Behandlung der Wafer im Anschluss an den Wafering-Prozess steht hingegen die Suche nach vorteilhafteren Texturmitteln und strafferen Reinigungssequenzen, die unter Umständen auf sehr kostenintensive, halbleiterraue Chemikalien zum Teil verzichten. Hier liegt der Fokus klar auf dem Ziel einer Verringerung der gegenwärtigen Produktionskosten.

Die vorliegende Arbeit umfasst drei Abschnitte: Kapitel 1 der Arbeit enthält eine Vorstellung der Standard-Industrie-Solarzelle auf der Basis monokristallinen Siliziums, deren Herstellungsprozess als Referenz für die in dieser Arbeit neu entwickelten Verfahrensschritte galt. Zwecks besserer Einordnung der neuen Ansätze wird dieser Referenzprozess ebenfalls in Teil 1 dieser Arbeit dargestellt.

Ein Schwerpunkt der Arbeit ist, wie bereits oben angedeutet wurde, die Entwicklung eines alternativen Wafering-Konzeptes zum Multi-Drahtsägen, der klassischen, seit nunmehr mehreren Jahrzehnten angewandten Technologie zur Fertigung von Silizium-Wafern. Diese Thematik wird in Kapitel 2 intensiv behandelt, wobei die Darstellungen hier einem festen Schema folgen, wie es auch dem dritten Abschnitt zu Grunde liegt: Zunächst findet eine Vorstellung des gegenwärtigen Standes der Technik statt, basierend auf institutsinternen Informationen aus der hauseigenen Fertigungskette oder auf Hinweisen aus der Literatur, inklusive einer Schilderung der Nachteile, welche als Motivation für die Wahl neuer Ansätze dienen. Es folgt eine Beschreibung der neuen Konzepte mit Einbezug der zum Verständnis erforderlichen theoretischen Hintergründe. Die Darstellung und Diskussion der bisherigen experimentellen Ergebnisse ist der nächste Schritt, bevor das Kapitel mit einem Fazit abschließt.

In ähnlicher Weise wird bei dem zweiten thematischen Schwerpunkt, der Wafer-Reinigung nach Drahtsägen sowie der darauf folgenden Textur verfahren, die im dritten Kapitel abgehandelt wird.

Die vorliegende Arbeit ist auch bestrebt, den engen Zusammenhang zwischen den beiden Produktionssektoren „Wafer-Technologie“ und „Zellen-Technologie“ hervorzuheben, indem gezeigt wird, dass Vorteile, die mit Hilfe des neuen Wafering-Verfahrens bei der Solarzellen-Fertigung entstehen können, sich in den darauf folgenden Prozessschritten fortpflanzen. Damit erschöpft sich der Vorteil eines neuen, auf der Laser-Technologie basierenden Wafering-Verfahrens nicht allein in der Reduktion des Verlusts hoch reinen Siliziums, sondern ermöglicht auch eine Straffung der auf das Wafering folgenden, nasschemischen Schritte und damit eine Rationalisierung größerer Teile der Prozesskette.

Wie die einzelnen Kapitel so schließt auch die Arbeit als Ganzes mit einem Fazit und einem Ausblick auf einige, dieser Arbeit folgenden Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet des Waferings und der darauf folgenden nasschemischen Schritte bis hin zu den Hochtemperatur-Prozessen in der Solarzellenfertigung ab.

In ihrer Gesamtausrichtung ist die Arbeit eher praktisch orientiert, obwohl der Verfasser stets bestrebt ist, dort wo dies mit den zur Verfügung stehenden Daten und Mitteln möglich ist, plausible theoretische Deutungen für die erzielten Ergebnisse zu liefern, etwa bei der Rolle des Chlors im Schneidstrahl auf den Abtragsmechanismus beim Wafering mit Hilfe des LCP-Verfahrens oder bei der sehr unterschiedlichen Wirkung der Badzusätze in den Texturbädern in Teil 3 dieser Arbeit.

Die praktische Ausrichtung der Arbeit verdankt ihren Ursprung dem Anspruch, in relativ kurzer Zeit für den kommerziell-industriellen Einsatz verwertbare Ergebnisse zu liefern.

1. Die Standard-Silizium-Solarzelle auf der Basis monokristallinen Siliziums

Aufgabe des vorliegenden Kapitels ist eine grobe Einführung in die Silizium-Solarzellentechnologie, auf deren Basis die im Rahmen dieser Arbeit thematisierten Teilschritte bei der Solarzellenfertigung besser in ihrem Sinn für den Gesamtprozess verstanden werden sollen.

Das Kapitel beginnt mit einer kurzen Darstellung des Aufbaus einer Standard-Silizium-Solarzelle auf der Basis monokristallinen Siliziums gefolgt von einer Benennung all jener Faktoren, welche zur Charakteristik einer Solarzelle dienen sowie zur Beeinträchtigung ihrer Qualität beitragen können. Auf diese Größen wird nicht nur im Laufe dieser Arbeit mehrfach Bezug genommen; sie bilden die theoretische Grundlage beim Ersinnen neuer Teilprozesse, wie in dieser Arbeit im Falle des Wafering-Prozesses und der nasschemischen Behandlung der Wafer nach der Vereinzelung geschehen.

Im zweiten Teil des Kapitels wird der bisherige Herstellungsprozess einer Standard-Industrie-Solarzelle skizziert. Dieser Teil soll der eigentlichen Einordnung der in dieser Arbeit thematisierten Teilprozesse in das Gesamtkonzept der Solarzellenproduktion dienen. Eine ausführlichere Darstellung der Referenzprozesse bei der Wafer-Produktion sowie der Wafer-Reinigung und -Textur findet in jenen Kapiteln statt, in denen diese Teilprozesse explizit abgehandelt werden.

1.1 Aufbau, Kenngrößen und Verlustquellen einer Standard-Silizium-Solarzelle

1.1.1 Der Aufbau einer Standard-Silizium-Solarzelle

Es gibt eine Reihe unterschiedlichster Solarzellentypen, die sich sowohl in der Wahl des Halbleiters als auch in ihrer Bauweise voneinander unterscheiden können. Ein Grund dafür ist sicherlich die Tatsache, dass viele Hersteller eigene Konzepte diesbezüglich entwickelt haben. Diese Tendenz hat sich vor allem in der letzten Zeit im Zuge des Produktionsbooms in der Solarbranche deutlich verstärkt. Auf all diese Konzepte hier explizit einzugehen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, daher beschränken sich die Ausführungen auf die klassische Standard-Silizium-Solarzelle auf der Basis monokristallinen Siliziums, deren Prozessierung Bestandteil dieser Arbeit ist. Der Aufbau einer solchen Zelle ist in **Abb. 1.1-1** schematisch dargestellt.

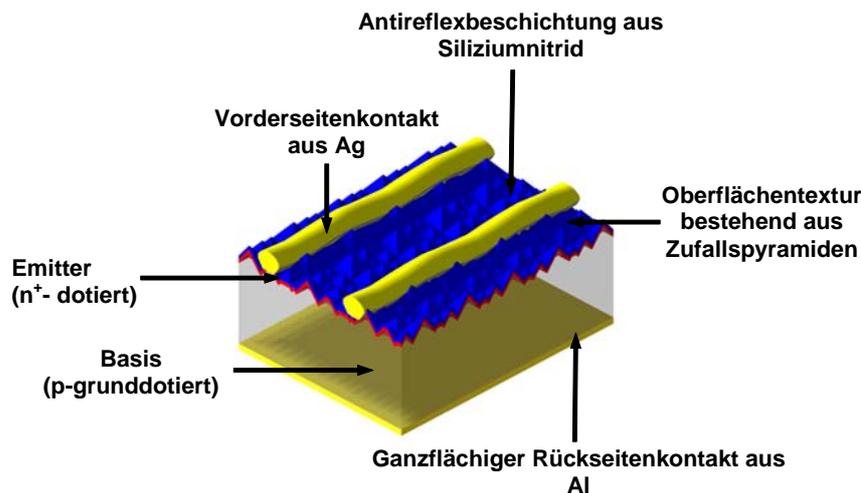


Abb. 1.1-1 Schematischer Aufbau einer monokristallinen Standard-Silizium-Solarzelle.

Wie bei allen Dioden so sind auch bei der Solarzelle die drei wichtigsten Komponenten die Basis der Zelle, ein Emitter sowie ein p/n-Übergang, die Grenzschicht zwischen Emitter und Basis. Hinzu kommen hier noch die beiden Kontakt-Vorrichtungen an Vorder- und Rückseite der Zelle sowie die in **Abb. 1.1-1** blau dargestellte Antireflex- und Passivierungsschicht.

Die Dicke einer Standard-Silizium-Solarzelle beträgt gegenwärtig ca. $200\ \mu\text{m}$, Tendenz fallend, wobei der größte Teil davon auf die **Basis** der Zelle entfällt. Diese verfügt im Falle der Standard-Zelle über eine **Bor-Grunddotierung** mit einer Konzentration von ca. $10^{16}\ \text{Atomen}/\text{cm}^3$. Die Basis grenzt nach oben hin an den $600\text{-}1200\ \text{nm}$ breiten **Emitter**, der mit Phosphor grunddotiert ist, wobei die Konzentration des Phosphors hier zwischen 10^{19} und $10^{20}\ \text{Atomen}/\text{cm}^3$ liegt. Die Oberfläche der Zelle ist mit einer **Antireflex-Schicht**, bestehend aus **Siliziumnitrid** oder **Siliziumdioxid** bedeckt, welche gleichzeitig eine **Passivierung** der Oberfläche bewirkt. Die Kontaktierung auf der Oberseite der Standard-Silizium-Solarzelle erfolgt durch dünne **Silber-Kontaktfinger**, welche die leitende Verbindung zum Emitter herstellen.

Dagegen ist die Rückseite der Solarzelle ganzflächig mit einer **Aluminiumschicht** bedeckt, welche den Kontakt zur Basis bildet und gleichzeitig als Reflexionsfläche für tiefer eindringende Photonen und als **Getter-Schicht** wirkt.

Eine Zelle der hier geschilderten Bauweise liefert eine Spannung von ca. 0,5 bis 1 Volt und besitzt einen Wirkungsgrad von ca. 16 bis 17 % [Gre98]. Um technisch verwertbare Spannungen auf der Basis einzelner Solarzellen zu erhalten, müssen daher in einem Solarmodul viele Zellen in Reihe geschaltet werden.

1.1.2 Wichtige Kenngrößen zur elektrischen Charakterisierung von Solarzellen

Die Qualität einer Solarzelle wird im Wesentlichen durch ihre elektrischen Eigenschaften bestimmt. Zentral sind dabei die Strom-Spannungskennlinien der Solarzelle im beleuchteten und im unbeleuchteten Zustand, welche wiederum vom Strom-Spannungsverhalten des p/n-Übergangs direkt abhängen. Die $I-U$ -Kennlinie des p/n-Übergangs ist dabei durch einige idealisierte Annahmen zur Beschaffenheit der Raumladungszone sowie der Konzentrationen an Minoritäts- und Majoritätsladungsträgern in der Zelle analytisch bestimmbar. Ihr elektrisches Verhalten kann mit Hilfe einer von **Shockley** 1949 hergeleiteten Näherungsgleichung dargestellt werden, die in der Literatur als „**ideale Diodengleichung**“ geläufig ist [Sho49]. Sie lautet wie folgt:

GL 1.1.2-1:

$$J(U) = J_0 \left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1 \right) - J_{ph}$$

mit: J_0 = Sättigungsstromdichte,
 U = Spannung der Zelle,
 q = Elementarladung, k = Boltzmann-Konstante,
 T = Temperatur,
 J_{ph} = Photostrom-Dichte.

Für die **Sättigungsstromdichte** J_0 gilt wiederum folgender Ausdruck:

GL 1.1.2-2:
$$J_0 = \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D}$$

mit: $D_{n/p}$ = Diffusionskonstanten der Minoritätsladungsträger, n_i = intrinsische Ladungsträger-Konzentration, $L_{n/p}$ = Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger, $N_{A/D}$ = Konzentration der Donatoren und der Akzeptoren.

In **Abb. 1.1-2** sind die gemessenen Strom-Spannungskennlinien einer Solarzelle im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand dargestellt. Die Graphik enthält mehrere markante Punkte, welche die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle vollständig charakterisieren.

Die **Kurzschluss-Stromdichte** J_{SC} stellt die maximale Stromdichte dar, die von der Solarzelle generiert werden kann. Dies ist jener Wert, der erzielt wird, wenn die Vorder- und die Rückseite

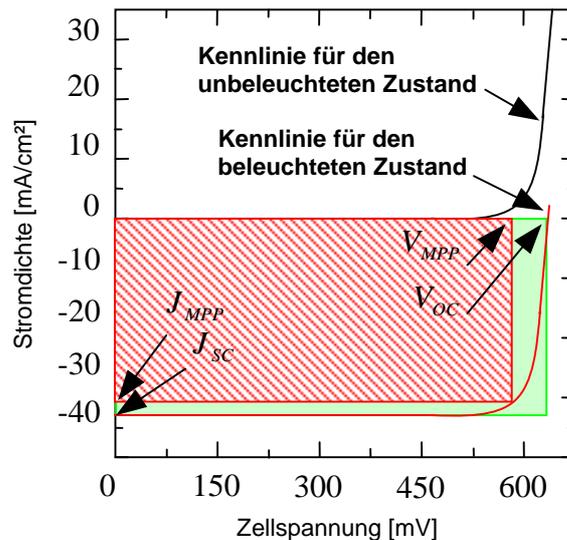


Abb. 1.1-2: Strom-Spannungskennlinien einer Silizium-Solarzelle für den unbeleuchteten und den beleuchteten Zustand [Schnl05]

der Zelle kurzgeschlossen sind. Der maximale Wert für J_{SC} beträgt bei Silizium-Solarzellen ca. 44 mA/cm^2 .

Analog zur Kurzschluss-Stromdichte entspricht die **Leerlaufspannung** U_{OC} jener Spannung, die an den Polen der Solarzelle anliegt, wenn kein Strom fließt, d. h., wenn kein Verbraucher daran angeschlossen ist. Die Leerlaufspannung einer Solarzelle wird durch die Sättigungsstromdichte der Zelle limitiert. Beide Größen hängen über folgende Beziehung zusammen:

$$\text{GL 1.1.2-3: } U_{OC} \approx \frac{q}{kT} \ln\left(\frac{J_{SC}}{J_0}\right)$$

Aus der Perspektive der technischen Verwertbarkeit der Solarzelle als Stromquelle ist eine möglichst hohe Leerlaufspannung erstrebenswert. Um dies zu erreichen, muss gemäß der Gleichung für die Sättigungsstromdichte J_0 (GL 1.1.2-2) eine möglichst große Diffusionslänge für die Minoritätsladungsträger in der Zelle ebenso wie eine hohe Dotierkonzentration gegeben sein.

Eine ebenfalls wichtige Kenngröße der Solarzelle stellt der **Füllfaktor** FF dar. Er setzt das Produkt aus der maximalen Spannung U_m der Zelle und der dazugehörigen Stromstärke J_m ins Verhältnis zum Produkt aus der Leerlaufspannung U_{OC} und der Kurzschluss-Stromdichte J_{OC} :

$$\text{GL 1.1.2-4: } FF = \frac{U_m J_m}{U_{OC} J_{OC}}$$

Hoch effiziente Solarzellen können einen Füllfaktor zwischen 79 und 83 % erreichen [Ham02]. Bei Industriesolarzellen liegt dieser Wert jedoch einige Prozentpunkte niedriger.

Die wohl bekannteste Größe zur elektrischen Charakterisierung einer Solarzelle ist deren **Wirkungsgrad** η . Er stellt das Verhältnis zwischen der erzeugten elektrischen Leistung der Zelle und der eingestrahelten Lichtleistung dar. Industriell gefertigte Solarzellen besitzen gegenwärtig einen durchschnittlichen Wirkungsgrad zwischen 15 und 17 %, während hoch effiziente Silizium-Solarzellen Spitzenwerte von bis zu 24,7 % erreichen können [Ham02], [Kee93]. Der Wirkungsgrad einer Zelle ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$\text{GL 1.1.2-5: } \eta = \frac{U_m J_m}{P_{\text{Licht}}} = \frac{U_{OC} J_{SC} \cdot FF}{P_{\text{Licht}}}$$

Berücksichtigt man **Rekombinationsverluste** in der Raumladungszone sowie Verluste durch parasitäre Serienwiderstände und Parallelwiderstände in der Zelle, so reicht die ideale Diodengleichung nicht mehr aus. In diesem Fall kommt das **Mehr-Dioden-Modell** zum Einsatz, das einige Idealitätsfaktoren enthält, um den unterschiedlichen exponentiellen Abhängigkeiten der Rekombinationsprozesse Rechnung zu tragen. Eine ausführliche Betrachtung des Mehrdiodenmodells findet man in einschlägiger Literatur zur Solartechnologie [Gre82], [Goe97], [Wür95].

1.1.3 Verlustquellen für Solarzellen

Es gibt eine Reihe von Verlustquellen, welche die Leistungsfähigkeit der Solarzelle beeinträchtigen können. Man kann dabei zwischen optischen, elektrischen und Rekombinationsverlusten unterscheiden. Die Effizienz einer Solarzelle hängt wesentlich davon ab, wie gut es gelingt, diese Verlustquellen auf ein Minimum zu reduzieren.

1.1.3.1 Optische Verluste

Als **optische Verluste** bezeichnet man jene Verlustfaktoren, welche von den optischen Eigenschaften des Siliziums herrühren, etwa seiner Absorptionsfähigkeit für elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge. Es ist ein erklärtes Ziel dieser Arbeit, die optischen Verluste der im Rahmen der experimentellen Untersuchungen produzierten Wafer durch ein geeignetes Texturierungsverfahren konstant zu halten und gegebenenfalls zu verringern.

Damit ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden kann, ist eine Energiemenge erforderlich, die mindestens der Bandlücke E_g des Siliziums, mit einem Wert von 1,12 eV entspricht. Alle eingestrahlt Photonen mit einer niedrigeren Energie können nicht zur Anregung von Elektronen und somit zur Generation von Elektron-Loch-Paaren beitragen. Dies führt dazu, dass ca. knapp ein Viertel der Strahlung des Sonnenspektrums nicht direkt zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden kann.

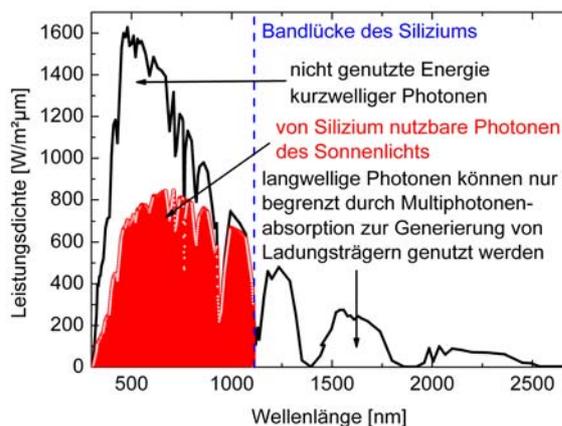


Abb. 1.1-3: Von Silizium nutzbarer Spektralbereich des Sonnenspektrums [Clu97]

Ist die Photonenenergie hingegen deutlich höher als die Bandlücke, so bleibt ein Teil der absorbierten Energie elektrisch ungenutzt, weil das angeregte Elektron die überschüssige Energie in Form von Gitter-Schwingungsquanten (Phononen) an den Kristall abgibt. Auch dieser Vorgang stellt eine bedeutende Verlustquelle dar (vgl.: **Abb. 1.1-3**).

Als weitere optische Verlustquelle kann auch die Reflexion von Strahlung beim Auftreffen auf die Silizium-Substrat-Oberfläche angesehen werden. Um diesen Faktor zu begrenzen, sind in der Solartechnologie wirksame Konzepte entwickelt worden, z. B. die Entspiegelung der Oberfläche der Solarzelle durch Aufbringen einer **Antireflex-Schicht** aus Siliziumnitrid oder Siliziumdioxid. Auch eine geschickte Ausgestaltung der Oberflächentopographie kann zur Minimierung der Reflexionsverluste beitragen. Dies wird erreicht, indem im Bereich der Oberfläche die eintreffenden Strahlen mehrfach derart reflektiert werden, dass mit jeder weiteren Reflexion der zurückgestrahlte Anteil deutlich verringert wird. Eine Oberflächentopographie, welche eine solch vorteilhafte Absorptionscharakteristik aufweist, wird in der Solartechnologie als **Oberflächentextur** bezeichnet. Bei monokristallinen

Siliziumsubstraten besteht sie in der Regel aus pyramidenförmigen Erhebungen oder Vertiefungen an der Oberfläche, welche diese möglichst vollständig bedecken.

Ab einer bestimmten Wellenlänge ist die Absorption von Photonen innerhalb des Siliziums so gering, dass ein Teil der eintreffenden Strahlung die Solarzelle bis zu deren Rückseite passiert, an welcher sie wieder austreten könnte. Dieser optischen Verlustquelle wird in der Praxis dadurch entgegengewirkt, dass die Rückseite ganzflächig mit einer Metallschicht versehen wird, welche die Strahlung reflektiert und dadurch deren Weg durch die Zelle verdoppelt. Die rückseitige Metallschicht dient gleichzeitig als Kontakt für die Basis der Zelle, wie dies bereits in Abschnitt 1.2.1 erörtert wurde.

In die Gruppe der optischen Verluste der Solarzelle reihen sich auch die Abschattungsverluste an der Oberseite der Zelle ein. Diese werden dadurch hervorgerufen, dass die Vorderseitenkontakte (Kontaktfinger) der Zelle einen gewissen Teil der Oberfläche bedecken, der dann nicht mehr als Einfallstor für elektromagnetische Strahlung zur Verfügung steht. Auf dieses Problem hat die Solartechnologie durch die Entwicklung neuer Zellkonzepte reagiert, bei denen die Kontaktfinger an der Vorderseite in die Zelle vergraben oder durch Kanäle, welche durch die gesamte Zelle hindurchreichen, auf die Rückseite der Zelle geführt werden.

1.1.3.2 Rekombinationsverluste

Damit ein konstant hoher Stromfluss in der Solarzelle gewährleistet ist, müssen sehr viele Ladungsträger die beiden Pole der Zelle erreichen; ihre Diffusionslänge – jene Strecke, welche sie im Kristall zurücklegen, bevor sie rekombinieren – muss entsprechend lang sein. Je länger die Ladungsträger im Halbleiterkristall existieren können, desto günstiger sind demnach die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle. Als Maß hierfür dient in der Solartechnologie die so genannte **Ladungsträger-Lebensdauer** τ . Sie ist eine zeitliche Konstante, welche den Abfall der Ladungsträgerkonzentration in der Zelle mit der Zeit beschreibt. Nach Entfernung der Lichtquelle, d. h., nach plötzlicher Unterbrechung der Bestrahlung der Solarzelle, folgt sie einem exponentiell abfallenden Verlauf.

Die **Gesamtlebensdauer der Ladungsträger** in einer Zelle ergibt sich aus den Einflüssen verschiedener Rekombinationsprozesse, welche in der Zelle unabhängig voneinander ablaufen. Es gilt folgende Beziehung:

$$\text{GL 1.1.3-1: } \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{OF}},$$

wobei τ_{rad} , τ_{Auger} , τ_{SRH} und τ_{OF} die einzelnen Beiträge der verschiedenen Rekombinationsmechanismen zur Gesamtlebensdauer τ darstellen. Sie werden im Folgenden etwas näher erläutert.

Es gibt drei verschiedene Typen von Rekombinationsprozessen in der Solarzelle: die strahlende Rekombination, die Auger-Rekombination und die Störstellen-Rekombination (vgl.: **Abb. 1.1-4**).

Bei der **strahlenden Rekombination** fällt ein in das Leitungsband angeregtes Elektron unter Abgabe eines Photons bei gleichzeitiger Anregung eines Phonons in das Valenzband zurück, wobei der Energiebetrag der überbrückten Bandlücke entspricht. Die strahlende Rekombination im Silizium ist ein – quantenmechanisch betrachtet – ungünstiger Vorgang, weil sie unter

Beteiligung von Gitterschwingungsquanten (Phononen) abläuft und daher wenig wahrscheinlich ist. Im Vergleich zur Auger-Rekombination und zur Störstellenrekombination fällt sie kaum ins Gewicht.

Bei der **Auger-Rekombination** wird ein Elektron-Loch-Paar im Halbleiterkristall „vernichtet“, wobei die dabei frei werdende Energie an ein drittes Teilchen weitergereicht wird, bei dem es sich um ein Elektron oder ein Loch handeln kann. Dieses Teilchen kann wiederum durch Absorption weiterer Photonen auf noch höhere Energiezustände angeregt werden, aus denen es schließlich durch mehrfache Abgabe von Phononen allmählich relaxiert. Die Auger-Rekombination ist ein **Drei-Teilchen-Prozess**; ihr Auftreten wird mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration im Halbleiterkristall immer wahrscheinlicher und ist als Verlustquelle daher vor allem in hoch dotierten Bereichen von erheblicher Bedeutung.

Störstellen sind energetische Zustände in der Bandlücke des Halbleiters, welche durch den Einbau von **Fremdatomen** in den Kristall oder durch kristalline Schädigungen, z.B. **Fehlstellen** oder **Versetzungen**, hervorgerufen werden. Solche Störstellen können freie Ladungsträger einfangen oder aussenden und reduzieren damit den Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, indem sie innerhalb der verbotenen Zone des Siliziums energetische Zwischenzustände bei der Anregung von Elektronen ermöglichen. Den größten negativen Einfluss auf die Ladungsträgerlebensdauer haben jene Störstellen, welche sich etwa in der Mitte der Bandlücke befinden, weil ein Übergang von Ladungsträgern in die beiden benachbarten Silizium-Bänder von diesen Zuständen aus ungefähr gleich wahrscheinlich ist. Die **Störstellen-Rekombination** wurde erstmalig von den Physikern Shockley, Read und Hall beschrieben und ist in der Literatur daher auch unter dem Namen **Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH-Rekombination)** geläufig.

Die **Oberflächenrekombination** kann als eine Sonderform der Störstellen-Rekombination aufgefasst werden. Eine Kristalloberfläche stellt einen Bruch im Kontinuum des Kristallaufbaus dar, an dem Atome sitzen, welche über ungesättigte Bindungen verfügen. Diese können von Fremdatomen genutzt werden, um sich an dem Kristall anzulagern. Solche Anlagerungen führen dann aus energetischer Sicht zur Ausbildung von Zwischenbandzuständen, die wie Störstellen oder Verunreinigungen im Inneren des Kristalls wirken können.

Die Störstellen-Rekombination hat einen großen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle. Sie ist ein Indikator für den Kontaminationsgrad einer Zelle und kann beispielsweise sogar indirekt zur Bestimmung der Eisenkontamination herangezogen werden.

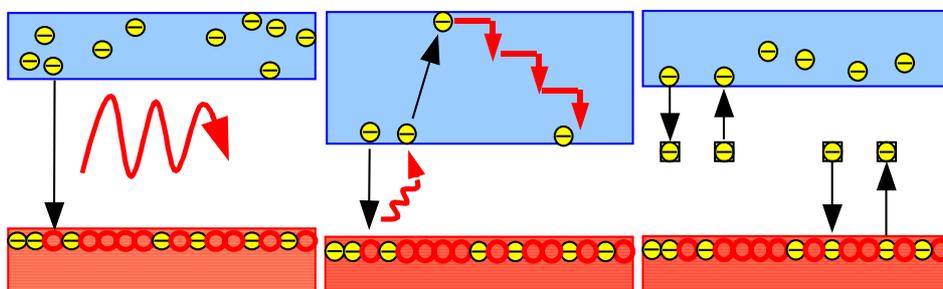


Abb. 1.1-4: Schematische Darstellung der strahlenden (links), der Auger- (mittig) und der Störstellen-Rekombination (rechts) in einem Halbleiter

1.1.3.3 Elektrische Verluste

Elektrische Verluste in der Solarzelle sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, sollen hier aber der Vollständigkeit halber ebenfalls erwähnt werden. Sie haben einen starken Einfluss auf den Füllfaktor der Zelle und werden durch **Serien- und Parallelwiderstände** innerhalb und außerhalb der Zelle verursacht. Sie manifestieren sich beispielsweise in Form von **Kontaktwiderständen** an den **Metall-Halbleiter-Kontakten** oder **Kriechströmen** an den Kanten und den Grenzen der Raumladungszonen.

1.2 Der Solarzellenherstellungsprozess

Selbst der oben geschilderte, relativ schlichte Aufbau einer Standard-Silizium-Solarzelle setzt eine Vielzahl unterschiedlich zeit-, material- und kostenaufwändiger Fertigungsschritte voraus, welche die Solartechnologie zu einer der teuersten Systeme zur Gewinnung elektrischer Energie machen.

Die Gesamtheit aller Teilprozesse bei der Solaranlagenfertigung kann in vier Produktionssektoren gegliedert werden: 1. Silizium-Technologie, 2. Wafer-Technologie, 3. Zellen-Technologie und 4. Modul-Technologie. Folgendes Schaubild stellt eine grobe Übersicht der wichtigsten Teilprozesse dar, welche in den vier verschiedenen Produktionssektoren jeweils inbegriffen sind:

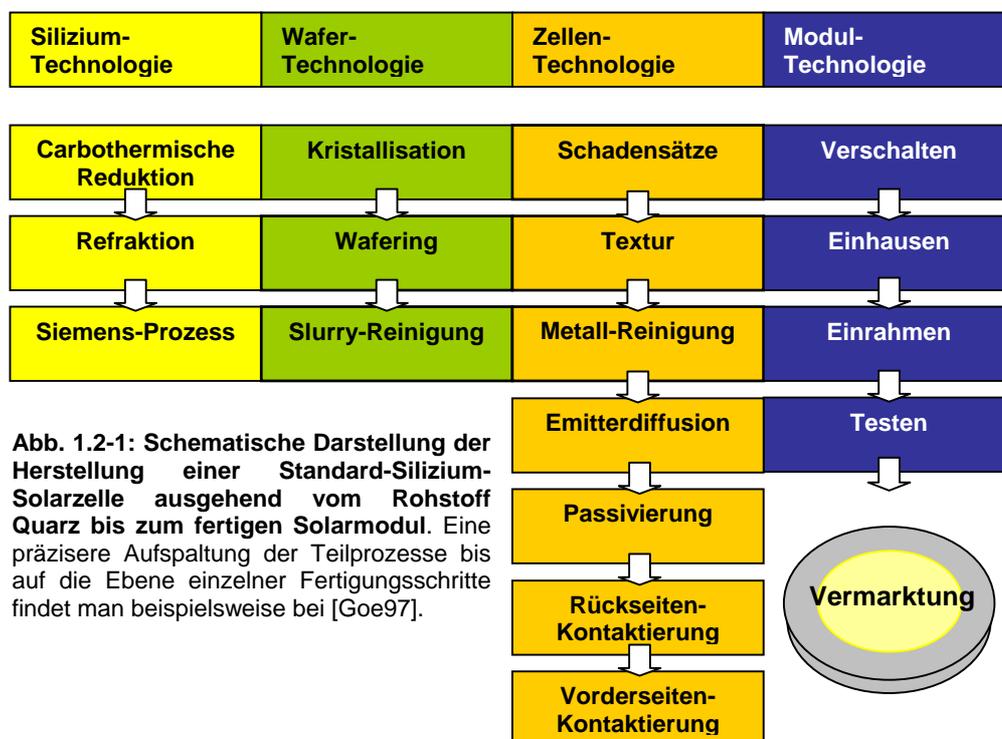


Abb. 1.2-1: Schematische Darstellung der Herstellung einer Standard-Silizium-Solarzelle ausgehend vom Rohstoff Quarz bis zum fertigen Solarmodul. Eine präzisere Aufspaltung der Teilprozesse bis auf die Ebene einzelner Fertigungsschritte findet man beispielsweise bei [Goe97].

Die Zellen-Technologie hat vor allem in der Fertigung **hoch effizienter Solarzellen** in der letzten Zeit erheblich an Komplexität gewonnen. Sie umfasst in der Praxis viele kleinere Teilschritte, z.B. Reinigungen, die hier nicht explizit aufgeführt sind. Die HNF-Reinigung allein beinhaltet bereits vier nasschemische Teilschritte, die später noch erläutert werden. Auch die Zellenkontaktierung an der Vorderseite verläuft beispielsweise in mehreren Schritten, einem Bekeimungs- und einem Galvanisierungsschritt, denen jeweils Reinigungsschritte folgen, um Kontaminationsverschleppungen zu minimieren. Der Grund für die sich ständig weiter ausdifferenzierenden Teilprozesse ist das permanente Streben nach einer Verbesserung des Wirkungsgrades der Solarzellen, welches einen Pfad zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der Solartechnologie darstellt. Ein anderes Konzept zur Erreichung des Ziels einer höheren Wirtschaftlichkeit liegt in der Prozessvereinfachung durch Rationalisierung möglicherweise entbehrlicher Teilschritte in der Fertigung.

Dabei sollen die nach Einführung neuer Technologien produzierten Zellen mindestens den bisherigen Qualitätsanforderungen genügen, d. h., auch den gleichen Wirkungsgrad wie bislang erzielt, aufweisen. Dieser Weg wird vor allem in der Fertigung von **Industriesolarzellen** beschränkt und ebenfalls bei den in dieser Arbeit vorgestellten Konzepten angestrebt.

Im Folgenden soll ein Überblick des Herstellungsprozesses einer Standard-Silizium-Solarzelle gegeben werden. Die Ausführungen beschränken sich dabei auf eine Schilderung wichtiger Aspekte der Wafer- und der Zellentechnologie. Die Siliziumtechnologie und die Modultechnologie, welche kein Bestandteil der in dieser Arbeit thematisierten Teilschritte sind, wurden dabei ausgeklammert.

1.2.1 Wafer-Technologie

1.2.1.1 Kristallisation

Die eigentliche Produktionskette einer Solarzelle beginnt bei der Weiterverarbeitung stark gereinigten Siliziums, das entweder aus der Schmelze mit Hilfe des Czochralski-Verfahrens zu einkristallinen Zylindern gezogen wird oder multikristallin erstarrt. Beim **Tiegelziehen nach Czochralski** wird Silizium in einem Quarztiegel unter Zugabe des Dotierstoffes – bei Silizium, das für die Solarzellenproduktion bestimmt ist, handelt es sich dabei in aller Regel um Bor – geschmolzen. In diese Schmelze wird ein dünner Impfkristall mit einer vorgegebenen Kristallorientierung eingetaucht. Durch langsames Herausziehen des Impfkristalls bei gleichzeitiger Rotation erstarrt an ihm die Schmelze zu einem Einkristall. Auf diese Weise werden kommerziell Einkristalle bis zu 300 mm Durchmesser produziert.

Eine Alternative zum Czochralski-Verfahren, welches vor allem für Silizium zur Chip-Herstellung eingesetzt wird, stellt das **Zonenziehen** dar. Dieses ist jedoch bei der Solarzellenproduktion weniger verbreitet, weil es kaum Vorteile im Wirkungsgrad der Solarzelle gegenüber den Systemen mit sich bringt, die auf Cz-Material basieren. Durch Zonenziehen können großtechnisch Einkristalle bis zu 150 mm Durchmesser hergestellt werden.

1.2.1.2 Konfektionieren und Wafering

Die beim Kristallziehen erhaltenen Zylinder oder bei der Kristallisation gebildeten, großen Siliziumblöcke werden mit Hilfe von **Bandsägen** in Säulen mit quadratischer Grundfläche und definierter Länge, so genannten **Ingots** zerkleinert. Aus diesen werden schließlich mit Hilfe von **Multidrahtsägen** 200 bis 300 μm dicke Siliziumscheiben (**Wafer**) hergestellt, welche das Rohmaterial für die später daraus produzierten monokristallinen Silizium-Solarzellen darstellen. Zur Beseitigung der durch die Sägeprozesse (Bandsägen und Multidrahtsägen) eingebrachten Schädigungen sowie die dabei verursachten Verunreinigungen an den Oberflächen und Kanten werden die Wafer einer **wässrigen Vorreinigung** und einer anschließenden **Schadensätze** unterzogen. Die wässrige Vorreinigung erfolgt wahlweise in einer **Inline-Reinigungsanlage**, in der die Wafer fließbandartig über ein Rollenfeld befördert werden, wobei sie in einzelnen, nicht streng voneinander abgetrennten Bereichen der Reinigungsstrecke unterschiedliche chemische Bäder durchlaufen.

Bei der so genannten **Batch-Reinigung** durchwandern die Wafer hingegen in definierten Portionen einzelne Chemikalienbecken unterschiedlicher Medienkomposition. Als Reinigungsmedien dienen in aller Regel wässrige Systeme mit tensidischen Zusätzen.

1.2.2 Zellen-Technologie

1.2.2.1 Wafer-Textur

Nach dem Wafering mit Hilfe der Multidrahtsäge verfügen die Wafer beidseitig über eine stark geschädigte Substratoberfläche, die häufig in einem nasschemischen Ätzschritt entfernt wird. Auf die Nachreinigung und die Schadensätze folgt in der Produktionskette einer Silizium-Solarzelle das Versehen der Wafer mit einer **Oberflächentextur**. Sie kann als erster Schritt der Zellen-Technologie aufgefasst werden und wird in der Regel durch eine chemische Behandlung der Wafer mit verschiedenen Ätzmedien hergestellt. Auch mechanische Texturierungsverfahren sind bereits erprobt worden [Wil94], diese sind jedoch im industriellen Maßstab noch nicht die Regel. Für monokristalline Silizium-Wafer dienen als Texturmittel wässrige *KOH*- oder *NaOH*-Lösungen mit Isopropylalkohol-Zusätzen (kurz: IPA) als Texturmittel, welche für die Ausbildung einer Textur aus zufällig über die gesamte Wafer-Oberfläche verteilten Pyramiden ausschlaggebend sind. Eine lösemittelfreie Alternative hierzu bietet die Texturierung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat.

Die Oberflächentextur wird in dieser Arbeit in einem eigenen Kapitel behandelt, in dem auch auf die theoretischen Grundlagen des Texturvorgangs näher eingegangen wird.

1.2.2.2 Wafer-Reinigung

Zwischen Wafer-Textur und Emitterdiffusion – dem ersten Hochtemperatur-Prozessschritt, dem eine Solarzelle unterzogen wird – erfolgt eine Wafer-Reinigung. Sie dient dazu, möglichst viele Verunreinigungen zu entfernen, allen voran metallische Oberflächenkontaminationen, da diese sonst während der Aufheizphase mit hoher Geschwindigkeit in den Wafer eindiffundieren und dort schädliche Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle entfalten. Metallische Verunreinigungen werden in großem Umfang durch den Drahtsägeprozess auf der Wafer-Oberfläche deponiert und können nur in unzureichendem Maße vom Texturbad entfernt werden. Auch organische Kontaminationen, z.B. in Form von Filmen, wirken störend auf die weitere Prozessierung der Solarzelle, weil sie als Masken wirken können und dadurch den Zugang verschiedener Medien, z.B. der Dotierstoffquellen, auf die Silizium-Oberfläche blockieren.

Trotz der herausragenden Bedeutung der Kontaminationsarmut der Substratoberfläche für die Güte der Wafer wird in der Solartechnologie, insbesondere bei der Fertigung von Industriesolarzellen, auf eine umfassende Reinigungssequenz nach dem Muster der **RCA-Reinigung** verzichtet. Hier ist so genannte **HNF-Reinigung** seit Jahren technischer Standard. Sie umfasst vier Reinigungseinzelschritte, bei denen abwechselnd Ätzbäder bestehend aus heißer konzentrierter Salpetersäure und verdünnter Flußsäure zum Einsatz kommen, auf welche jeweils ein Spülschritt mit hoch reinem Wasser folgt. Die HNF-Reinigung wird innerhalb der Prozesskette bei der Zellen-Fertigung mehrfach wiederholt.

Wie bei allen Teilschritten der Solarzellenproduktion so sind auch bei der Wafer-Reinigung in der letzten Zeit neue Ansätze zur Rationalisierung des Prozesses im Sinne einer Prozesszeitverkürzung und einer Reduktion im Chemikalienverbrauch auszumachen. Auch hier werden von verschiedenen Herstellern voneinander abweichende Konzepte verfolgt, die hier nicht alle explizit dargestellt werden können. Eine bedeutende Tendenz ist jedoch beispielsweise die Substitution der Salpetersäure durch „sauberere“ Oxidationsmittel, wie etwa Wasserstoffperoxid oder Ozon, die keine begrenzt löslichen ionischen Rückstände auf der Substrat-Oberfläche hinterlassen und sich rückstandslos zersetzen. Die genauen Rezepturen dieser Reinigungsbäder ebenso wie die Abfolge der Reinigungssequenzen sind in der Regel ein von den Herstellern streng gehütetes Geheimnis.

Auch der Wafer-Reinigung ist in dieser Arbeit ein eigenes Kapitel gewidmet, in dem unter anderem die Wirkungsweise der Bäder explizit dargestellt wird und neue eigene Ansätze vorgestellt werden.

1.2.2.3 Emitter-Diffusion

Der ganzflächig auf die Wafer-Oberfläche aufgebrachte **Emitter** besitzt eine Dicke von ca. 600-1200 *nm*. Seine Bildung erfolgt bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C, wobei in der Praxis verschiedene Techniken für dessen Bildung angewandt werden.

Bei der **Gasphasendotierung** werden die Silizium-Wafer phosphorhaltigen Gasen, z. B. Monophosphan (PH_3) oder gasförmigem Phosphorylchlorid $POCl_3$ ausgesetzt, wobei sich diese Gase an der heißen Silizium-Oberfläche zersetzen und der entstehende Phosphor in den Silizium-Kristall eindiffundiert. Die Diffusion geschieht umso schneller und reicht umso tiefer, je höher die Umgebungstemperatur ist. Allerdings fördern hohe Temperaturen gleichzeitig auch die Wanderung kristalliner Schädigungen von der Oberfläche des Wafers in das Innere des Silizium-Kristalls, weshalb die Höhe der Prozesstemperatur auf ein geeignetes Mittelmaß beschränkt wird. Neben der Gasphasendotierung gibt es noch andere Dotierformen, die industriell bereits genutzt werden, so z. B. die **Spray-on-** und **Spin-on-Techniken**, bei denen entweder eine phosphorhaltige Flüssigkeit auf die Wafer-Oberfläche aufgesprayt oder phosphorhaltige Pasten mit Hilfe des Siebdruckverfahrens aufgedruckt werden. Bei einem klassischen Spray-on-Verfahren wird der Silizium-Wafer vor Eintritt in den Ofen mit einer dünnen Schicht einer verdünnten Phosphorsäure-Lösung (ca. 3 Gew.-%) oder Phosphorylchlorid ($POCl_3$) bedeckt, die dann nach dem Verdampfen des Wassers auf der *Si*-Oberfläche verglast. Dabei wird effektiv eine nur wenige Monolagen dicke Phosphor-Glasschicht abgeschieden, aus der bei weiterem Heizen der Wafer Phosphor in das Silizium eindiffundiert.

Der in den Siliziumkristall eindiffundierte Phosphor überkompensiert die Bor-Grunddotierung in einem schmalen Streifen an der Wafer-Oberfläche, wodurch sich der Emitter bzw. der p/n-Übergang ausbilden können. Die Reste des Phosphor-Glases müssen nach dem Hochtemperaturschritt mit einem geeigneten Ätzmedium, in der Regel Flusssäure-Lösung, vor der weiteren Verarbeitung der Wafer abgetragen werden.

1.2.2.4 Kantenisolation

Die beidseitige Phosphor-Dotierung, die insbesondere bei der Gasphasendotierung auftritt, wo das Dotiergas besonders mobil ist und dadurch auch die Rückseite des Wafers leicht erreichen kann, stellt ein zentrales Problem bei der Emitterdiffusion dar. Allerdings „kriechen“ auch bei der Dotierung mit phosphorhaltiger Lösung oder Paste systematisch Teile des Benetzungsstoffes auf die Rückseite des Wafers, wo sie verglasen und eine entsprechende Dotierung hervorrufen. Um einen Kurzschluss zwischen Vorder- und Rückseite zu vermeiden, müssen die Emitterbereiche der beiden Seiten voneinander isoliert werden, was mit einer Durchtrennung der Emitterschicht an den Wafer-Kanten, der so genannten **Kanten-Isolation** bewerkstelligt wird. Diese kann entweder im Rahmen eines Plasmaätzschrittes durchgeführt werden oder mit Hilfe eines Laserstrahls erfolgen.

1.2.2.5 Passivierung

Eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad einer Solarzelle zu erhöhen, besteht in der Reduktion der Reflexion des eingestrahnten Sonnenlichts an der Wafer-Oberfläche. Die nach der Schadensätze optional aufgetragene Oberflächentextur ist nur eine von mehreren geeigneten Maßnahmen, um dies zu bewerkstelligen. Eine weitere ist die Bedeckung der Vorderseite mit einer **Antireflex-Schicht**, die im Gegensatz zur Textur systematisch auf jeder industriell hergestellten Solarzelle vorhanden ist. Die Antireflex-Schicht kann wahlweise aus Siliziumnitrid (SiN_x), Siliziumdioxid (SiO_2), Siliziumcarbid (SiC) oder Titandioxid (TiO_2) [Tak90] mit und ohne Zusätze von Zinndioxid (SnO_2) [Tak90] bestehen, wobei Siliziumoxid neben Siliziumnitrid gegenwärtig den gängigsten Passivierungsstoff darstellt. Es wird in einer **Plasma-Sputter- oder PECVD-Anlage** (plasma enhanced chemical vapor deposition) auf die Emitter-Schicht aufgetragen. Stickstoffquellen sind dabei Stickstoff- und Ammoniak-Gas; Sauerstoffquelle ist feuchte Luft. Die Antireflex-Schicht fungiert gleichzeitig als **Passivierungsschicht**, indem sie die Rekombination von Ladungsträgern an der Silizium-Oberfläche verhindert. Beim Siliziumdioxid erfolgt dies durch eine Absättigung der an der Oberfläche des Siliziums freien Valenzen an den Si-Atomen, beim Siliziumnitrid hingegen findet eine **Feldeffektpassivierung** statt: Bereits beim Herstellungsprozess wird die Siliziumnitridschicht durch aus dem Ammoniak stammenden Wasserstoff angereichert, der in Form von Protonen im Nitrid eingelagert ist. Die Protonen erzeugen durch ihre Ladungen ein elektrisches Feld, das durch Abstoßung der gleich geladenen Löcher das Vordringen von Elektron-Loch-Paaren in die Passivierungsschicht verhindert, so dass diese von der Oberfläche ferngehalten werden, wo sie rekombinieren könnten.

1.2.2.6 Kontaktierung

Nach der Oberflächenpassivierung hat die Solarzelle ihre volle Funktionsfähigkeit erreicht. Es fehlen jetzt noch Möglichkeiten, die sich am p/n-Übergang bei Belichtung aufbauende Spannung abzugreifen. Die Zelle muss jetzt noch mit Kontakten versehen werden. Auf der Vorderseite werden zunächst sehr dünne Finger einer metallhaltigen Paste, vorwiegend auf der Basis von Silber oder Zinn aufgetragen, während die Rückseite ganzflächig mit Aluminium bedeckt wird, sei es durch **Aufdampfen** oder mit Hilfe von **Siebdruckverfahren** [Rie88].

In einem Hochtemperaturschritt bei ca. 800°C sintert das Metall aus der aufgetragenen Paste durch die Antireflex-Schicht hindurch und bildet mit dem darunter liegenden Emitter einen Kontakt aus. Gleichzeitig diffundiert ein bedeutender Teil des auf der Rückseite aufgetragenen Aluminiums in den Silizium-Bulk hinein und bildet dort einen hoch dotierten positiv-leitenden Bereich (p^+) aus. Dieser wird als **BSF (back surface field)** bezeichnet, das ähnlich der Antireflex-Schicht an der Solarzellenvorderseite die Rekombinationsverluste auf der Rückseite reduziert.

1.2.2.7 Gettern

Die rückseitige Aluminiumschicht besitzt neben der Basiskontaktierung noch eine weitere Aufgabe. Sie dient auch zum **Gettern** der Solarzelle [Nij94]. Dabei handelt es sich um einen zusätzlichen, optionalen Reinigungsschritt, dem die Solarzelle unterworfen wird, um ihren Wirkungsgrad zu steigern. Beim Gettern werden die nach wie vor im Silizium-Kristall vorhandenen Metallverunreinigungen teilweise neutralisiert, indem sie entweder lokal gebunden oder durch Diffusion an die Oberfläche getrieben und von dort entfernt werden. Der erste Ansatz wird beim intrinsischen Gettern verfolgt, bei dem die Metallverunreinigungen im Siliziummaterial an Sauerstoffeinschlüssen aus dem Fertigungsprozess als Oxide gebunden werden. Häufiger in der Anwendung ist jedoch das **extrinsische Gettern**. Aluminium und Silizium bilden bei 577°C ein eutektisches Gemisch, dessen Schmelzpunkt viel tiefer liegt als jener der beiden Elemente. Beim Erhitzen des Wafers über diesen Temperaturpunkt hinaus wandern die Metallverunreinigungen des Siliziums in die Legierungsschmelze der Grenzschicht zwischen Silizium und Aluminium, wo sie eine viel größere Löslichkeit besitzen als im Silizium-Kristall. Dort wirken sie sich nicht mehr schädlich auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger aus. Die Solarzelle hat jetzt ihre Form erreicht, in der sie zu Solarmodulen verlötet werden kann.

1.3 Fazit des Kapitels

§ 1-1:

Die Herstellung monokristallinen Reinsiliziums ist extrem energieintensiv. Dabei gehen mehr als 50 % des hergestellten Reinsiliziums allein beim Wafering verloren. Gerade in diesem Punkt erweist sich der bisherige Prozess als höchst ineffizient. Ein erhebliches Potenzial zur Kostenreduktion liegt daher bei der Einsparung des teuren Rohstoffes.

§ 1-2:

Die Produktion einer Standard-Industrie-Solarzelle ist ein sehr aufwändiger Prozess, der eine Vielzahl von Teilschritten umfasst. Ein weiteres Potenzial zur Kostenreduktion bei der Solarzellenherstellung liegt daher in der Straffung des Herstellungsverfahrens durch die Rationalisierung von Teilschritten.

§ 1-3:

Eine der bedeutendsten Größen zur Beschreibung der Qualität einer Solarzelle ist deren Wirkungsgrad. Dieser wird durch eine Vielzahl möglicher Verlustfaktoren beeinflusst, welche unterschiedlicher Natur sein können. Optische Verluste basieren auf der Reflexion des eingestrahnten Lichts an der Zellenoberfläche; elektrische Verluste sind beispielsweise die Folge von Kontaktwiderständen an Metall-Halbleiter-Kontakten; Rekombinationsverluste werden durch Störstellen im Siliziumkristall oder an dessen Oberfläche verursacht.

§ 1-4:

Die Reflexion einer Solarzelle kann neben der Abscheidung einer Antireflexschicht auch durch geeignete Oberflächenstrukturierungen bewerkstelligt werden, die man als Oberflächenstrukturierung bezeichnet.

§ 1-5:

Rekombinationsverluste werden durch die Reduzierung der Rekombinationszentren in der Zelle gemindert. Solche Zentren sind Störstellen im Kristall, die durch verschiedene, in den Kristall eingelagerte Kontaminationen oder Kristalldefekte, welche dem Herstellungsprozess entstammen, hervorgerufen werden.

§ 1-6:

Kristallschädigungen an der Oberfläche haben ihren Ursprung vor allem in der mechanischen Belastung des Siliziumkristalls etwa beim Wafering-Prozess. Eine effektive Reduktion dieser Schädigungen an der Wafer-Oberfläche könnte durch einen neuen Wafering-Prozess bewerkstelligt werden, der die Schichtdicke des geschädigten Materials an der Oberfläche der Wafer deutlich reduziert.

§ 1-7:

Der Verzicht auf metallischen Kontakt mit der Oberfläche, wie er etwa durch den Schleifdraht bei der Wafer-Fertigung mittels Drahtsäge bislang unvermeidbar ist, könnte auch zur Reduktion der metallischen Kontamination des Substrats erheblich beitragen.

§ 1-8:

Sowohl Verunreinigungen wie auch Kristalldefekte wandern bei Hochtemperatur-behandlungen der Wafer in deren Inneres, wo sie ihr schädigendes Potenzial am effektivsten entfalten. Aus diesem Grund müssen Kontaminationen vor den Hochtemperaturschritten von der Oberfläche entfernt werden. Eine wirkungsvollere Alternative ist jedoch ihre Vermeidung bereits während des Prozesses.

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht die Suche nach einer neuen Methode zur Fertigung von Silizium-Solarzellen-Wafern auf der Basis laser-chemischer Verfahren. Die Motivation für ein solches Wafering-Konzept liegt in der Feststellung der zahlreichen Nachteile des herkömmlichen Prozesses, besonders im Hinblick auf den dabei auftretenden Verbrauch hoch reinen Siliziums.

Angesichts der rapide fortschreitenden Entwicklung immer leistungsfähigerer und effizienterer Lasersysteme erscheint die Annahme realistisch, dass innerhalb des nächsten Jahrzehnts ein Wafering-Verfahren etabliert werden kann, bei dem das Silizium vorwiegend auf thermischem Wege mittels eines Laserstrahls und chemischer Unterstützung mittels eines geeigneten Ätzmediums statt bisher mechanisch durch die abrasive Wirkung eines Schleifmittels abgetragen wird. Mit einem solchen System wäre zum einen der Materialverlust während des Schneidvorgangs massiv reduzierbar; zum anderen brächte das Verfahren durch seine Material schonende, saubere Form der Bearbeitung noch zahlreiche weitere Vorteile mit sich, die es dem Vieldrahtsägen voraus hätte, etwa der geringe Umfang der eingetragenen Metallkontamination oder die deutlich reduzierte Oberflächenschädigung der geschnittenen Wafer im Vergleich zu mechanisch bearbeiteten Substraten.

Mit dem LMJ-Verfahren ist darüber hinaus eine Methode in Erscheinung getreten, mit der sich ein Laserstrahl über relativ große Strecken ohne unverhältnismäßig hohen technischen Mehraufwand fokussieren lässt. Dies ist eine wichtige Grundvoraussetzung für das Schneiden tiefer Kerben, wie es im Rahmen eines Wafering-Verfahrens erforderlich ist. Eine weitere Stärke des LMJ-Konzeptes ist seine potenzielle Ausbaubarkeit zu einem Verfahren, bei dem statt reinem Wasser als flüssiger Lichtleiter für den Laserstrahl ätzende Medien eingesetzt werden können, die den rein thermischen Abtrag des Laserstrahls chemisch unterstützen. Dieser Aspekt könnte sich nicht nur positiv auf die maximal erzielbaren Abtragsraten mit Hilfe dieses Verfahrens auswirken; er würde potenziell auch die Option eröffnen, das während des Wafering-Prozesses abgetragene Silizium chemisch in eine Form zu überführen, in der es später wieder der Reinsiliziumherstellung zugeführt werden kann. Auf diese Weise wäre ein fast 100-prozentiges Recycling des energieintensiv hergestellten und entsprechend teuren Rohstoffes für Solarzellen denkbar.

Das Kapitel beginnt mit einer kurzen Beschreibung des etablierten Wafering-Verfahrens, der eine Vorstellung des LMJ-Verfahrens und des LCP-Verfahrens, der chemischen Ausbaustufe des LMJ-Prozesses, die als Basis für die Entwicklung eines alternativen Wafering-Konzeptes dient, folgt.

Anschließend werden die bei LCP ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse an der Substratoberfläche diskutiert, wobei ein besonderes Augenmerk auf die chemischen Systeme gelegt wird, welche potenziell für LCP herangezogen werden können.

Kernstück von LCP ist der laminare Flüssigkeitsstrahl, welcher sowohl als flüssiger Lichtleiter als auch als Ätzmedientransportmittel dient. Bricht seine kompakte Strahllänge auf oder sind in ihm die Intensitätsverluste für das Laserlicht zu hoch, so verliert er seine Wirkung.

Bei der Wahl des Strahlmediums und des genutzten Laserlichts müssen daher stets die möglichen physikalischen und chemischen Vorgänge im Flüssigkeitsstrahl berücksichtigt

werden, welche sich etwa bei der Wechselwirkung des Strahlmediums mit dem Laserlicht oder den gegebenen Prozessbedingungen, wie der starken Druckrelaxation am Düsenausgang, den hohen Fließgeschwindigkeiten etc. ergeben. Sie können ein Ausschlusskriterium für die Verwendung bestimmter System- und Mediumsparameter sein. Aus diesem Grund ist den Vorgängen im Flüssigkeitsstrahl ein eigenes Unterkapitel gewidmet, in dem diese Problematik erörtert wird.

Den theoretischen Ausführungen folgt ein experimenteller Teil, in dem die bisher erzielten Ergebnisse auf dem Gebiet des Tiefschneidens von Siliziumsubstraten mit Hilfe des LMJ- und LCP-Verfahrens dargestellt und diskutiert werden.

Den Abschluss des Kapitels bildet eine Zusammenfassung der bisherigen theoretischen Erkenntnisse und experimentellen Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weitere geplante Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet.

2.1 Stand der Technik beim Wafering – Die Multidrahtsäge

Das Multidrahtsägen (**Multi-Wire-Slurry-Sawing**, kurz: **MWSS**) ist jenes Verfahren, das sich bisher als erfolgreichste Methode zur großtechnischen Herstellung von Solarzellen-Wafern etabliert hat [Gre01]. Das Sägen der Wafer aus einem Siliziumblock mit Hilfe von MWSS ist ein rein mechanischer Prozess. Kernstück des Verfahrens ist ein Drahtfeld, bestehend aus vielen hundert parallel zueinander verlaufenden Drähten, welche beim gegenwärtigen Stand der Technik in einem Abstand von maximal $300 \mu\text{m}$ angeordnet sind. Dieses Drahtfeld wird während des Schneidprozesses von einer senkrecht darüber liegenden Düsenleiste mit einem Schleifmittel besprüht. Dieses besteht aus einer hoch viskosen Flüssigkeit, vorzugsweise Polyethylenglykol (PEG), in welcher der eigentliche Schleifstoff – eine Substanz sehr hoher Härte – feinkörnig suspendiert ist. Gegenwärtig wird hierfür Siliziumcarbid eingesetzt; andere Schleifmittel, wie etwa Industriediamanten befinden sich noch in der Testphase.

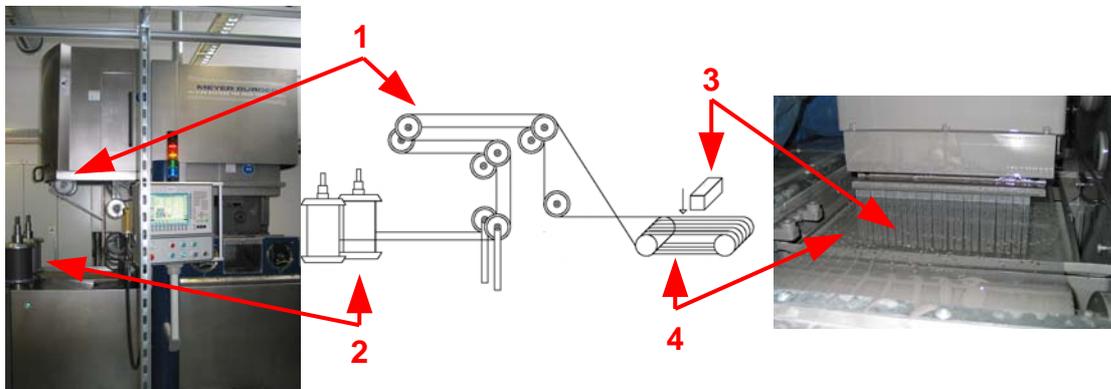


Abb. 2.1-1:
Multidrahtsäge (MWSS)
 Typ DS 265 der Firma
 Meyer& Burger (CH)

**Abb. 2.1-2: Schematische Darstellung
 der Schneiddraht-Führung in einer
 Multidrahtsäge [Schu05];**
 1. Drahtführungsrollen zum Aufbau der
 Draht-Spannung, 2. Vorratsrollen für
 Sägedraht, 3. Ingot, 4. Drahtfeld

Abb. 2.1-3:
**Drahtfeld mit
 geschnittenem Ingot**

Der Schnitt wird dadurch vorangetrieben, dass der Siliziumblock auf das Drahtfeld gedrückt wird und der Draht durch seinen kontinuierlichen Vorschub das Schleifmittel in den Block hineinzwingt. Umlenkrollen halten dabei eine konstant hohe Spannung auf dem Draht aufrecht. Der Stahldraht wird während des Sägeprozesses verschlissen und die Messing-Legierung an der Oberfläche des Stahldrahtes nahezu vollständig abgetragen. Dabei werden die Komponenten des Schleif-drahtes auf der Siliziumoberfläche deponiert und sorgen dort für eine erhebliche metallische Kontamination.

Drahtkomponenten	Massenanteil im Draht [%]
<i>Fe</i>	97 – 98
<i>C</i>	0,85
<i>Mn</i>	0,3 – 0,6
<i>Si</i>	0,3
<i>Al</i>	0,05
<i>P</i>	0,05
<i>Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Sn,</i> andere Metalle	< 0,03 je Metall

Tab. 2.1-1: Prozentualer Anteil der wichtigsten elementaren Bestandteile des Schneiddrahtes

Das mechanische Einwirken des Schleifmittels auf die Siliziumoberfläche ruft dort starke kristalline Schädigungen hervor (vgl.: **Abb. 2.1-4**), die beidseitig des Wafers eine Eindringtiefe von gegenwärtig maximal $20\ \mu\text{m}$ aufweisen. Neben den metallischen Verunreinigungen, welche durch den Draht verursacht wurden, verfügt die Oberfläche auch über einen organischen Film, bestehend aus PEG und Mikropartikeln. Die starke partikuläre Kontamination wird durch das Schleifmittel und den Abrieb während des Schneidprozesses hervorgerufen und besteht aus Siliziumstaub mit Korngrößen im Mikrometer-Bereich (vgl.: **Abb. 2.1-5**).

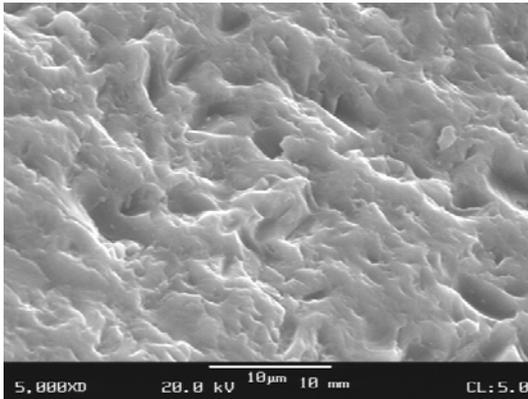


Abb. 2.1-4: Sägeschaden auf einer draht-gesägten, monokristallinen Silizium-Oberfläche

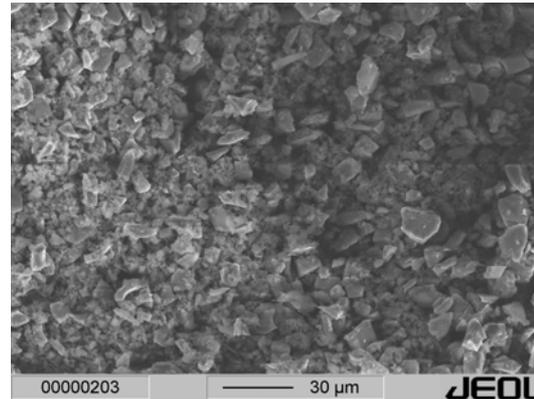


Abb. 2.1-5: Partikel-Kontamination auf einer drahtgesägten, monokristallinen Silizium-Oberfläche

In Tabelle **2.1-2** sind einige typische Prozess-parameter für einen Wafering-Prozess mit Hilfe der MWSS dargestellt. Wie daraus klar hervorgeht, ist der Verlust („Kerf Loss“) hoch reines Siliziums bei diesem Schneidverfahren enorm hoch. Betrachtet man die finale Wafer-Dicke nach dem Abätzen der beidseitigen geschädigten Oberflächenschicht, so beträgt er über 50 %. Dies stellt einen erheblichen Kostenfaktor dar, der noch weitaus deutlicher wird, wenn man den enormen Energieaufwand berücksichtigt, der zur Herstellung hoch-reinen Siliziums aufgebracht werden muss.

Bestandteile Slurry	PEG + SiC
Wafer-Dicke	$200\ \mu\text{m} \dagger$
Drahtdicke	$160\ \mu\text{m} \dagger$
Kerf loss	$196\ \mu\text{m} \dagger$
Schädigung / Seite	$14\ \mu\text{m} \dagger$
Pitch	ca. $400\ \mu\text{m} \dagger$
Finale Wafer-Dicke	$173\ \mu\text{m} \dagger$
Gesamtverlust an Si	$224\ \mu\text{m} \dagger$
Abtragsrate	$500\ \mu\text{m}/\text{min} \ddagger$
Schnittzeit (125 mm)	$4,5\ \text{h} \ddagger$

Der Kerf Loss (vgl.: **Abb. 2.1-6**) bleibt bei gleicher Drahtdicke nahezu konstant, auch wenn dünnere Wafer als $200\ \mu\text{m}$ produziert werden, wie von [Mül03] gezeigt wurde.

Tab. 2.1-2: Schnittparameter eines typischen Wafering-Prozesses mit der MWSS [\dagger A. Mül03,; \ddagger Kra07b].

Die starke Oberflächenschädigung sowie die verschiedenen Kontaminationen sind sicherlich ein schwerwiegender Nachteil des Wafering-Verfahrens basierend auf MWSS. Diese Technik besitzt jedoch nicht nur Nachteile. Mit ihr lassen sich – je nach Modell der Anlage – einige tausend Wafer gleichzeitig prozessieren, wobei bei Wafers der Kantenlänge $125\ \text{mm}$ und einer durchschnittlichen Schnittgeschwindigkeit von ca. $500\ \mu\text{m}/\text{min}$ die Schnittzeit ca. 4,5 bis 5 Stunden beträgt. An dieser Zahl muss sich jedes alternative Wafering-Verfahren messen lassen, das zur Multidrahtsäge in Konkurrenz tritt. Hinzu kommt noch die Tatsache, dass MWSS auf den Einsatz gefährlicher Chemikaliensysteme vollkommen verzichtet und die beim Schneiden anfallenden Abfälle keine schwierigen Entsorgungsschritte erfordern. Somit kann

MWSS als eine durchaus umweltfreundliche Technologie betrachtet werden, wenn man vom enormen Verbrauch hoch reinen Siliziums absieht, das, wie bereits angedeutet, auf sehr energieintensive Art und Weise hergestellt wird.

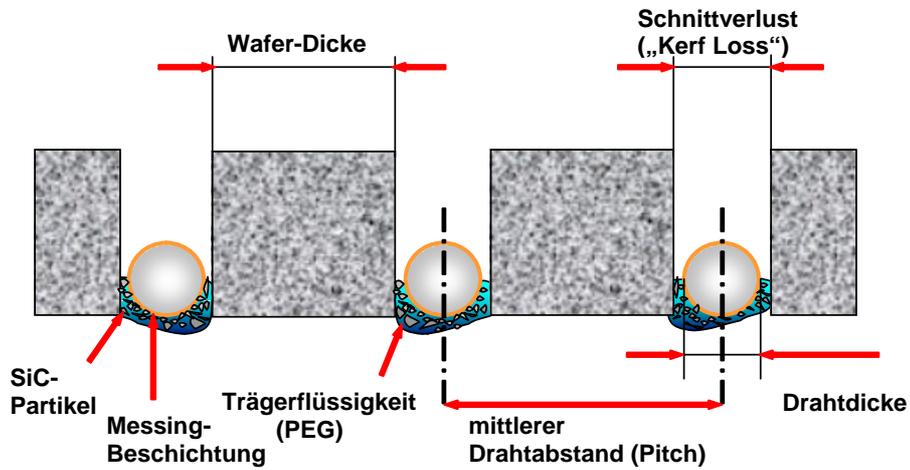


Abb. 2.1-6: Schematische Darstellung des mittleren Drahtabstandes („Pitch“) und des Schnittverlusts („Kerf Loss“) bei einem Schnitt mit der MWSS

2.2 Apparative und konzeptionelle Systeme zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses

2.2.1 Laser Micro Jet™ (LMJ) als Grundlage für ein neues Wafering-Verfahrens

Der im Rahmen dieser Arbeit neu angeregte Wafering-Prozess bedient sich einer Weiterentwicklung des **Laser-Mikro-Jet-Verfahrens® (LMJ®)**, das von der Firma Synova S. A. patentiert wurde [Ric94, Ric95, Ric99]. Bezüglich des Schneidvorgangs steht der neue Prozess dabei in deutlichem Kontrast zum herkömmlichen Wafering-Verfahren, das auf einem rein mechanischen Abtrag des Siliziums basiert, während im Mittelpunkt des neuen Prozesses hingegen der thermische Abtrag des Siliziums gekoppelt mit einem chemischen Angriff auf das Substrat steht. Gleichzeitig grenzt sich das Verfahren in einigen zentralen Aspekten gegen zahlreiche andere Laserstrukturierungsverfahren ab, bei denen so genannte „trockene“ Laser eingesetzt werden.

Die wichtigste Komponente der LMJ-Anlage in ihrer prototypischen Ausführung (Modell LCS 300) ist die **Coupling Unit** (vgl.: **Abb. 2.2-1**), welche aus einer Druckkammer, einer Düse und einem Fenster besteht, durch welches ein Laserstrahl in die Düsenöffnung eingekoppelt werden kann. Diese ist vom Anlagenhersteller in zwei verschiedenen Material-Ausführungen erhältlich, entweder aus Messing mit einem Saphir-Kern oder aus Edelstahl mit einem Diamant-Kern.

Aufgrund seiner Trägheit reißt der Flüssigkeitsstrahl beim Durchströmen der Düse an deren scharfer Kante ab, wodurch eine Einschnürung entsteht, die eine Berührung der Düsenwände durch die Flüssigkeit unterbindet. Auf diese Weise können die längsten kompakten Strahlängen erzeugt werden.

Die Fokussierung des Lasers erfolgt durch einen **optischen Kopf**, an dessen Unterseite die Coupling Unit angebracht ist. Das zu bearbeitende Substrat selbst wird mittels Ansaugung auf einem **Chuck** fixiert, der seinerseits auf einem horizontal verfahrbaren **x-y-Tisch** angebracht ist.

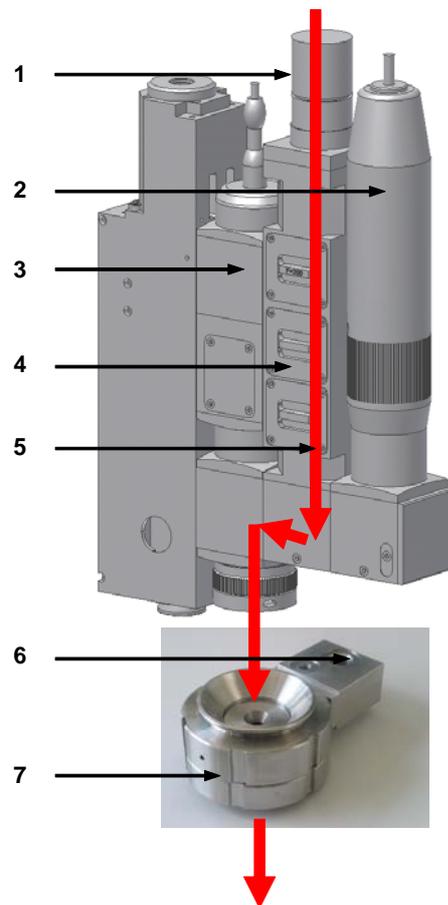


Abb. 2.2-1: Optischer Kopf und Coupling Unit der LMJ-Anlage: 1. Aufnahme Lichtwellenleiter, 2. CCD-Kamera 3. motorisierte Spiegelverstellung 4. Fokussieroptiken, 5. Strahlweg, 6. Anschluss Hochdruckschlauch, 7. Coupling Unit.

Als Laserlichtquellen dienen **Nd:YAG-Laser** der Wellenlängen **1064 nm** und **532 nm** je nach Anforderung und Einsatzgebiet des Systems, dessen Strahl über einen Lichtwellenleiter zum optischen Kopf geführt wird. Die dabei verwendeten optischen Elemente sind für jeden Wellenlängenbereich spezifisch, aufgrund der variablen Transparenz des Linienmaterials für die einzelnen Wellenlängen. Aus diesem Grund ist eine parallele Doppeleinkopplung zweier unterschiedlicher Laserlichtwellenlängen mit ein und derselben Optik technisch sehr anspruchsvoll und bisher noch nicht möglich.

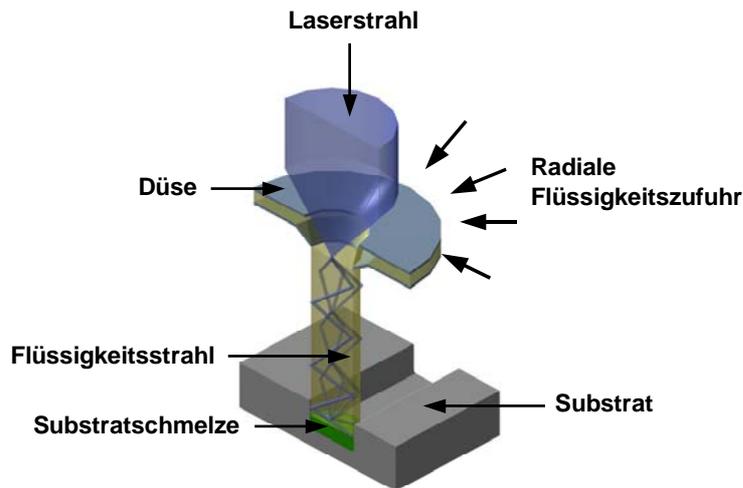


Abb.: 2.2-2 Schematische Darstellung des LMJ-Prinzips

Die Beförderung der Flüssigkeit aus einem Vorratstank erfolgt über eine chemikalienresistente **Zwei-Kolben-LC-/ MPLC-/ HPLC-Pumpe, Typ: HD 2-200/ 55051** der Firma **BESTA**, die über einen Hochdruckschlauch direkt an die Coupling Unit angeschlossen ist.

Die Parameterbereiche für die Subsysteme der im Rahmen dieser Arbeit genutzten LMJ-Anlage sind in den folgenden beiden Tabellen angegeben.

Tab. 2.2-1: Laserparameter		
Hersteller	Spectron ®	Lee ®
Typ	Nd: YAG	Nd: YAG
Betriebsmodi	cw oder gepulst	gepulst
Wellenlänge [nm]	1064	532
Mittlere Leistung [W]	80	2 x 90
Pulsfrequenz [kHz]	13 – 35	10 – 100
Pulsdauer [ns]	600 – 1800	200 – 1200

Tab. 2.2-2: Flüssigkeitsstrahlparameter	
Strahldurchmesser	33 – 125 μm
Flüssigkeitsdruck	50 – 400 bar
Fließgeschwindigkeit	100 – 280 m/s
Volumenstrom	max. 150 ml/min
Fahrgeschwindigkeit relativ zum Substrat	max. 250 mm/s

Der laminare Flüssigkeitsstrahl dient als flüssiger Lichtleiter für das Laserlicht (vgl.: **Abb. 2.2-2**), wobei dieses so lange fokussiert bleibt, wie der Flüssigkeitsstrahl seine kompakte Strahlform beibehält. Das Laserlicht wird durch Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen dem Flüssigkeitsstrahl und dem ihn umgebenden Atmosphäre geführt. Die Laminarität des Flüssigkeitsstrahls ist Voraussetzung für die Verwendung des Laserlichts als Mikrostrukturierungsinstrument. Bricht sie auf, so verliert der Laserstrahl seine Fokussierung und damit seine erforderliche punktuelle Intensität, um Substratoberflächen zu erhitzen, zu schmelzen oder gar zu verdampfen.

Der variable Arbeitsabstand des über die gesamte Länge des Flüssigkeitsstrahls fokussierten Laserlichts stellt einen entscheidenden Vorteil dieses Verfahrens gegenüber klassischen, „trockenen“ Lasern dar, welche einen eng begrenzten Arbeitsbereich besitzen, der auf der Schärfentiefe dieser Systeme beruht.

2.2.2 Laser Chemical Processing (LCP) als konzeptionelle Weiterentwicklung von Laser Micro Jet TM

In der ursprünglichen Ausführung des LMJ-Systems ist als flüssiges Medium ausschließlich hoch reines, partikelfreies und entgastes Wasser vorgesehen. Die Substratbearbeitung erfolgt dabei auf rein thermisch-mechanischem Wege, durch Verdampfen oder Schmelzen des zu bearbeitenden Stoffes und anschließendem Ausspülen der Schmelze sowie der wieder erstarrten Feststoffpartikel.

Im Jahr 2001 wurde das Laser-Mikro-Jet-Konzept durch Veröffentlichungen von Willeke und Kray erweitert. Sie schlugen vor, an Stelle des reinen, deionisierten Wassers verschiedene Ätzmedien als flüssige Lichtleiter einzusetzen, um dabei gleichzeitig deren Ätzeigenschaften zur Mikrostrukturierung von Siliziumsubstraten auszunutzen [Wil01]. Das neue Verfahren, das sich des Einsatzes solcher ätzender Medien im Flüssigkeitsstrahl bedient, wurde von ihnen zunächst als Laser-Chemical-Etching (LCE) Verfahren bezeichnet und später in LCP (Laser-Chemical-Processing) umbenannt.

Je nach Wahl des Ätzmediums ist das LCP-Verfahren in der Solarzellenfertigung vielfältig einsetzbar. Erfolgreiche Anwendungen wurden bereits auf dem Gebiet der selektiven Phosphor-Dotierung [Kra08], der Kantenisolation [Kra07a] sowie beim Schneiden mehrerer Zentimeter tiefer Gräben [Kra07b], wie sie etwa für einen Wafering-Prozess erforderlich sind, berichtet.

Die oben beschriebene LMJ-Anlage wurde allein für Prozessierungen mit hoch reinem Wasser als Medium für den laminaren Flüssigkeitsstrahl entwickelt. Der Einsatz ätzender Substanzen setzte daher zunächst die Neuentwicklung einer Anlage voraus, die den besonderen Ansprüchen, welche die Verwendung hoch korrosiver und unter Umständen auch toxischer Substanzen an das System stellt, gerecht wird. Der Entwurf einer solchen Anlage, in den all jene Ansprüche bezüglich Beständigkeit gegenüber aggressiven Stoffen ebenso wie die Funktionalität des Systems einfließen, war ebenfalls Bestandteil dieser wissenschaftlichen Arbeit. Ihr finales Design erhielt die Anlage durch die Firma IBG Monforts, welche auch den Bau der Apparatur übernahm (vgl.: **Abb. 2.2-3**).

Die wichtigste Komponente des neuen Systems ist eine gasdichte Teflonkammer, in der sich die Substrathalterung befindet. Sie wird mittels eines Greifarms bewegt, der extern an eine Linearachse angeschlossen ist. Die Halterung wurde dafür ausgelegt, Siliziumblöcke einer maximalen Kantenlänge von 125 Millimetern zu fixieren. Um auf dem fixierten Block mehrere

parallele Schnitte durchführen zu können, kann die Halterung mit Hilfe einer Mikrometerschraube extern über einen Steckschlüssel senkrecht zur Verfahrerrichtung verstellt werden. Jener Teil des Greifarms, welcher in die Reaktionskammer hineinragt ist mit einem Teflonbalg vollständig umhüllt.

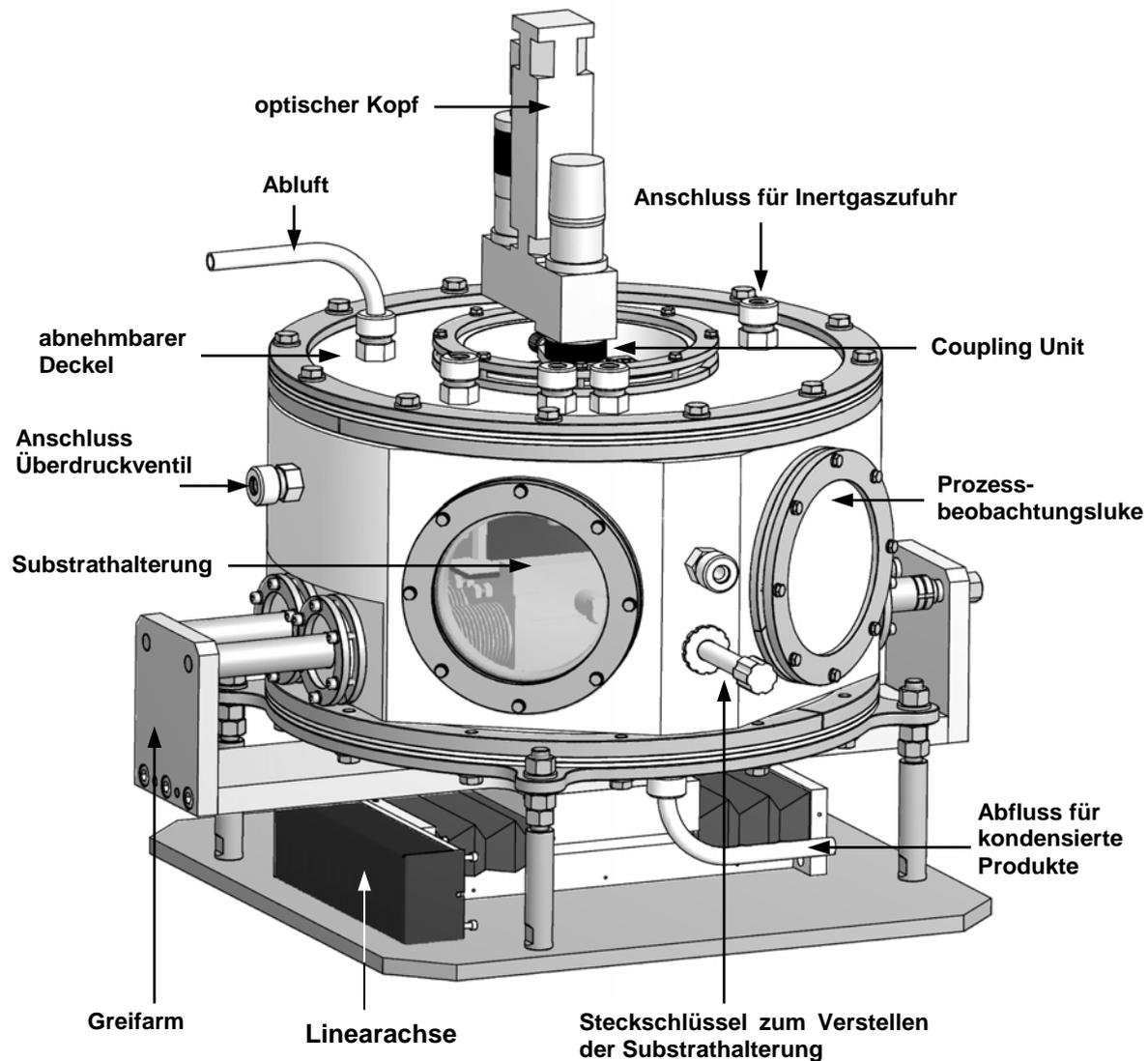


Abb. 2.2-3: Aufbau der Teflonreaktionskammer für den Einsatz hoch korrosiver und toxischer Chemikalien im Rahmen des LCP-Verfahrens. Konstruktion und Bau der Anlage erfolgten durch die Firma **IBG Monforts**.

Die Kammer verfügt darüber hinaus über zwei Beobachtungsluken sowie einen zylinderförmigen Kameraeinschub.

Zusätzlich ist die Reaktionskammer noch mit einem Feuchtigkeitssensor ausgestattet, mit dem die Restfeuchtigkeit im System bis zum Start des Prozesses kontrolliert werden kann.

Der optische Kopf zur Einkopplung des Laserstrahls in den Flüssigkeitsstrahl ist oberhalb der Reaktionskammer schwingungsfest fixiert. Wie bei der LCS 300 Anlage, so wird auch hier das Laserlicht von der Quelle aus über einen Lichtwellenleiter in den optischen Kopf geführt. Die Versorgung der Coupling Unit erfolgt auch hier über eine begrenzt chemiebeständige HPLC-Pumpe.

Die konstruktive Ausführung der Anlage ermöglicht den Einsatz toxischer organischer Lösemittel ebenso wie die Verwendung stark alkalischer, wässriger Systeme und säurehaltiger Medien.

Die angeschlossene Gasspülung ermöglicht darüber hinaus eine Absenkung der Feuchtigkeit in der Kammer auf Werte unter 1 Vol.-%. Dies ist insbesondere dann von erheblicher Wichtigkeit, wenn hydrolyseempfindliche Substanzen eingesetzt werden oder bei der Reaktion entstehen, etwa Halogensilane. Die Inertgasspülung unterbindet darüber hinaus die Bildung einer explosiven Atmosphäre und erweitert somit den Spielraum beim Einsatz neuer Substanzen als Prozessmedien.

2.2.3 Besonderheiten des LMJ/LCP-Prozesses gegenüber klassischen Laser-Mikrostrukturierungs- und Ätzverfahren

Der Laser stellt das zentrale Instrument zur Materialbearbeitung beim LCP-Verfahren dar. Der Ätzmediumsstrahl könnte ohne ihn nicht annähernd jene abtragende Wirkung entfalten, die durch die Anwesenheit des Laserlichts ermöglicht wird. Seine hohe Bedeutung liegt in den besonderen physikalischen Eigenschaften der Laserstrahlung begründet, die sie von allen anderen Strahlungstypen unterscheidet und es ermöglichen, dass das Laserlicht theoretisch sowohl für rein physikalische Vorgänge, wie es beispielsweise die thermische Abtrag darstellt, verwendet werden kann, wie auch für chemische Prozesse, etwa die Anregung von Molekülen oder die Spaltung chemischer Bindungen.

Die im Zuge dieser Arbeit eingesetzten Lasersysteme sind **Nd:YAG-Laser** deren aktives Medium aus einem **Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall** der stöchiometrischen Zusammensetzung $Y_3Al_5O_{12}$ besteht, in dem in kleinen Konzentrationen Nd^{3+} -Ionen enthalten sind. Neodymlaser arbeiten bei einer Reihe von Frequenzen im Infrarotbereich, wobei die Linie bei 1064 nm aufgrund der hohen Effizienz des Übergangs und damit erzielter hoher Ausgangsleistungen technisch am häufigsten verwendet wird. Gegenüber dem kommerziell erschwinglicheren CO_2 -Laser besitzen Nd:YAG-Laser den Vorteil, dass ihre Strahlung in Glasfaserkabeln eingekoppelt werden kann, was bei CO_2 -Lasern gegenwärtig noch nicht der Fall ist. Die hohen Ausgangsleistungen ermöglichen auch eine Frequenzvervielfachung der Strahlung mit begrenzten Verlusten, wodurch mit Nd:YAG-Lasern auch die Wellenlängen 532 nm (Frequenzverdopplung), 355 nm (Frequenzverdreifung) und 266 nm (Frequenzvervierfachung) produziert werden können.

Selbst nach heutigen Kriterien hoch effizient arbeitende Laser sind jedoch allgemein als sehr energieintensive Systeme mit einer relativ ineffizienten Ausnutzung der zu ihrem Betrieb erforderlichen Energiemenge einzustufen. Die mittlere Laserausgangsleistung des Nd:YAG-Lasers, der für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen verwendet wurde, betrug ca. 70 W bei 13 kHz. Um diese Strahlleistung zu erbringen, musste er mit ca. 6 kW betrieben werden.

Es sind vor allem folgende Eigenschaften des Laserlichts, durch die sich der Laser trotz der schlechten Energiebilanz als ein sehr wichtiges und vielseitig einsetzbares Werkzeug in der Technik, vor allem aber auch, wie im vorliegenden Fall, als effektives Materialabtrags- und Mikrostrukturierungsinstrument eignet:

- 1.) Laserstrahlung ist räumlich kohärent; das bedeutet, dass die Wellenzüge über den gesamten Querschnitt des emittierten Laserstrahls über die gleiche Phasenbeziehung verfügen. Die räumliche Kohärenz ermöglicht es, dass Laserlicht hoch intensiv und stark fokussiert eingesetzt werden kann. Auf diese Weise sind Leistungsdichten im Laserstrahl von bis zu 10^{14} W/cm^2 einstellbar. Diese Leistungen ermöglichen nicht nur ein Schmelzen selbst extrem thermobeständiger Stoffe sondern sogar deren Verdampfung und dies selbst auf kleinstem Raum von nur wenigen Quadratmikrometern Fläche.

- 2.) Laserlicht ist zeitlich kohärent; die emittierten Wellenzüge weisen auch noch nach einer bedeutenden Entfernung vom Ort ihrer Produktion nur relativ geringe Phasenschwankungen auf. Während beispielsweise bei einer Glühbirne die Kohärenzlänge nur ca. 400 nm beträgt, liegt sie bei einem He-Ne-Laser (der Wellenlänge $\lambda = 633 \text{ nm}$) bei ca. 10 cm . Die zeitliche Kohärenz des Laserlichts ermöglicht eine hohe Monochromasie der Laserstrahlung. Die Schwingungsbreite für Laserstrahlung liegt zwischen 10^8 und 10^9 Hz , während die Schwingungsfrequenz bei sichtbarem Licht in der Größenordnung um 10^{15} Hz angesiedelt ist. Durch diverse technische Stabilisierungsmaßnahmen lässt sich die Frequenzschwankung bei Lasern weiter reduzieren. Die extrem hohe Monochromasie ist unter anderem für photochemische Prozesse von besonderem Interesse, bei denen genau definierte Wellenlängen zur selektiven Anregung bestimmter Spezies oder gezielten Aktivierung photochemischer Prozesse benötigt werden.

- 3.) Mit Kurzpulslasern sind darüber hinaus ultrakurze (10^{-13} s), sehr intensive Lichtblitze produzierbar, die sich für eine schädigungsarme, oberflächennahe Materialbearbeitung selbst bei gut Wärme leitenden Stoffen, wie beispielsweise Metallen, als besonders effektiv erwiesen haben.

Die Kombination des Mikrostrukturierungseffekts eines fokussierten Laserstrahls mit dem chemischen Angriff verschiedener Ätzmedien ist per se nichts Neues; Verfahren die auf diesem Konzept fußen, haben bereits eine lange Tradition in der Halbleiter- und der Mikrotechnologie allgemein vorzuweisen. Dabei wurden bisher jedoch ausschließlich „trockene“ Lasersysteme eingesetzt. Das zu bearbeitende Substrat befindet sich dabei entweder in einer Reaktionskammer, welche über eine spezifische, das Ätzmedium enthaltende Atmosphäre verfügt, oder die zu strukturierende Oberfläche ist mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt, welcher die chemisch aktive Substanz enthält. Der Laserstrahl wird dabei durch das Ätzmedium hindurch auf das Substrat fokussiert, wobei er dieses entweder nur erwärmt, schmilzt oder gar verdampft. Gleichzeitig wird das Ätzmedium aktiviert, entweder photochemisch, indem beispielsweise durch die Spaltung von Molekülen Radikale darin freigesetzt werden, oder es findet eine rein thermische Beschleunigung des Ätzvorgangs statt, indem die verbesserte Kinetik bestimmter chemischer Prozesse bei erhöhten Temperaturen ausgenutzt wird. Beispiele für derlei Varianten sind in der Literatur reichlich vorhanden, daher soll hier nur exemplarisch auf entsprechend wenige Arbeiten verwiesen werden. Drei ältere Übersichten zu verschiedenen laserunterstützten Ätzsystemen, welche einen guten Eindruck über die Vielfalt möglicher Kombinationen bieten, die bereits vor mehr als 20 Jahren auf diesem Gebiet getestet wurden, liefern beispielsweise [Ehr83], [Bäu88] sowie [LeeP98]. Seitdem ist eine Vielzahl weiterer Publikationen zu diesem Thema erschienen, die hier kaum erschöpfend dargestellt werden kann. Ein Standardwerk zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen

Laserstrahlung, chemischen Medien und Halbleiteroberflächen sowie deren vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bietet beispielsweise [Bäu00].

Der Vorteil dieser Standard-Verfahren ist eine im Vergleich zum LMJ/LCP-Prozess etwas einfachere technische Anordnung, die aber für viele Applikationen vollkommen ausreichend ist, um sehr zufrieden stellende Ergebnisse zu erzielen [Bäu00]. Wie bereits oben angedeutet wurde, sind jedoch solche Systeme in der Regel nicht geeignet, um Gräben von über 1 mm Tiefe oder mehr zu produzieren. Die sich konisch aufweitende Strahlform trockener Laser ist, wie bereits erwähnt wurde, dabei ein wichtiger Grund für dieses Versagen.

Um besonders anspruchsvolle Aufgaben im Bereich der Mikrostrukturierung zu bewerkstelligen, bedarf es daher komplexerer Systeme, welche gegenüber den klassischen Verfahren über gleich mehrere Vorteile verfügen. Die Eigenheiten des LMJ-LCP-Prozesses im Vergleich zu klassischen Laserverfahren, die im technischen Einsatz fast durchgehend als vorteilhaft zu bewerten sind, sollen daher hier kurz zusammengetragen werden:

- 1.) Der erste wesentliche Unterschied des LCP liegt, wie es bereits eingangs ausgeführt wurde, in der wegfallenden Notwendigkeit einer ständigen Nachfokussierung des Laserspots bei stark variablem Arbeitsabstand. Die Nachfokussierung ist mit einem trockenen Laser (wenn überhaupt) nur mit erheblichem technischem Aufwand zu bewerkstelligen. Die Möglichkeit, einen deutlich unter 100 μm dünnen Laserstrahl in eine enge Schnittkerbe zu fokussieren, stellt für die klassischen Verfahren selbst bei einem konstanten Arbeitsabstand eine große technische Herausforderung dar.
- 2.) Das LMJ/LCP-System verfügt durch den Flüssigkeitsstrahl über ein sehr effektives Spülinstrument parallel zum Mikrostrukturierungsprozess. Der Spüleffekt ist dabei doppelt wirksam: Erstens führt er zur Beseitigung partikulärer Abscheidungen und gelöster Produkte in der Schnittkerbe, was sich sogar vorteilhaft auf diffusionskontrollierte Prozesse auswirken könnte; zweitens bedeckt die abfließende Flüssigkeit die Substratoberfläche neben der Schnittkerbe mit einem dünnen, kontinuierlich strömenden Film, welcher die Ablagerung kleinster Partikel im Submikrometermaßstab entlang der Grabenkante zumindest erschwert oder sogar verhindert.
- 3.) Parallel zur Beseitigung der Produkte ermöglicht der Flüssigkeitsstrahl auch eine deutlich verbesserte Versorgung des Reaktionsspots mit frischem Ätzmedium, ganz im Gegensatz zu den trockenen Laserverfahren, wo dieser Materialtransport ausschließlich über Diffusionsvorgänge vonstatten geht.
- 4.) Die strömende Flüssigkeit könnte neben dem Stofftransporteffekt auch noch einen Kühleffekt entfalten, dessen Einfluss auf den Prozess jedoch schwer abzuschätzen ist, da er sowohl vorteilhaft wie nachteilig für den Abtragsvorgang sein könnte. Ein Vorteil könnte darin bestehen, dass er die Wärmeeinflusszone im Substrat rund um den Reaktionsspot reduziert und damit auch die kristallinen Schädigungen, welche durch den thermischen Einfluss im Substrat erzeugt werden. Andererseits könnte ein Kühleffekt jedoch auch selbst zu thermischen Spannungen führen, indem er Temperaturschwankungen um den Arbeitsfokus produziert, welche möglicherweise selbst Spannungsrisse verursachen könnten.

- 5.) Der mechanische Impuls der Flüssigkeit trägt auch dazu bei, dass die Materialschmelze aus der Schnittkerbe herausgedrückt wird, wodurch der Materialabtrag beschleunigt wird. Der mechanische Druck des Flüssigkeitsstrahls könnte aber auch die freie Ausbreitung verdampften Materials nach oben drosseln. Dieser Einfluss würde als Folge die Abtragsschwelle im Vergleich zu trockenen Systemen heraufsetzen, was nicht zwingend ein Vorteil wäre. Der Einfluss dieses Effektes ist im niedrigen Verdampfungsbereich größer. Bei hohem Verdampfungsdruck sollte der Flüssigkeitsdruck jedoch durch den Verdampfungsdruck überkompensiert werden.

2.3 Theoretische Grundlagen zum neuen Wafering-Prozess auf der Basis von LMJTM und LCP

Der Einsatz von Ätzchemikalien im Flüssigkeitsstrahl mit dem Ziel eines forcierten Abtrags des Siliziums stellt einen sehr weitgehenden Eingriff in das LMJ-System dar, das allein auf der Basis von Wasser als flüssigem Strahlmedium entwickelt wurde. Selbst in dieser Form ist der Prozess in all seinen Details bisher keineswegs vollständig verstanden. Daten zum systematischen Einfluss verschiedener Experimentparameter waren im Vorfeld dieser Arbeit nur begrenzt bis gar nicht vorhanden. Wissenschaftliche Untersuchungen zu diesem Thema laufen gegenwärtig parallel zur vorliegenden Arbeit, etwa eine umfassende Simulation des Verfahrens im Hinblick auf die Entstehung und Veränderung der Schnittgrabenform in Abhängigkeit von verschiedenen Parametervariationen. Viele bisher erzielte Erkenntnisse bedürfen noch in etlichen Punkten einer praktischen Überprüfung.

Das Hinzuziehen neuer Flüssigkeiten, seien es wässrige Lösungen mit zahlreichen Additiven oder wasserfreie Lösemittel mit völlig anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften als Wasser stellt in diesem Zusammenhang eine mehrfache Herausforderung dar:

Erstens erfordert der Wechsel zu neuen Medien einen kompletten Umbau des Systems mit dem Ziel, die Chemiebeständigkeit der Anlage und die Unversehrtheit der unterschiedlichen Komponenten auch beim Einsatz korrosiver Substanzen sicherzustellen. Zweitens ist parallel zum Umbau auch eine Anpassung der Anlageneinstellungen für neue Strahlmedien erforderlich, weil davon ausgegangen werden kann, dass zentrale Aspekte des Verfahrens, wie etwa die Strahlstabilität, die Einkopplung des Laserstrahls in den Flüssigkeitsstrahl, etc. beim Einsatz neuer Substanzen ganz anderen Einflüssen unterworfen sind, als es beim Lösemittel Wasser der Fall ist. Dabei ist die Umstellung des Systems umso schwieriger, je weniger über den Einfluss der Prozessgrößen bekannt ist.

Die Wahl des richtigen Ätzmediums für Silizium erweist sich vor diesem Hintergrund als besonders komplex: Einerseits sollen die neuen Stoffe einen deutlich besseren Materialabtrag gewährleisten, als dies mit der herkömmlichen Ausführung des Systems möglich ist, andererseits muss die volle Funktionalität des bisher noch nicht vollständig verstandenen Systems mit neuen Substanzen sichergestellt werden. Es wird daher nicht ausreichen, Chemikaliensysteme zu ermitteln, welche auf der Basis bisheriger Erkenntnisse und theoretischer Überlegungen einen besseren Materialabtrag als reines Wasser auf Silizium gewährleisten. Die ausgesuchten Chemikaliensysteme müssen sich gleichzeitig auch reibungslos in die vorhandene Technik einfügen, sonst kann ihr Abtragspotenzial, das sie auf Silizium theoretisch entfalten könnten, praktisch nicht genutzt werden. Die Praxistauglichkeit neuer Substanzen setzt folgendes Verhalten voraus:

1. Die kompakte Strahllänge des laminaren Flüssigkeitsstrahls darf durch die neuen Medien nicht stärker beeinträchtigt werden, als bei reinem Wasser; nach Möglichkeit wäre sogar eine gegenüber Wasser verbesserte Strahllaminarität wünschenswert.
2. Die Absorptionsverluste für das Laserlicht dürfen keinesfalls höher ausfallen als in einem rein wässrigen Strahl. Für den Fall, dass Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm verwendet werden soll, müssen diese Verluste sogar deutlich geringer sein als bei Wasser, damit eine Erwärmung des laminaren Strahls und damit einhergehende Verluste vor seinem Auftreffen auf der Substratoberfläche vermieden werden.

3. Die Qualität des bearbeiteten Substrats muss mindestens derjenigen bei Verwendung reinen Wassers entsprechen, d.h., sein Schädigungsgrad und seine Kontamination dürfen bei Verwendung der neuen Medien nicht höher sein.

4. Bezüglich des Materialabtrags müssen die neuen Medien einen um ein Vielfaches höheren Materialabtrag ermöglichen als der Abtragsprozess mit reinem Wasser.

Die ersten beiden genannten Aspekte beschränken sich auf im Flüssigkeitsstrahl ablaufende Vorgänge, während bei den Aspekten 3 und 4 die auf der Substratoberfläche stattfindenden Prozesse den relevanten Faktor darstellen.

Auf der Suche nach geeigneten Substanzen für den schnellen Ätzabtrag von Silizium mit Hilfe von LCP müssen daher stets beide Aspekte betrachtet werden: die Vorgänge auf Substratoberfläche **und** im Flüssigkeitsstrahl, denn selbst das beste Ätzmedium für Silizium bedeutet keinen Prozessvorteil, wenn es nicht in einem kompakten Flüssigkeitsstrahl zusammen mit dem Laserstrahl ohne starke Beeinträchtigung des Systems transportiert werden kann.

Als Konsequenz aus dieser Erkenntnis wurde das folgende Kapitel aus zwei Teilen aufgebaut: einem, der sich unter dem Gesichtspunkt des chemischen Abtragspotenzials mit der Frage nach geeigneten Ätzmedien für LCP auseinandersetzt und einem zweiten, der explizit die Vorgänge im Flüssigkeitsstrahl noch vor Auftreffen des Strahls auf der Substratoberfläche thematisiert.

Eine zentrale Rolle bei der Suche nach neuen Ätzmedien spielen die als Trägermedium dienenden Lösemittel, die besonders auf die Strahlstabilität einen großen Einfluss haben. Dieses Thema wird daher in einem eigenen Unterkapitel behandelt.

2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

2.3.1.1 Die photochemische und thermische Anregung des Halbleiters durch Laserstrahlung

Die Aktivierung der Halbleiteroberfläche für chemische Prozesse kann mit Hilfe des Laserlichts auf zwei verschiedene Arten erfolgen, wobei die Grenze zwischen beiden Varianten fließend ist: Die erste Variante stellt die rein photochemische Aktivierung dar, wobei der interne Photoeffekt, wie er im Anhang dieser Arbeit beschrieben wird, eine wichtige Rolle spielt. Dabei werden im Halbleiterkristall durch Absorption elektromagnetischer Strahlung Ladungsträger generiert, wobei sich dies auf die anschließende Ätzreaktion unterschiedlich auswirken kann.

Für Photonenenergien $h\nu$ größer als die Bandlückenenergie ($h\nu > E_g(T)$) ist der dominierende Anregungsmechanismus an der Siliziumoberfläche die Elektron-Loch-Paar-Generation. Photonen, deren Energie für diesen Schritt hingegen zu gering ist, rufen lediglich Gitterschwingungen (Phononen) hervor, die sich makroskopisch in einer Erwärmung des Halbleiterkristalls äußern.

Mit steigender Temperatur T wird der Wert für E_g immer kleiner und damit auch die minimal erforderliche Photonenenergie für eine Interband-Anregung geringer, bis schließlich Valenz- und Leitungsband im geschmolzenen Zustand überlappen. Weil die Bandlückenenergie beim Silizium schon unter Standardbedingungen ($T = 300\text{ K}$) nur ca. 1,1 eV beträgt, sind alle eingestrahnten Photonen der beiden in dieser Arbeit verwendeten Laserwellenlängen 1064 nm und 532 nm während des Ätzvorgangs dazu in der Lage, Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband des Siliziums anzuregen. In Anwesenheit beispielsweise von Chlor können die Ladungsträger nun mit den adsorbierten Spezies interagieren, bevor ihre Rekombination stattfindet [Kul87]. Dies ist der dominierende Vorgang bei Laserleistungen unterhalb 10^5 W/cm^2 , wo der Ätzmechanismus von Chlor auf Silizium vorwiegend photochemisch aktiviert ist [Mog88]. Anschaulich betrachtet, bedeutet eine photochemische Aktivierung die vermehrte Bereitstellung von Photoelektronen an der Silizium-Oberfläche für die dort ablaufenden Redoxprozesse während des Ätzvorgangs (vgl.: hierzu die Ausführungen in Anhang 6.2).

Die bislang beschriebenen Vorgänge beschränken sich allein auf Prozesse im Halbleiter selbst. In Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge des Laserlichts kann jedoch auch in manchen Fällen noch ein zusätzlicher Photoeffekt auftreten, der beispielsweise von [Kaw89] und [Hou84] auf Silizium-Substraten berichtet wurde und auf eine photochemische Interaktion zwischen der Halbleiter-Oberfläche und dem Ätzmedium hindeutet. Demnach besitzen Silizium-Oberflächen bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen die Fähigkeit, die Spaltung von Halogenverbindungen photochemisch zu katalysieren, auch wenn das eingesetzte Licht aufgrund der Absorptionseigenschaften der betreffenden Moleküle dazu nicht direkt in der Lage ist. XeF_2 beispielsweise ist im VIS Bereich transparent, dissoziiert jedoch auf Silizium-Oberflächen, welche mit Laserlicht der Wellenlänge 515 nm bestrahlt werden [Hou84].

Der Grund für die photolytische Spaltung der XeF_2 -Moleküle könnte eine Verschiebung der Absorptionsbanden im XeF_2 -Molekül sein, welche dadurch hervorgerufen wird, dass die F - Xe -Bindung durch Wechselwirkung des Moleküls mit der Siliziumoberfläche geschwächt wird. Bei dieser Wechselwirkung kommt es zur zwischenzeitlichen Ausbildung von Si - F -Bindungen,

welche thermodynamisch stabiler als $Xe-F$ -Bindungen sind, die dadurch so weit geschwächt werden, dass Photonen der Wellenlänge $\lambda = 515 \text{ nm}$ ausreichen, um sie zu spalten.

Die Verhältnisse ändern sich maßgeblich bei sehr hohen Laserleistungen. Unter diesen Bedingungen ist der Prozess vorwiegend thermisch aktiviert, wobei folgende Vorgänge stattfinden: Die photogenerierten Elektron-Loch-Paare thermalisieren und rekombinieren; die Rekombinationsenergie wird in Form von Wärme oder Lumineszenzstrahlung freigesetzt.

Das Aufheizen des Kristalls hat schließlich zur Folge, dass das Substrat geschmolzen oder verdampft wird. In beiden Fällen kommt es zur vollständigen Auflösung des kristallinen Gefüges und der damit verbundenen elektronischen Struktur des Halbleiters. Die dabei in das Silizium injizierte Energie, die Schmelz- ($\Delta_s H$) oder Verdampfungsenthalpie ($\Delta_v H$) wird im Silizium gespeichert und dient als Aktivierungsenergie für nachfolgende Prozesse, etwa die Reaktion mit elementarem Chlor, welche eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordert (vgl. hierzu **Tab. 2.3.1-3**). Im der Gasphase erhöhen sich darüber hinaus die Kontaktmöglichkeiten der Siliziumatome mit den angreifenden Ätzteilchen erheblich, was sich unmittelbar positiv auf die Reaktionsrate auswirkt.

2.3.1.2 Das chemische Verhalten des Siliziums gegenüber einigen Elementen, Säuren und Basen

Das chemische Verhalten des Siliziums gegenüber den wichtigsten Elementen im Periodensystem ist sehr überschaubar: Wenn überhaupt, reagiert Silizium nur in sehr fein verteilter Form mit einigen Elementen und dann nur bei sehr hohen Temperaturen. Dies gilt für sämtliche Fälle, bei denen es eine Reaktion eingeht, mit Ausnahme von Fluor, mit dem es sich selbst bei Raumtemperatur unter Feuererscheinung umsetzt [HoW76]. Eine Reaktion mit Kohlenstoff findet erst weit oberhalb der Schmelztemperatur statt; Siliziumnitrid bildet sich aus den Elementen erst nahe am Schmelzpunkt des Siliziums. Einzig die beiden leichten Chalkogene sowie die Halogene reagieren bereits deutlich unterhalb der Schmelztemperatur, jedoch nicht bei Raumtemperatur.

Verbindung	Temperatur der Bildung [°C]	Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$ [kJ/mol]
Siliziumdioxid SiO_2	ca. 1000	- 910,1
Siliziumnitrid Si_3N_4	ca. 1400	- 742,8
Siliziumsulfid SiS_2	ca. 600	- 206,9
Siliziumcarbid SiC	ca. 2000	- 65,2

Tab. 2.3.1-1: Start-Temperaturen und Standard-Bildungsenthalpien der Reaktionen zwischen Silizium und einigen Hauptgruppen-Elementen im Vergleich [HoW76]

Die Reaktionsträgheit des Siliziums gegenüber den meisten Elementen ist wesentlich bestimmt durch seine hohe Affinität zu Sauerstoff, die dazu führt, dass sich Silizium bei bereits

kurzzeitiger Exposition an feuchter Luft mit einer nur ca. 2 bis 4 nm dicken Oxidschicht bedeckt, die so dicht ist, dass sie jeden weiteren Angriff, auch durch Sauerstoff selbst, unterbindet. Auch in wässriger Lösung ohne weitere Zusätze ist das wichtigste Oxidationsmittel für das Silizium der im Wasser gelöste Sauerstoff. Sauerstofffreie, neutrale wässrige Lösungen zeigen hingegen ein sehr geringes Oxidationsvermögen auf hydrophoben Siliziumoberflächen. Die Reaktionsneigung des Siliziums nimmt gegenüber den **Halogenen** mit steigender Ordnungszahl des Halogens stark ab [GmSi59]. Mit **Chlor** verläuft die Umsetzung zwar ebenfalls noch stark exotherm, erfordert jedoch eine hohe Aktivierungsenergie (vgl. hierzu **Tab. 2.3.1-3**), weshalb bei Raumtemperatur praktisch keine merkliche Reaktion stattfindet.

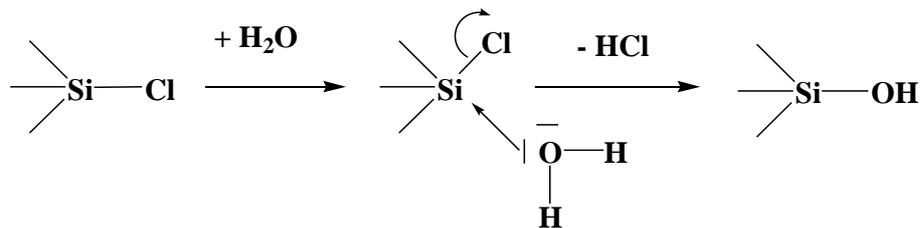
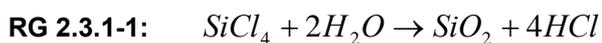


Abb. 2.3.1-1: Nukleophile Substitution eines Halogen-Moleküls durch ein Wasser-Molekül am Silizium

Sämtliche Halogensilane sind starke Lewis-Säuren. SiF_4 ist unter Standardbedingungen ein farbloses Gas, das gegen Hydrolyse beständig ist, während alle anderen Halogen-Silane sich bei Kontakt mit Feuchtigkeit sofort unter Bildung von Siliziumdioxid und Halogenwasserstoffen zersetzen, wie hier am Beispiel von $SiCl_4$ dargestellt:



Die Zersetzungsneigung steigt mit der Atomgröße der substituierten Halogene an. Selbst die $Si-Cl$ -Bindung wird im Kontrast zur $C-Cl$ -Bindung leicht hydrolysiert, obwohl erstere die thermodynamisch stabilere ist. Ein Grund hierfür könnte die Atomgröße des Siliziums sein, die – anders als beim Kohlenstoff – auch eine sechs-fache Koordination ermöglicht, welche als Zwischenstadium bei der Anlagerung von Wassermolekülen auftreten könnte [HolW76]. Diese sechs-fache Koordination ist auch der Grund dafür, weshalb SiF_4 in wässriger Lösung zur Addition zweier weiterer Fluor-Atome unter Bildung von Hexafluorokieselsäure neigt, deren Bildung gegenüber der Orthokieselsäure vom Silizium bevorzugt wird. Erstere ist aufgrund der hohen Bindungsenergie der $Si-F$ -Bindung, die im Hexafluorosilicat-Anion SiF_6^{2-} gleich sechsfach vorliegt, thermodynamisch günstiger, weil die noch stabilere $Si-O$ -Bindung im Orthosilicat-Anion SiO_4^{4-} nur vierfach vorhanden ist und der durch die

Bindung	Mittlere Bindungsenergie [kJ/mol]
$Si - Si$	$326,8 \pm 10,0$
$Si - H$	$298,49 \pm 0,46$
$Si - O$	$798,7 \pm 8,4$
$Si - F$	540 ± 13
$Si - Cl$	456 ± 42
$Si - Br$	343 ± 50
$Si - I$	339 ± 84

Tab. 2.3.1-2: Mittlere Bindungsenergien kovalenter Bindungen des Silizium-Atoms zu verschiedenen Elementen im Vergleich. [Ker81]

Bindungsbildung im ersten Fall entstandene Energiegewinn jenen für den zweiten Fall übersteigt.

Eine sechsfache Koordination des Siliziums ist außer beim Fluor nur noch unter bestimmten Bedingungen beim ebenfalls noch relativ kleinen Sauerstoff möglich, nicht jedoch bei den größeren Halogen-Atomen Chlor, Brom und Iod. Die bevorzugte Koordinationszahl ist jedoch auch beim Sauerstoff, wie bei den größeren Halogenen unter Standardbedingungen 4.

Die starke Hydrolyse-Neigung der Halogensilane hat in der Praxis die Konsequenz, dass Silizium von elementaren Halogenen in Anwesenheit bereits geringer Mengen an Feuchtigkeit kaum noch effektiv geätzt werden kann, selbst bei hohen Temperaturen. Der Grund liegt in der Passivierung der Siliziumoberfläche durch Bildung einer geschlossenen Oxidschicht bei der Reaktion mit feuchten Halogenwasserstoffsäuren, welche sich bei der Hydrolyse der Produkte in Anwesenheit von Wasser bilden. Von Säuren aber wird Siliziumdioxid praktisch nicht angegriffen. In sauren Medien, auch in nichtoxidierenden Säuren, läuft die Bildung des Oberflächenoxids noch schneller ab, als in neutraler wässriger Lösung, was den Schluss nahe legt, dass hier Protonen neben dem allgegenwärtigen Sauerstoff die Oxidation des Siliziums fördern könnten.

Die einzige Ausnahme zu diesem Schema bildet die Reaktion des Siliziums mit **Flusssäure**, bei der sich das Silizium, anders als in allen anderen Säuren, allmählich auflöst. Dies liegt am besonderen Mechanismus dieser Reaktion, bei dem der Angriff verschiedener Polymer-Anionen des *HF*-Moleküls, wie etwa HF_2^- , $H_3F_4^-$, $H_4F_5^-$ neben dem *HF*-Molekül selbst eine wichtige Rolle spielt. [Jon54], [Jud71]. Untersuchungen zu Gleichgewichten zwischen den Polymer-Anion-Spezies und *HF* in wässriger Lösung unter verschiedenen Bedingungen findet man beispielsweise bei [Mem69] und [Blu60]. Über die Kinetik des Ätzprozesses von Silizium in reiner Flusssäure ohne Zusätze wurde beispielsweise von [Far64] berichtet.

Sofern das Ätzbad keinerlei weitere Zusätze enthält, ist die Reaktion zwischen Silizium und Flusssäure sehr langsam. Durch Zugabe starker oxidierender Säuren, wie etwa Salpetersäure, kann sie aber massiv gesteigert werden, was dafür spricht, dass in solchen Systemen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Oxidation der Siliziumoberfläche ist, welche in Anwesenheit starker Oxidationsmittel erwartungsgemäß schneller verläuft. Der eigentliche Angriff der Flusssäure erfolgt dann nicht am elementaren Silizium selbst, sondern an oxidiertem Silizium [Rie99].

Von erheblicher technischer Bedeutung ist die Umsetzung des Siliziums mit Chlorwasserstoff, die bei der Gewinnung von Reinsilizium aus metallurgischem Silizium in einem Wirbelschichtreaktor großtechnische Anwendung findet. Für die Reaktion mit *HCl*-Gas gilt Ähnliches wie für jene mit elementarem Chlor: Es ist eine hohe Aktivierungsenergie von 309 *kJ/mol* erforderlich, aber einmal gestartet, verläuft die Reaktion stark exotherm, wenn auch etwas schwächer als jene zwischen Silizium und Chlor.

Endprodukt der Reaktion ist Trichlorsilan, das ebenso wie das Siliziumtetrachlorid ein hydrolyseempfindlicher Stoff ist, weshalb auch diese Reaktion unter Abwesenheit von Feuchtigkeit stattfinden muss. Thermodynamische Betrachtungen der Reaktion wurden beispielsweise von [Sir74] und [Hun72] durchgeführt. Die Kinetik des Prozesses wurde unter anderem von [Hab05] untersucht.

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

RG-Nr.:	Reaktion	Aktivierungsenergie E_A [kJ/mol]	Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ [kJ/mol]	Quellen
2.3.1-2a:	$Si + Cl_2 \rightarrow SiCl_2$	308,8 ^{*,a}	- 655,0 ^b	a: [Jac86] / [Eng89]
2.3.1-2b:	$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$			b: [Hun72]
2.3.1-3:	$Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2$	150 ^c	- 488,6 ^d	c: [Hab05] d: [Hun72]

Tab. 2.3.1-3: Aktivierungsenergien und Standard-Reaktionsenthalpien der Reaktionen von Silizium mit Chlor und Chlorwasserstoff im Vergleich.

* Es handelt sich hierbei um die Aktivierungsenergie zur Bildung des Zwischenproduktes $SiCl_2$.

Anders als in Säuren erfolgt der chemisch Angriff in **Laugen**, besonders bei höheren Temperaturen, mit merklicher hoher Geschwindigkeit, wobei als Reaktionsprodukte Silicate gebildet werden. Da Laugen auch das native Oxid des Siliziums ätzen können, stellt dieses in basischen Systemen keine effektive Passivierung des Siliziums dar, auch wenn der Ätzangriff auf SiO_2 verglichen mit jenem auf blankem Silizium um Größenordnungen langsamer erfolgt.

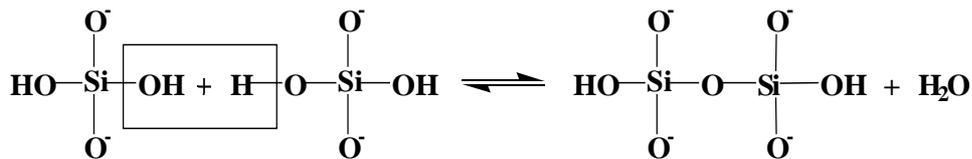


Abb. 2.3.1-2: Polymerisation und Polykondensation der Orthokieselsäure

Die Löslichkeit der Silicate in wässriger Lösung ist pH-abhängig, wobei sie mit fallendem pH-Wert stark sinkt. In neutraler und saurer Lösung liegen die Silicate protoniert als Kieselsäure vor. Die Orthokieselsäure, H_4SiO_4 , eine schwache vierprotonige Säure, ist jedoch nur in großer Verdünnung (bei Raumtemperatur in einer maximalen Konzentration $\leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) beständig. Bei höheren Konzentrationen findet spontane Polykondensation statt [vgl.: **Abb. 2.3.1-2**], wobei sich diverse Polykieselsäuren bilden, die nicht beständig sind und leicht ihre Struktur ändern.

Die Geschwindigkeit der Kondensation ist abhängig von der Konzentration, der Temperatur und vom pH-Wert der Lösung. Am beständigsten sind Lösungen mit einem pH-Wert von 2 [Rie99]. Endprodukt des dreidimensionalen Kondensationsprozesses ist SiO_2 , das chemisch extrem widerstandsfähig und selbst in stark basischer wässriger Lösung nur begrenzt löslich ist.

2.3.1.3 Potenzielle Ätzmedien für Silizium beim LCP-Verfahren

Vor dem Hintergrund dieses chemischen Verhaltens des Siliziums sind die in Frage kommenden Systeme für den Einsatz als Ätzmedien im Rahmen des Waferings mit Hilfe des LCP-Verfahrens relativ begrenzt. Als Alternativen zur Verwendung reinen Wassers

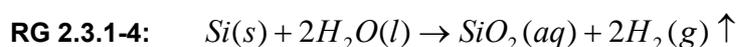
kristallisieren sich drei Optionen heraus, die im Folgenden näher betrachtet und miteinander verglichen werden sollen:

1. Basische wässrige Medien auf der Grundlage von *KOH*-Lösungen
2. Saure wässrige Medien basierend auf *HF*-Gemischen mit Zusätzen einer starken oxidierenden Säure, z. B. Salpetersäure
3. Wasserfreie Systeme mit Chlor als Ätzmittel für Silizium.

Bis auf die dritte hier genannte Option handelt es sich dabei um Systeme, welche in der Halbleiter- und der Solartechnologie bereits eine lange Anwendungstradition vorweisen können. Entsprechend viele Daten sind zu diesen beiden Optionen verfügbar. Trotzdem darf nicht über die Tatsache hinweggesehen werden, dass sich diese Systeme im Kontext der neuen Anwendungen vollkommen anders verhalten können, als dies in den bisher angewandten Einsatzfällen zu beobachten ist. Diese Einschätzung beruht darauf, dass die im Rahmen von LCP ablaufenden Prozesse fern eines thermodynamischen Gleichgewichts stattfinden, weil dabei das Silizium-Substrat in sehr kurzen Zeitintervallen über den Siedepunkt hinaus erhitzt wird und ebenso schnell wiedererstartet. Aus der Literatur bekannte Ätzraten der genannten Systeme auf kristallinen Substraten sind nicht ohne Weiteres auf diese Bedingungen übertragbar, zumal davon ausgegangen werden muss, dass neben dem chemischen Verhalten der beteiligten Stoffe auch rein physikalische Prozesse einen großen – vielleicht noch viel größeren – Einfluss ausüben könnten, als das klassische chemische Verhalten der Ätzmedien. Daher müssen auch solche Vorgänge in einer Analyse des Prozesses erörtert und ihr möglicher Einfluss benannt werden.

2.3.1.3.1 Das „Ätzsystem“ Wasser

Wasser stellt im eigentlichen Sinne kein Ätzmedium für Silizium dar, weil es nicht in der Lage ist, mit Siliziumoberflächen eine chemische Reaktion einzugehen, welche zu einem kontinuierlichen Abtrag des Siliziums führt. Dies ist selbst bei höheren Temperaturen von einigen 100°C nicht der Fall. Damit unterscheidet es sich wesentlich von den echten Ätzmedien, die innerhalb dieses Kapitels noch vorgestellt werden, beispielsweise Chlor. Dessen Ätzrate ist bis hin zu hohen Temperaturen zwar sehr gering, aber trotzdem messbar. Dies kann von reinem Wasser nicht behauptet werden. Nichtsdestoweniger geht Wasser mit Silizium eine Reaktion ein, die zwar optisch kaum wahrgenommen werden kann, die aber sehr weit reichende Konsequenzen für das chemische Verhalten von Siliziumsubstraten gegenüber verschiedensten Substanzen hat. Es handelt sich dabei um die – oben bereits erwähnte – Bedeckung der Oberfläche mit einer dünnen Oxidschicht, welche diese gegen den weiteren chemischen Angriff vieler Medien passiviert:



Die Beschaffenheit dieser Oxidschicht kann in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen, wie Luftfeuchtigkeit, Temperatur, etc. variieren. Sie ist aber in der Regel so dicht, dass sie selbst von molekularem Sauerstoff nicht weiter durchdrungen werden kann.

Siliziumdioxid ist nicht das einzig mögliche Reaktionsprodukt mit Wasser, jedoch das thermodynamisch stabilste. Theoretisch ist auch die Bildung von SiO denkbar, zumal die chemische Reaktion zwischen Silizium und Wasser bei LCP unter Nichtgleichgewichtsbedingungen erfolgt und Temperaturen von einigen 1000 K im Reaktionsspot möglich sind. SiO ist eine flüchtige, metastabile Verbindung, welche zur Disproportionierung neigt, wobei elementares Silizium und Siliziumdioxid gebildet werden:



Sein Nachweis ist entsprechend schwierig und wurde bisher in keiner, dem Autor bekannten Veröffentlichung zu laser-chemischen Prozessen auf Silizium-Substraten berichtet.

Wird reines Wasser im Rahmen des LCP-Verfahrens eingesetzt, so ist bestenfalls mit festem Siliziumdioxid als Reaktionsprodukt zu rechnen. Die Umsetzung erfolgt erwartungsgemäß nicht quantitativ, da ein großer Teil des thermisch abgetragenen Siliziums in elementarer Form verbleibt und als Partikel entweder durch den Flüssigkeitsstrahl aus der Kerbe herausgespült wird oder dort rekondensiert und sich wieder abscheidet.

Die Nachteile dieses Verhaltens liegen auf der Hand: Ein großer Teil des thermisch abgetragenen Siliziums muss mehrfach abgetragen werden, was die Abtragseffizienz des Prozesses beträchtlich herabsetzen kann. Dies ist in einem umso höheren Umfang der Fall, je tiefer die Schnittkerbe während des Wafering-Prozesses wird. Gleiches gilt für das Silizium, das in Form von Siliziumdioxid erneut abgeschieden wurde. Hier muss sogar noch mehr Energie investiert werden, damit ein erneuter thermischer Abtrag erfolgen kann, weil Schmelz- und Siedepunkt des Siliziumdioxids wesentlich höher liegen als beim Silizium selbst.

Es sind genau jene Abscheidungsvorgänge des bereits vom Substrat abgelösten Materials, welche den Einsatz echter Ätzmedien beim LCP-Verfahren erfordern. Ihre Hauptaufgabe wird es sein, dieses Material zu binden und für dessen reibungslosen Transport aus der Schnittkerbe heraus zu sorgen. Dies kann – wie noch gezeigt werden wird – theoretisch auf verschiedenen Wegen erfolgen, entweder durch Bildung in flüssigen Medien löslicher Stoffe oder durch Umsetzung in gasförmige Produkte.

Der rein chemische Abtrag unter Umgehung eines thermischen Abtrags ist bei Wasser praktisch nicht möglich. Bei den meisten in Frage kommenden Ätzmedien für Silizium ist er zwar denkbar, aber auch zu gering, um praktischen Nutzen für den Wafering-Prozess mit LCP zu besitzen. Für einen möglichst schnellen Abtrag des Substrats dürfte daher ein zumindest partieller thermischer Abtrag des Siliziums in den meisten Fällen unverzichtbar sein. Bezieht man in die Schnittgeschwindigkeit diesen wichtigen Faktor mit ein, so werden mit reinem Wasser Spitzenabtragsraten von ca. $9600 \mu\text{m}/\text{min}$ erreicht, diese jedoch nur so lange, wie die Schnittkerbe über eine Tiefe von maximal wenigen hundert Mikrometern verfügt. An diesem Wert muss sich jedes weitere System messen lassen. Eine Zusammenfassung des Ätzverhaltens von Wasser auf Siliziumsubstraten bietet Tabelle **2.3.1-4**:

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

Tab. 2.3.1-4: Eigenschaften wässriger Lösungen		
Gefahrenpotenzial		---
Ätzprodukte		$SiO_2(s)$
Maximale Ätzraten	auf kristallinem Si	0
	auf geschmolzenem Si	9600 $\mu m/min$ *
Seitenätzen um Reaktionsspot		0
Flüssige Lösemittel für Ätz-Mechanismus erforderlich		---
Technische Handhabbarkeit		Sehr gut

* Die Angabe bezieht den rein thermischen Abtrag des Siliziums durch den Laserstrahl mit ein.

2.3.1.3.2 Alkalische wässrige Systeme auf der Basis von KOH

Unter dem Gesichtspunkt der Arbeitssicherheit und der technischen Machbarkeit erweisen sich wässrige KOH -Lösungen als die am nächsten liegende Alternative zu Wasser als flüssige Schneidmedien im Rahmen von LCP. Kalilauge ist deswegen die denkbar beste Wahl unter allen basischen Medien, weil sie einen Kompromiss zwischen preisgünstiger Verfügbarkeit und günstigen Eigenschaften darstellt. Das Kalium-Ion besitzt einen deutlich größeren Ionen-Radius als etwa das Natrium-Ion in der Natronlauge, welche aus rein kommerzieller Sicht die bessere Alternative wäre. Durch diesen Größenunterschied ist das Kalium-Ion beim Durchdringen einer Siliziumoxid-Schicht, wie sie etwa bei der Passivierung der Solarzellen auf der texturierten Wafer-Oberfläche aufgebracht wird, weniger mobil. Diese geringere Mobilität wirkt sich schließlich positiv im Hinblick auf die Reduktion der Diffusionsströme und der Instabilität von Oberflächenpotenzialen aus, die andernfalls von mobilen Alkali-Ionen, wie etwa Lithium- und Natrium-Ionen, hervorgerufen werden.

Die Gründe für einen Verzicht auf Erdalkali-Hydroxide, z. B. Calciumhydroxid, der technisch wichtigsten Base, liegt ebenfalls auf der Hand: Diese Substanzen verfügen über etwas geringere Basizitäten als die Hydroxide der Alkalimetalle und sind schwerer löslich, wobei ihre Lösungen zu so genannter „Alterung“ neigen. Dabei bilden Erdalkalimetall-Ionen in basischer Lösung schwer lösliche Carbonate, die beim Lösen von CO_2 aus der Luft in den Ätzbädern ausfallen und dort die Oberflächen der Wafer kontaminieren können.

Die Netto-Gleichung der Reaktion wässriger Kaliumhydroxid-Lösung mit Silizium lautet wie folgt:

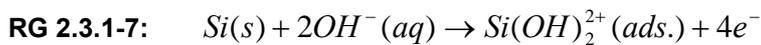


Die Alkalimetall-Ionen tauchen in der Gleichung nicht explizit auf, da sie bei der eigentlichen Redoxreaktion praktisch keine Rolle spielen. Lediglich die Hydroxid-Ionen und Wassermoleküle

beteiligen sich direkt an den Ätzvorgängen. Bezüglich ihres jeweiligen Einflusses auf den Ätzmechanismus gibt es in der Literatur zwei Deutungsansätze:

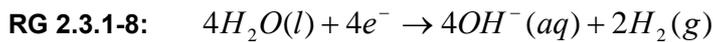
Deutungsansatz 1:

Eine Theorie besagt, dass die angreifenden Teilchen am Silizium Hydroxid-Ionen sind, welche im ersten Reaktionsschritt einen zweifach positiv geladenen Komplex mit Oberflächen-Atomen bilden [Sei86]. Die Komplex-Bildung erfolgt parallel zur Abgabe von Elektronen des am Komplex beteiligten Silizium-Atoms an das Leitungsband des Kristalls:



Der Silizium-Komplex bleibt aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte an der Oberfläche des Kristalls adsorbiert.

Im zweiten Schritt werden Wassermoleküle durch Übernahme von Elektronen aus dem Leitungsband zu Hydroxid-Ionen und Wasserstoff reduziert. Auf diese Weise bleibt der Silizium-Kristall nach dem Redox-Prozess ungeladen.



Der letzte Schritt ist die Desorption des Silizium-Komplexes von der Substrat-Oberfläche unter Bildung eines wasserlöslichen Komplexes mit weiteren Hydroxid-Ionen:

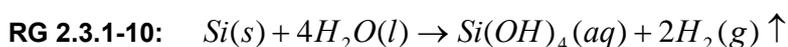


In diesem Deutungsansatz sind die Hydroxid-Ionen zweimal unmittelbar am Reaktionsablauf beteiligt: direkt am Anfang des Ätzprozesses als angreifende Teilchen (**RG 2.3.1-7**) sowie beim letzten Schritt, wo sie schließlich die Desorption des oxidierten Siliziums verursachen (**RG 2.3.1-9**).

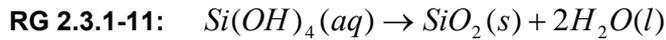
Deutungsansatz 2:

Der zweite Ansatz baut auf einer anderen Hypothese auf nach der nicht die Hydroxid-Ionen die ersten angreifenden Teilchen am Silizium sind, sondern die Wassermoleküle selbst [Pal91], auch wenn die Anwesenheit der Hydroxid-Ionen essenziell für den Gesamtprozess ist. Der gesamte Ablauf der Ätzreaktion kann in folgende Teilschritte untergliedert werden [Ash98]:

1. Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff durch Reaktion der Wassermoleküle mit Silizium-Oberflächenatomen:



2. Kondensation der Kieselsäure zu Siliziumdioxid:



3. Lösen des Siliziumdioxids in Wasser durch Komplexbildung mit Hydroxid-Ionen:



Die Teilschritte 1 bis 3 lassen sich in einer Gesamtgleichung zusammenfassen, welche zu oben bereits genannter Nettogleichung der Ätzreaktion führt (**RG 2.3.1-4**). Obwohl in der Reaktionsgleichung des entscheidenden Reaktionsschrittes 1, der zur Oxidation des Siliziums führt, Hydroxid-Ionen nicht auftauchen, sind sie trotzdem für den Gesamtprozess auch dort erforderlich, weil sie letztendlich dafür verantwortlich sind, dass der Ätzprozess in Gang gehalten wird und nicht im Stadium der Bildung eines nativen Oxids an der Silizium-Oberfläche verharrt. Der stark fördernde Einfluss der Hydroxid-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie er auch von [All93] vertreten wird, ist daran erkennbar, dass die Ätzrate reinen Wassers auf Silizium gleich Null ist.

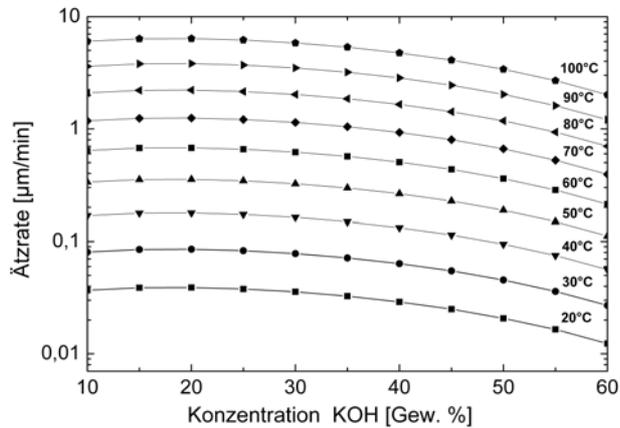


Abb. 2.3.1-3: Entwicklung der Ätzrate wässriger KOH-Lösung in Abhängigkeit von der Ätzbadkonzentration und der Temperatur [Sei86].

Zwar unterscheiden sich beide Ansätze in der Frage nach dem am Substrat angreifenden Teilchen, nicht aber bei der Beurteilung der Notwendigkeit sowohl von Wassermolekülen als auch von Hydroxid-Ionen für die Reaktion. Letztere sind jedoch in ihrer Wirkung als Ätzteilchen nur effektiv, wenn eine wässrige flüssige Phase zugegen ist, also unterhalb des Siedpunktes des Wassers. Unter diesem Aspekt betrachtet, brächte eine Temperaturerhöhung oberhalb 100 °C, also auch ein Aufheizen des Siliziumsubstrats durch den Laserstrahl keinen entscheidenden Vorteil für den klassischen Ätzmechanismus basischer wässriger Lösungen.

Ein zweiter wichtiger Aspekt ist die Frage nach der Reaktionskontrolle, speziell im Bezug darauf, ob der Prozess reaktions- oder diffusionskontrolliert ist. Läge der zweite Fall vor, so könnte sich der Spüleffekt des Flüssigkeitsstrahls positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, weil er die Reaktionsprodukte schnell vom Ätzspot entfernen und so deren weitere Bildung fördern würde. Besonders für Mechanismus 2 wäre das ein großer Vorteil, weil hier die sich bildende Kieselsäure weggespült würde, noch bevor sie eine Poly-

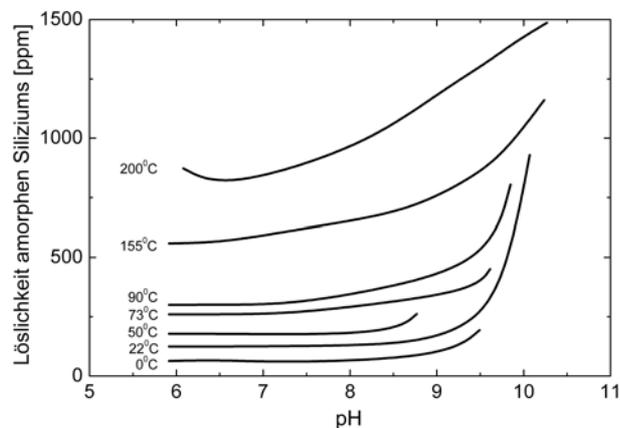


Abb. 2.3.1-4: Löslichkeit amorphes Silizium in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung und der Temperatur [Ile79]

kondensation zu Siliziumdioxid eingehen kann. Auf jeden Fall würde hier die Bildung der die Ätzreaktion hemmenden Passivierungsschicht aus SiO_2 empfindlich gestört.

Dieser günstige Umstand einer Diffusionskontrolle scheint jedoch bei der basischen Ätzreaktion von Silizium nicht gegeben zu sein.

Nach Seidel erreicht der Ätzangriff der *KOH*-Lösung sein Abtragsmaximum bei ca. 22 Gewichtsprozent der Lösung und kann auch nicht gesteigert werden, wenn die Lösung während des Ätzprozesses gründlich durchmischt wird, was deutlich für einen reaktionskontrollierten Ablauf spricht. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von [Pri73], [Ken79] und [Fau60]; unumstritten ist diese Meinung jedoch nicht [All83].

Als kritisch für die Anwendung von *KOH*-Lösungen als Ätzmedium für Silizium im Rahmen von LCP könnte sich auch die Löslichkeit von Siliziumdioxid herausstellen, einem wichtigen Zwischenprodukt der Reaktion. Sie ist stark von der Temperatur und vom pH-Wert der Lösung abhängig, wobei SiO_2 in kalten, neutralen bis sauren wässrigen Lösungen tendenziell am schlechtesten löslich ist [Ile79]. Dies könnte zur Folge haben, dass am heißen Reaktionsspot des Schnittgrabens in Lösung gegangenes Siliziumdioxid nach dem Abtransport in kältere Bereiche der Schnittkerbe wieder ausfällt und dort zu unerwünschter Partikelabscheidung führt, die den weiteren Verlauf des Schneidprozesses empfindlich stören kann.

Solange die Silizium-Oberfläche nicht geschmolzen ist, kommt noch ein weiterer Nachteil wässriger *KOH*-Lösungen auf Silizium-Substraten zum Tragen: die Ätzanisotropie. Sie führt dazu, dass Silizium inhomogen abgetragen wird und raue Oberflächen entstehen.

Insgesamt kann anhand der aus der Literatur verfügbaren Daten für basische wässrige Lösungen kein essenzieller Fortschritt des Ätzprozesses durch LCP erwartet werden, solange die Siliziumoberfläche nicht geschmolzen ist. Dies könnte sich jedoch ändern, wenn der Schmelzpunkt des Siliziums überschritten wird. Anhaltspunkte für eine solche Annahme bieten veröffentlichte Ergebnisse etwa von [Gut82], welche das Abtragsverhalten einer gesättigten *KOH*-Lösung auf monokristallinen {111}-Silizium-Oberflächen bei Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 448 nm untersuchten. Sie verzeichneten eine maximale Abtragsgeschwindigkeit von ca. **15 $\mu\text{m}/\text{min}$** , welche mehr als doppelt so hoch liegt, als beim klassischen Ätzprozess in 100 °C heißer *KOH* (vgl.: **Abb. 2.3.1-3**). Sofern sich die erzielten Ergebnisse mit Hilfe von REM-Aufnahmen beurteilen ließen, war die Schnittqualität sehr zufrieden stellend: Es wurden sehr steile Schnittkanten und sehr saubere, ablagerungsarme Gräben erreicht. Allerdings weisen die Autoren auch auf die Möglichkeit hin, dass die erzielten hohen Abtragsraten vorwiegend durch den rein thermischen Austrieb des Siliziums verursacht wurden. Die Frage, in welchem Umfang der Ätzangriff der *KOH* hier eine zusätzliche Rolle beim Erzielen der berichteten Ergebnisse gespielt haben könnte, bleibt hier weitgehend offen. Vor dem Hintergrund des oben ausgeführten Reaktionsmechanismus, für den Wasser im flüssigen Zustand erforderlich ist, erscheint ein chemischer Prozess als entscheidende Triebkraft des Siliziumabtrags auch kaum plausibel.

Eine Übersicht zu den wichtigsten Charakteristika basischer Systeme gibt Tabelle **2.3.1-5**:

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

Tab. 2.3.1-5: Eigenschaften wässriger <i>KOH</i> -Lösungen		
Gefahrenpotenzial		C
Ätzprodukte		$K^+(aq), SiO_3^{2-}(aq)$
Maximale Ätzraten	auf kristallinem Si	6,4 $\mu m/min.$ (bei 100°C)
	auf geschmolzenem Si	15 $\mu m/min.$
Seitenätzen um Reaktionsspot		Gering
Flüssige Lösemittel für Ätz-Mechanismus erforderlich		Ja, H_2O
Technische Handhabbarkeit		Gut

2.3.1.3.3 Saure wässrige Systeme auf der Basis von Flusssäure-Salpetersäure-Gemischen

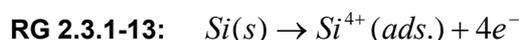
Flusssäure ist im Vergleich zu wässrigen *KOH*-Lösungen in der technischen Handhabung mit deutlich höheren Risiken behaftet. Dies beruht auf einer Reihe von Eigenschaften, welche dieser Substanz zueigen sind: An erster Stelle steht dabei ihre sehr hohe Toxizität, die weniger auf ihrer Säurestärke beruht, sondern auf den besonderen physiologischen Eigenschaften des Fluorid-Ions im menschlichen Organismus. Wässrige Flusssäure besitzt eine weit geringere Säurestärke als die restlichen Halogensäuren, die Dissoziationsneigung des *HF*-Moleküls ist folglich in wässriger Lösung deutlich geringer, als etwa bei *HCl*. Die geringe Molekülgröße ermöglicht es dem *HF*-Molekül, durch eine Vielzahl von Werkstoffen hindurch zu diffundieren, was die technische Handhabbarkeit der Substanz äußerst schwierig macht.

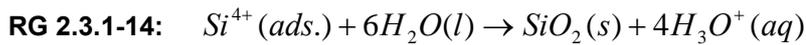
Wird der Flusssäure zusätzlich ein starkes Oxidationsmittel beigefügt, etwa Salpetersäure, so gestaltet sich die Handhabung noch schwieriger. Als resistente Werkstoffe kommen dann nur noch wenige Materialien in Frage, wie etwa perfluorierte Kohlenstoffpolymere (Teflon®), aus denen infolgedessen die Ätzbecken in der Halbleiterindustrie gefertigt sind, in denen derlei Mischungen zum Einsatz kommen.

Das günstige Ätzverhalten von *HF / HNO₃*-Gemischen auf Silizium-Substraten wird schon seit einigen Jahrzehnten in der Halbleiterindustrie genutzt, um dort eine topographisch möglichst homogene Struktur zu hinterlassen. Entsprechend gut untersucht sind solche Systeme bezüglich ihres reaktiven Verhaltens gegenüber Silizium. Bei den meisten Thesen zum Mechanismus der Ätzreaktion herrscht eine breite Übereinstimmung unter vielen verschiedenen Autoren.

Demnach verläuft die Ätzreaktion mit *HF / HNO₃*-Gemischen in mehreren Schritten:

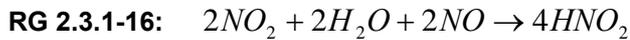
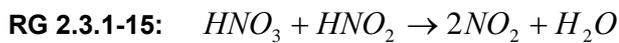
Am Anfang steht auch hier die Oxidation des Siliziums, welche in Anwesenheit von Salpetersäure deutlich schneller verläuft, als in reinem Wasser:





Bei der Frage nach der Spezies, welche tatsächlich als Oxidationsmittel für Silizium fungiert, besteht ebenfalls weitgehende Einstimmigkeit, dass es sich dabei nicht um die Salpetersäure selbst, sondern um eines der Zersetzungsprodukte handeln muss. Vorgeschlagen werden hierbei verschiedene nitrose Gase NO_2 , N_2O_4 , wie etwa von [Tuc75], [Vet50], [Vet55] und [Bog67], das Nitrosylium-Kation [Löw90] oder die salpetrige Säure HNO_2 [Schm55].

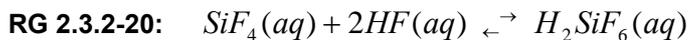
Die Zersetzung der Salpetersäure erfolgt autokatalytisch in Gegenwart bereits sehr geringer Mengen an salpetriger Säure, wobei sehr verschiedene stickstoffhaltige Spezies als Zwischenprodukte gebildet werden können. Zwischen ihnen existieren zum Teil komplizierte Gleichgewichte, die noch nicht exakt im Detail verstanden sind. Einen möglichen Reaktionspfad hierzu findet man beispielsweise bei [Löw90]; [Ste05]; [Ste07]:



Das auf der Substrat-Oberfläche gebildete SiO_2 wird im letzten Schritt der Reaktion von der vorhandenen Flusssäure unter Bildung von Siliziumtetrafluorid SiF_4 gelöst:



In Anwesenheit eines Überschusses an HF steht das in der wässrigen Lösung vorhandene SiF_4 im Gleichgewicht mit nennenswerten Mengen an Hexafluorkieselsäure H_2SiF_6 :



Aus den Reaktionsgleichungen **RG 2.3.1-15** bis **RG 2.3.1-19** wird ein wichtiges Charakteristikum dieser Systeme ersichtlich, das sie wesentlich von den alkalischen Ätzmedien unterscheidet: Für die Ätzreaktion ist nicht zwingend flüssiges Wasser erforderlich, weil die Ausgangsstoffe nicht notwendigerweise ein Lösemittel benötigen, um ihre Ätzwirkung zu entfalten. Dies bedeutet für den Einsatz im Rahmen von LCP, dass die Systeme auch oberhalb des Siedepunktes als wirksames Ätzmittel für Silizium in Frage kommen könnten.

Mit Ätzmischungen basierend auf HF/HNO_3 können sehr hohe Ätzraten auf Siliziumsubstraten erzielt werden. Selbst bei Raumtemperatur sind diese noch um mehrere Größenordnungen höher als jene von KOH -Lösungen bei 80 – 100 °C [Bog67], [Löw90], [Rob59], [Rob60]. Typische Werte liegen zwischen 80 und 100 $\mu m/min$ [Gha81]. Durch Zugabe von Nitritsalzen kann die Abtragungsgeschwindigkeit sogar bis auf ca. 1000 $\mu m/min$ gesteigert werden [Rob59], [Rob60], [Schw61].

Solche Additive fördern jedoch durch ihre katalytische Wirkung auch die Bildung von Gasbläschen in der Lösung, bestehend aus verschiedenen nitrosen Gasen. Dies stellt einen schwerwiegenden Nachteil für deren Einsatz beim LCP-Prozess dar, weil dadurch die Stabilität des Flüssigkeitsstrahls beeinträchtigt wird. Auch die hohe Ätzrate auf Silizium, welche diese Medien selbst unter Standard-Bedingungen aufweisen, ist als klarer Nachteil zu bewerten, weil dadurch ein bedeutendes Seitenätzen um die Schnittkerben herum und an den Wänden der Gräben zu erwarten ist, das zu einem erheblichen Materialverlust führen könnte.

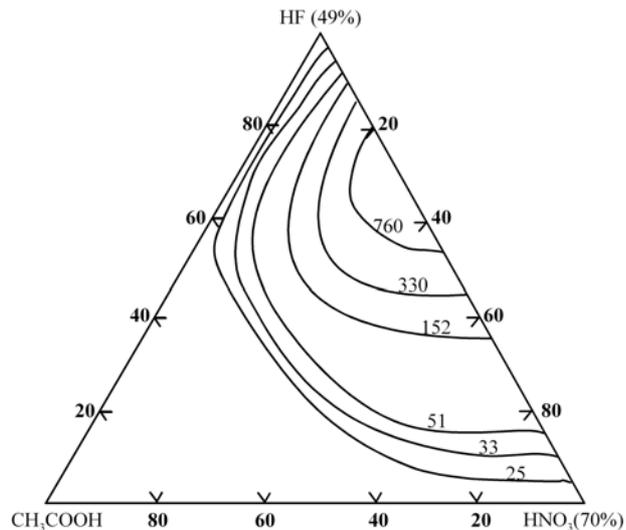


Abb. 2.3.1-5: Ätzraten von HF/HNO₃-Mischungen in essigsaurer Lösung mit Zusätzen an Nitrit-Salzen [Schw61]

Im Kontrast zu den alkalischen Ätzmedien ätzen HF/HNO₃-Systeme hingegen isotrop, wodurch mit diesen Systemen auch das Ätzen glatter Oberflächen möglich erscheint, selbst wenn die Substrat-Oberfläche nicht geschmolzen ist.

[Rob61] haben die wichtigsten Ätzraten limitierenden Faktoren für HF/HNO₃-Systeme untersucht.

Von erheblicher Aussagekraft ist in diesem Zusammenhang die Aktivierungsenergie E_A der Reaktion. Liegt E_A unterhalb von ca. 29 kJ/mol, so ist dies ein starker Hinweis darauf, dass die Reaktion diffusionskontrolliert ist [Tuc75]. Ein solches Szenario wurde bei Temperaturen oberhalb 20°C beobachtet. [Bog67] berichtet einen Wert von 4,72 kcal/mol (ca. 19,73 kJ/mol) was in guter Übereinstimmung mit den von [Rob61] ermittelten Daten und

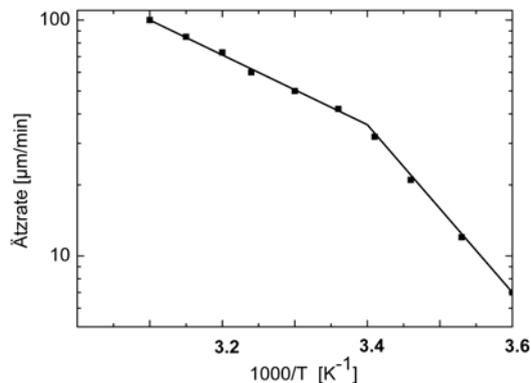


Abb. 2.3.1-6: Ätzrate essigsaurer HF/HNO₃-Mischungen mit katalytischen Zusätzen von Nitrit in Abhängigkeit von der Temperatur [Schw61]

weiteren Publikationen steht [Kul00], [Mon94]. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Werte für die Aktivierungsenergie hingegen höher; hier sollte der Prozess folglich vorwiegend reaktionskontrolliert sein.

Die Diffusionskontrolle der Reaktion bei höheren Temperaturen könnte beim LCP-Verfahren genutzt werden, um die Ätzrate weiter zu erhöhen. Der Flüssigkeitsstrahl sorgt beim LCP-Prozess für einen starken Medienstrom am Reaktionspot, der diesen einerseits schnell und kontinuierlich mit frischen Ätzmedien versorgt und andererseits die Reaktionsprodukte ebenso schnell davon entfernt. Auch hier sind HF/HNO₃-Gemische gegenüber basischen Systemen theoretisch im Vorteil.

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

Insgesamt betrachtet sind solche Systeme allerdings eher eine theoretische Option. Angesichts ihres enormen Gefahrenpotenzials und ihrer schwierigen technischen Handhabbarkeit scheint es schwer vorstellbar, dass sie je zum Drahtsägeverfahren in Konkurrenz treten könnten. Hierfür reichen ihre potenziellen Vorteile einfach nicht aus.

Tab. 2.3.1-6: Eigenschaften wässriger HF / HNO_3 - Lösungen		
Gefahrenpotenzial		T+, C
Ätzprodukte		$SiF_4(g), H_2SiF_6(aq)$
Maximale Ätzraten	auf kristallinem Si	max. 1000 $\mu m/min.$ (bei 25 °C)
	auf geschmolzenem Si	k. A.
Seitenätzen um Reaktionsspot		Hoch
Flüssige Lösemittel für Ätz-Mechanismus erforderlich		Nein
Technische Handhabbarkeit		Sehr schwierig

2.3.1.3.4 Wasserfreie Systeme auf der Basis von Chlor als Ätzmedium für Silizium

Wie bereits in der Grobübersicht zum reaktiven Verhalten des Siliziums angedeutet wurde (vgl.: Abschnitt 2.3.1.2), sind die Halogene jene Elemente, mit denen das Silizium bei den niedrigsten Temperaturen reagiert. Dem Chlor kommt dabei unter den Halogenen eine Sonderstellung zu, die darauf begründet ist, dass es nach dem Fluor das zweitreaktivste Halogen ist, gleichzeitig aber das häufigste und kostengünstigste, was es für den großtechnischen Einsatz besonders interessant macht. Neben diesem kommerziellen Aspekt besitzt die Reaktion mit Chlor noch einen weiteren technisch-praktischen Vorteil: Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von Silizium mit Chlor sind wesentlich leichter flüchtig und thermodynamisch stabiler als die jeweils korrespondierenden Verbindungen mit den beiden schwereren Halogenen Brom und Jod. Als Vergleich dienen hierzu die Daten für die Tetrahalogensilane in den Tabellen 2.3.1-7, 2.3.1-8:

Halogensilane	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
SiF_4	-90	-86
$SiCl_4$	-69	58
$SiBr_4$	5,4	154
SiI_4	120,5	287,5

Tab. 2.3.1-7: Schmelz- und Siedepunkte der Tetrahalogensilane im Vergleich [GmSi59].

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

Verbindung	Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$ [kJ/mol]	Quellen
<i>SiF₄</i>	-1613,5	[Far77]
<i>SiCl₄</i>	- 660,4	[Wal83]
<i>SiBr₄</i>	- 415,1	[Far79]
<i>SiI₄</i>	- 119,6	[Kok78]

Tab. 2.3.1-8: Bildungsenthalpien der tetravalenten Halogen-Silizium-Bindungen im Vergleich

Gasförmige Produkte haben für den LCP-Prozess einen entscheidenden Vorteil, der bereits bei der Flusssäure angesprochen wurde, hier aber aufgrund seiner Wichtigkeit noch einmal erwähnt werden soll: Sie sind leichter aus tiefen Schnittkerben entfernbar und benötigen für diesen Vorgang auch keine (flüssigen) Lösemittel, welche bei Anwesenheit in der Schnittkerbe dem Flüssigkeitsstrahl einen mechanischen Widerstand entgegensetzen und so dessen kompakte Länge stören würden.

Die thermodynamische Stabilität der Chlor-Silizium-Produkte bietet gleichzeitig eine höhere Garantie dafür, dass diese nicht bereits kurz nach ihrer Entstehung in der Schnittkerbe an noch heißen Zonen wieder zersetzt werden und auf diese Weise das abgetragene Silizium wieder abgeschieden wird.

Die Halogenchemie verfügt über einen weiteren, für LCP möglicherweise höchst interessanten Aspekt, nämlich die Option einer photochemischen Anregung des Ätzprozesses durch energiereiche Strahlung, welche im Eduktgemisch zur Generation reaktionsfreudiger Radikale führt. Diese Option ist insbesondere für den Fall Chlor bereits hinlänglich untersucht worden [Cam95]; [Zei89]; [Ehr81], wobei gezeigt werden konnte, dass Chlorradikale insbesondere bei niedrigen Temperaturen wesentlich reaktiver sind, als molekulares Chlor [Bäu00]. Über die potenzielle Bildung von Chlorradikalen im Flüssigkeitsstrahl bzw. deren mögliche Auswirkungen auf den Prozess wird im folgenden Kapitel noch ausführlicher eingegangen.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1-2 angedeutet wurde, ist die Reaktion von Chlorwasserstoff mit elementarem Silizium von besonderer technischer Bedeutung und zwar nicht nur bei der Herstellung von Reinsilizium, sondern auch bei verschiedenen Plasma-Ätzverfahren und Mikrostrukturierungsverfahren in der Halbleiterindustrie [Nol03], [Kle00 und Quellen darin]. Die Ätzraten bei solchen Verfahren sind mit maximal einigen 100 nm/min jedoch zu gering, um für das LCP-Wafering-Verfahren von besonderem Interesse zu sein. Die Reaktion zwischen elementarem Chlor und Silizium erfordert hingegen eine größere Aufmerksamkeit:

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Studien, in denen das Ätzverhalten von Chlorgas auf Silizium-Oberflächen bei Einwirkung von Laserlicht untersucht wurde. An dieser Stelle sollen nur einige Arbeiten erwähnt werden: [Bal86]; [Tre87]; [Mog88]; [Syt92]; [Min93]; [Bou95]; [Fou95]

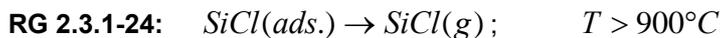
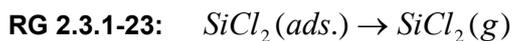
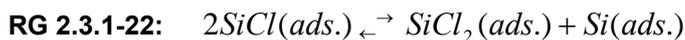
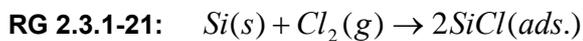
Wird eine kristalline Siliziumoberfläche einer Chlorgas enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt, so bedeckt sich diese binnen kürzester Zeit mit einer Monolage bestehend aus Si-Cl-Bindungen, wobei die Bedeckungsdichte stark mit der Konzentration an Chlor in der Gasphase variiert. Wegen seines relativ großen Radius ist das Chlor-Molekül nicht in der Lage, in den Silizium-Kristall einzudringen; Ähnliches gilt für das Chlorid-Ion. Chlor-Atome hingegen sind zu diesem Schritt fähig, der Vorgang erfordert jedoch auch bei ihnen eine extrem hohe Aktivierungsenergie

von ca. 11 eV pro Chlor-Atom [See83]; [Ses89]. Aus diesem Grund ist die Reaktion zwischen kristallinem Silizium und elementarem Chlor vorwiegend auf die oberste Monolage begrenzt und die Ätzrate entsprechend klein [Bäu00].

Damit überhaupt Silizium in nennenswerter Form von der Oberfläche abgetragen werden kann, müssen zwei benachbarte $SiCl$ -Gruppen miteinander interagieren, wobei eine $SiCl_2$ -Einheit und ein adsorbiertes, jedoch sehr mobiles einzelnes Silizium-Atom $Si(ads.)$ entstehen. Die $SiCl_2$ -Einheit, die zunächst ebenfalls an der Substratoberfläche adsorbiert bleibt, wird übergangsweise dadurch stabilisiert, dass das mobile Silizium-Atom $Si(ads.)$ von ihr wegdiffundiert [Wij97]. Diese Diffusion funktioniert am besten entlang von Kanten und Versetzungen des Silizium-Kristalls, weshalb diese Bereiche des Substrats auch bevorzugt geätzt werden. Das abgeätzte Silizium verlässt die Oberfläche in der Regel in Form von $SiCl_2$, sofern molekulares Chlor als Ätzmedium verwendet wird [Cha97]. Die Desorption von $SiCl_2$ ist effektiver, wenn die Oberfläche nur einen begrenzten Bedeckungsgrad mit einer $Si-Cl$ -Monolage besitzt. Dies ist deswegen der Fall, weil die Diffusion von $Si(ads.)$ -Atomen, welche einen Schlüsselschritt des Ätzvorgangs darstellt, freie Silizium-Atome an der Substratoberfläche benötigt [Nak99].

Neben der $SiCl_2$ -Desorption stellt bei Temperaturen oberhalb 900 °C eine direkte Abtrennung von $SiCl$ -Einheiten von der Substrat-Oberfläche einen relevanten Vorgang des Ätzprozesses dar [Dra01]. Bei einer Überschreitung der Oberflächenkonzentration an $SiCl$ -Einheiten um einen bestimmten Wert wird die Zersetzung von bereits gebildetem $SiCl_2$ gefördert und die Ätzrate sinkt wieder.

Folgende Gleichungen geben die wichtigsten Teilprozesse der Ätzreaktion mit molekularem Chlor auf kristallinem Silizium wieder [Wij97]:



Die Bildung von $SiCl_4$, dem eigentlichen Endprodukt der Ätzreaktion von Silizium mit elementarem Chlor, findet in diesem Fall erst in der Gasphase statt. Wenn Chlor-Radikale der Reaktionspartner des Siliziums sind, wird hingegen primär $SiCl_4$ gebildet. Die Ursache hierfür ist das mögliche Eindringen von Chlor-Radikalen in die Substrat-Oberfläche, was dazu führt, dass schon vor Ablösen von der Oberfläche die Siliziumatome mit Chlor absättigt werden können [Mat92]; [Sza94].

Die hier geschilderten Unterschiede bei der Zusammensetzung der Produktpalette gelten jedoch nur für niedrige Temperaturen. Oberhalb von 600 °C ist kein signifikanter Unterschied im Ätzverhalten von molekularem und atomarem (radikalischem) Chlor mehr zu erkennen [Kar94]. Dies spricht dafür, dass bei dieser Temperatur eine thermolytische Spaltung des Chlors unter Bildung von Chlroradikalen an der heißen Substratoberfläche bereits eingesetzt hat.

Die Bildung einer $Si-Cl$ -Monolage auf der Substrat-Oberfläche kann auch als eine Art Doppelschicht bestehend aus Chlorid-Ionen und einem positiv geladenen Kristall aufgefasst werden, wobei sich beide Bereiche elektrostatisch anziehen. Die Chlorid-Ionen-Schicht entsteht durch

Übertragung von Elektronen vom Silizium auf die adsorbierten Chlor-Atome. Der Ätzbvorgang kann in diesem Zusammenhang als ein Diffusionsvorgang chlorierter Silizium-Atome aus dieser Schicht heraus interpretiert werden, der umso leichter verläuft, je leichter der Elektronentransfer vom Silizium auf die adsorbierten Chloratome erfolgen kann, was in n-dotierten Bereichen erwartungsgemäß eher zutrifft [Fla90]; [Ogr88]; [Ogr90]. Aus diesem Grund werden n-dotierte Kristalle stärker geätzt als p-dotierte. Auch chlorhaltige Medien zeigen Ätzanisotropie, ähnlich alkalischen Medien, wobei auch hier {111}-orientierte Flächen schwächer geätzt als jene mit einer {100}- oder {110}-Orientierung. Die geringere Ätzrate auf {111}-Oberflächen gegenüber Substraten mit anderen Kristallorientierungen ist auf die dichte Kugelpackung der {111}-Oberflächen zurückzuführen, die entsprechend auch die dichteste *Cl*-Atom-Monolage besitzen. Die Chloratome besetzen dabei die Lücken in der Kristallstruktur zwischen den Silizium-Atomen und blockieren dadurch die Einfallstore in den Kristall für weitere Ätzteilchen [Row77].

Der den Gleichungen 2.3.1-21 bis 2.3.1-24 zu Grunde liegende Mechanismus verfügt über Ätzraten von Chlor auf Silizium, die in der Regel zu niedrig sind, als dass sie den Siliziumabtrag beim LCP-Prozess durch chemischen Angriff aktiv fördern könnten.

Der Vorteil der Bildung gasförmiger *Cl-Si*-Verbindungen mit unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung als Produkte kann diesen schwerwiegenden Nachteil nicht wettmachen, zumal beim beschriebenen Mechanismus davon ausgegangen werden muss, dass eine Erhöhung der Ätzteilchenkonzentration an der kristallinen Oberfläche nicht zwangsläufig mit einer Erhöhung der Ätzrate einhergehen wird. Wie bereits dargestellt wurde, führt ein solcher Vorgang im Gegenteil zu einer Absättigung der freien Valenzen der Oberflächen-Silizium-Atome mit Chlor-Atomen und damit zur Blockade des Ätzprozesses.

Dies ändert sich jedoch, sobald die Silizium-Oberfläche geschmolzen wird. In diesem Zustand ist eine flächige Passivierung und damit einhergehende Inaktivierung der Oberfläche des Substrats durch vollständige Absättigung mit *Cl*-Atomen wie im kristallinen Zustand kaum noch möglich. Dies liegt daran, dass die Siliziumatome in ständiger Bewegung sind und aufgrund ihrer hohen Mobilität kontinuierlich an die Reaktionsfront im Bereich der Grenzfläche nachgeliefert werden können. Wie von [Blo92] berichtet wurde, ist die Reaktion zwischen elementarem Chlor und flüssigem Silizium eine der schnellsten bekannten Gas-/Oberflächenreaktionen. Ätzraten von ca. $2 \times 10^5 \mu\text{m}^3/\text{min}$ und mehr wurden berichtet [Mül95]; [Dra01] (vgl.: **Abb. 2.3.1-8**).

[Mül95] vertreten die Meinung, dass die Reaktion bei niedrigen Drücken (bis max. 150 *mbar* Partialdruck des Chlors) nicht diffusionskontrolliert verläuft, sofern die räumliche Ausdehnung des Reaktionsherdes ausreichend gering ist.

In Übereinstimmung mit [Blo92] beobachteten sie eine starke Abhängigkeit der Ätzrate vom Partialdruck des Chlors, wobei der Abtrag mit

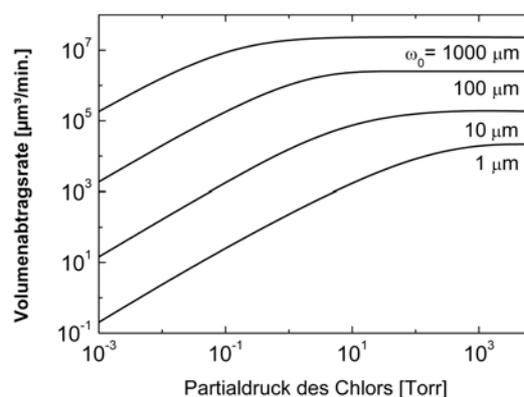


Abb. 2.3.1-7: Volumenabtragsrate von Chlorgas auf flüssigem Silizium nach [Blo92]. ω_0 steht für den Durchmesser des geschmolzenen Bereichs.

steigender Chlorkonzentration bis zu einem Sättigungspunkt hin linear anstieg (vgl.: **Abb. 2.3.1-7**). Die besten Abtragswerte wurden bei Spotdurchmessern von ca. 1000 μm und höchsten Fahrgeschwindigkeiten des Laserstrahls beobachtet.

Das geschilderte Ätzverhalten des Chlors auf geschmolzenem Silizium qualifiziert Chlor als ideales Ätzmedium für einen Wafering-Prozess mit Hilfe von LCP. Die extrem hohen Ätzraten können von keinem weiteren Ätzmittel erreicht werden und stehen sogar auf einer Stufe mit den Abtragsgeschwindigkeiten, welche beim Verdampfen des Substrats erreicht werden. Die geschilderten optimalen Prozessparameter (Laserspotdurchmesser, Fahrgeschwindigkeit) sind beim LCP-Verfahren mit den bestehenden Anlagen potenziell reproduzierbar.

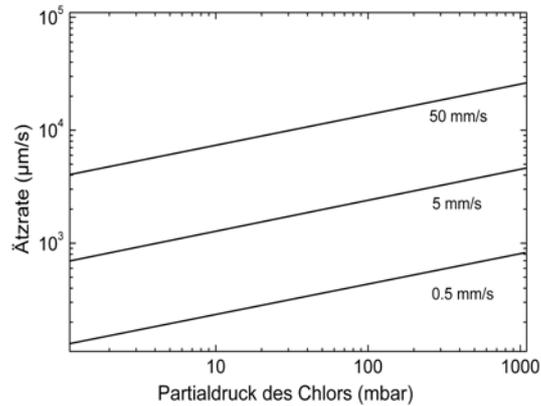
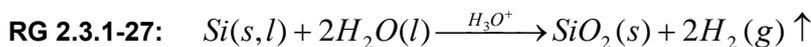
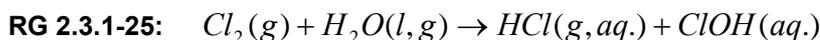


Abb. 2.3.1-8: Ätzrate von Chlorgas auf geschmolzenem Silizium als eine Funktion des Partialdruckes des Chlorgases und der Fahrgeschwindigkeit des Laserstrahls [Mül95]

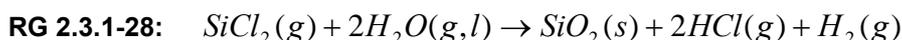
Wie die HF / HNO_3 -Systeme so benötigen auch Ätzsysteme basierend auf elementarem Chlor kein flüssiges Lösemittel zum Abtransport der Produkte, da diese unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung und von der Chlorgaskonzentration am Reaktionsspot in jedem Fall gasförmig sind.

Der Ätzprozess verläuft jedoch nur in Abwesenheit von Feuchtigkeit reibungslos und zwar aus einem zweifachen Grund:

1. Feuchtes Chlorgas ist ein sehr effektives Oxidationsmittel, welches das Silizium binnen kürzester Zeit mit einer passivierenden Oxidschicht versieht. Siliziumdioxid verfügt über einen viel höheren Schmelz- und Siedepunkt als elementares Silizium und könnte im Produktgemisch den Abtragsprozess empfindlich stören:



2. Die Ätzprodukte, seien es nun die niedervalenten Silane oder Siliziumtetrachlorid sind sehr stark hydrolyseempfindlich wobei auch hier bei der Zersetzung SiO_2 gebildet wird:



Ein weiterer großer Vorteil der auf Chlor basierenden Ätzmedien gegenüber HF / HNO_3 -Systemen ist die Tatsache, dass die Ätzrate des Chlors auf Silizium jeder Beschaffenheit unter Standard-Bedingungen – d.h., ohne thermisch oder photochemisch induzierte Anregung –

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

gleich Null ist, wodurch keinerlei Seitenätzeffekte auftreten, wie etwa bei den flusssäurehaltigen Medien.

Die technische Handhabbarkeit dürfte sich jedoch auch hier aufgrund der hohen Korrosionswirkung des Chlors auf metallischen Werkstoffen eher schwierig gestalten. Ein zentrales Problem, das beim Einsatz des Halogens als Ätzmedium für Silizium im Rahmen des LCP-Verfahrens gelöst werden muss, ist sein Transport im Flüssigkeitsstrahl. Dieser Problematik ist in dieser Arbeit ein eigenes Unterkapitel gewidmet. Fest steht jedoch bereits hier, dass beim Einsatz von Chlor auf das Lösemittel Wasser verzichtet werden muss.

Eine Kurzübersicht zu den wichtigsten Ätzeigenschaften des Chlors bietet Tabelle **2.3.1-9**:

Tab. 2.3.1-9: Eigenschaften wasserfreier Systeme basierend auf Cl_2		
Gefahrenpotenzial		T, C
Ätzprodukte		<i>SiCl₂(g), SiCl(g), SiCl₄(g)</i>
Maximale Ätzraten	Auf kristallinem Si	0 (bei 25°C)
	Auf geschmolzenem Si	$2 \times 10^5 \mu\text{m}/\text{min}$.
Seitenätzen neben Reaktionsspot		Keines
flüssige Lösemittel für Ätz-Mechanismus erforderlich		Nein
Technische Handhabbarkeit		anspruchsvoll; wasserfreie Medien erforderlich

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien

2.3.1.3.5 Fazit zur Ätzmedienwahl

Tabelle 2.3.1-10 zeigt einen Vergleich der Ätzraten unterschiedlicher Ätzsysteme unter verschiedenen Bedingungen:

Ätzsystem	Bedingungen	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Quellen
Wässrige <i>KOH</i> -Lösung	Konzentration von <i>KOH</i> : 20 Gew.-% {100, } und {110}Si Oberflächen, Badtemperatur: 100 °C	4,1 {100} 6,4 {110}	[Sei86]
Wässrige <i>KOH</i> -Lösung	Konzentration von <i>KOH</i> : bis 60 Gew.-% Geschmolzene Silizium-Oberfläche	15	[Tuc75]
Wässrige <i>HF/HNO₃</i> / <i>CH₃COOH</i> -Lösung	Volumenverhältnis: 30 : 50 : 30 (mL) alle Kristallorientierungen Badtemperatur: 25 °C	80	[Löw90]
Wässrige <i>HF/HNO₃</i> / <i>CH₃COOH</i> -Lösung mit <i>NO₂⁻</i> -Zusätzen	Massenverhältnis: 30 : 10 : 70 (Gew.-%) alle Kristallorientierungen Badtemperatur: 25 °C	760	[Rob59]
Chlor-Gas	Raumtemperatur; einige 100 mbar Gas- Druck; kristalline Siliziumoberfläche mit allen Kristallorientierungen	< 0,1	[Kle00]
Chlor-Gas	100 mbar Druck Fahrgeschwindigkeit des Laserstrahls: 50 mm/s; geschmolzene <i>Si</i> -Oberfläche	ca. 1,1×10 ⁵	[Ehr89]

Tab. 2.3.1-10: Ätzraten verschiedener Ätzsysteme im Vergleich

Zusammenfassend lassen sich die aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse bezüglich in Frage kommender Ätzmedien wie folgt benennen:

§ 2.3.1-1:

Bereits mit rein thermischem Abtrag lassen sich sehr hohe Abtragsraten auf Silizium erzielen, welche jedoch mit zunehmender Schnitttiefe stark abfallen. Der Grund für dieses Phänomen ist vermutlich die stetig sinkende Effizienz bei der Entfernung thermisch abgetragenen Siliziums aus der Schnittkerbe, welche auf Rekondensationsvorgängen und Ablagerung schwer löslicher Partikel im Graben beruht.

§ 2.3.1-2:

Zentrale Aufgabe eines Ätzmediums für LCP ist die Verhinderung der erneuten Abscheidung abgetragenen Materials sowie dessen gezielte Entfernung aus der Schnittkerbe.

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
2.3.1 Prozesse an der Substratoberfläche – Der chemische Angriff des Siliziums durch verschiedene Medien
-

§ 2.3.1-3:

Basische Systeme besitzen den Vorteil der einfachsten technischen Handhabbarkeit unter allen in Frage kommenden Medien. Allerdings legen die gewonnenen Erkenntnisse zum Mechanismus des Ätzprozesses dieser Medien die Vermutung nahe, dass von diesen Systemen kaum Vorteile für das Tiefenätzen durch ihren Einsatz beim LCP-Verfahren zu erwarten sind.

§ 2.3.1-4:

Saure wässrige Medien auf der Basis von HF / HNO_3 -Mischungen könnten durch die bei LCP herrschenden Bedingungen in ihrem Abtragspotenzial für Silizium stimuliert werden. Allerdings verfügen diese Systeme über eine Reihe schwerwiegender Nachteile, etwa ihr Gefahrenpotenzial, ihre Aggressivität und die hohen Ätzraten bereits bei Raumtemperatur, was die Chancen für ihre technische Anwendbarkeit stark relativiert.

§ 2.3.1-5:

Rein unter dem Aspekt der maximal erzielbaren Abtragsraten stellen elementares Chlor enthaltende Ätzmedien die denkbar beste Option zum Einsatz im Rahmen des LCP-Verfahrens dar. Die Ätzgeschwindigkeit des Chlors auf flüssigem Silizium liegt in derselben Dimension wie Abtragsgeschwindigkeiten von Verdampfungsprozessen des Substrats. Gleichzeitig wird kristallines Silizium von elementarem Chlor selbst bei höheren Temperaturen fast nicht angegriffen. Diese hohe Ätzselektivität auf geschmolzenem Material ist eine ideale Voraussetzung für das Schneiden schmaler Gräben beim LCP-Wafering-Verfahren.

§ 2.3.1-6:

Der Einsatz gelösten Chlorgases im Flüssigkeitsstrahl ist in vielfacher Hinsicht eine Herausforderung. Zum einen liegt diese in der chemischen Aggressivität des Chlors, die vor allem bei Einwirkung energiereicher Strahlung zum Tragen kommt, zum anderen im gasförmigen Aggregatzustand des Halogens, welcher unter Umständen destabilisierend auf die kompakte Länge des Flüssigkeitsstrahls wirken könnte.

§ 2.3.1-7:

Sollte dennoch auf Chlor als Ätzreagenz zurückgegriffen werden, so wird auch der Einsatz neuer, wasserfreier Lösemittel erforderlich sein, weil Wasser die Ätzreaktion des Chlors behindert und eine zu geringe Gaslöslichkeit besitzt.

2.3.2 Potenzielle Lösemittel für Chlor beim LCP-Verfahren

Bevor jene Stoffe konkret benannt werden können, die potenziell als Lösemittel für Chlorgas in der gegebenen technischen Anordnung in Frage kommen, gilt es zunächst festzuhalten, welchen Kriterien diese Substanzen genügen müssen, damit ihr Einsatz im Rahmen eines Industrieprozesses im Allgemeinen und beim LCP-Verfahren im Besonderen überhaupt realisierbar ist. Dabei sollen an dieser Stelle zunächst nur jene Aspekte berücksichtigt werden, welche für ihre Aufgabe als Strahlmedium mit Laserlicht- und Chlor-Transporteigenschaften von Bedeutung sind. Ihr möglicher Einfluss auf die Ätzreaktion an der Substratoberfläche soll hier ausgeklammert werden.

Die Ansprüche, die an das ideale Lösemittel gestellt werden, sind in vier verschiedene Kategorien unterteilbar: 1. physikalische, 2. chemische, 3. sicherheitstechnisch-ökologische und 4. kommerzielle Aspekte. Die folgende Tabelle gibt hierzu eine Übersicht:

Kategorie	Relevante Eigenschaften
Chemische Aspekte	<ul style="list-style-type: none">• Chem. Stabilität gegenüber Chlor bei Licht- oder Wärmeeinwirkung• Keine Brennbarkeit• Keine Explosionsneigung (leichte Oxidierbarkeit) in Luftgemischen• Geringe Hygroskopie
Physikalische Aspekte	<ul style="list-style-type: none">• Hohe Gaslöslichkeit• Vorteilhafte thermodynamische Eigenschaften• Vorteilhafte optische Eigenschaften• Vorteilhafte fließdynamische Eigenschaften
Sicherheits- technisch/ ökologische Aspekte	<ul style="list-style-type: none">• Geringes Gefahrenpotenzial• Leichte biologische Abbaubarkeit• Geringes Treibhaus förderndes Potenzial (GWP)• Keine Ozon schädigende Wirkung (ODP = 0)
Kommerzielle Aspekte	<ul style="list-style-type: none">• Potenzielle Verfügbarkeit in großtechnischem Maßstab• Moderates Preisniveau bei der Anschaffung• Geringe Entsorgungskosten

Tab. 2.3.2-1: Ansprüche an ein ideales Lösemittel für Chlor im Rahmen des LCP-Verfahrens

Vor dem Hintergrund der Vielzahl an Anforderungen werden sich kaum Stoffe finden lassen, die allen Ansprüchen, die an das ideale Lösemittel gestellt werden, gleichermaßen genügen. Kompromisse sind daher unumgänglich und bedürfen in ihrer Prioritätensetzung einer Entscheidung im Einzelfall. Im Mittelpunkt soll dabei stets die Funktionalität des Systems und ein deutlicher Vorteil gegenüber bestehenden Verfahren stehen. Mit der Wahl der potenziell am besten geeigneten Lösemittel sollen sowohl im Hinblick auf das Wafering im Allgemeinen Verbesserungen erzielt werden, als auch im Vergleich zu bisher erzielten Ergebnissen beim Laserschneiden mit reinem Wasser.

Bei der Abwägung der Ansprüche erweisen sich die obigen vier Kategorien jedoch nicht als gleichwertig. Zentral bei der Lösemittelwahl ist sicherlich die chemische Stabilität des Lösemittels. Ist sie nicht gegeben, können die physikalischen Eigenschaften des Stoffes noch so vorteilhaft sein, sie werden den sich aus der Reaktivität der Substanz ergebenden, schwer wiegenden Nachteil nicht kompensieren können. Gleichwohl sind die physikalischen

Charakteristika der Stoffe von erheblicher Bedeutung für den Prozess, insbesondere für die Strahlstabilität. Lassen die Eigenschaften einer Substanz diese bei den vorgesehenen Prozessbedingungen nicht zu, so ist das potenzielle Lösemittel für LCP ebenfalls wertlos.

Anders verhält es sich bei den Kategorien 3 und 4, den sicherheitstechnisch-ökologischen und den kommerziellen Aspekten. Sie haben auf die Funktionalität des Prozesses keinen direkten Einfluss, sehr wohl aber auf seine Eignung als großtechnische Alternative zu gegenwärtigen Verfahren. Stehen bei den Lösemitteln mehrere Kandidaten zur Auswahl, so werden klar jene Vertreter bevorzugt, welche das niedrigste Gefahrenpotenzial sowie das geringste umweltschädigende Verhalten aufweisen. Dies ist nicht nur eine Frage der Arbeitssicherheit, sondern besitzt auch eine ökonomische Dimension, weil gefährliche und ökologisch bedenkliche Substanzen die Kosten bei der industriellen Handhabung der Stoffe, etwa für Abfallrecycling und Sicherheitsmaßnahmen in die Höhe treiben und den Gesamtprozess als solchen unwirtschaftlich machen können.

Für eine großtechnische Anwendung, wie es das Wafering-Verfahren darstellt, ist es ebenfalls enorm wichtig, dass es für die ausgewählten Substanzen bereits einen Markt gibt, auf dem sie in großem Maßstab von den Anwendern preisgünstig bezogen werden können.

2.3.2.1 Potenzielle Lösemittelklassen aus chemischer Perspektive

Vor dem Hintergrund dieses umfassenden Anspruchskatalogs erweisen sich drei Verbindungsklassen vor allem im Hinblick auf deren chemische Stabilität gegenüber Angriffen des Chlors als potenziell geeignet für den Einsatz beim LCP-Verfahren. Diese drei Stoffklassen sind:

- A. Hoch chlorierte bis perchlorierte Kohlen(wasser)stoff-Verbindungen (Freone™)
- B. Hydro-Fluoro-Ether (HFEs)
- C. Hoch fluorierte bis perfluorierte Kohlenstoff-Verbindungen (FCs)

Eine Übersicht zu einigen Vertretern der drei Stoffklassen bietet Tabelle 2.3.2-2:

Stoffklasse	Substanz	Summenformel	Handelsbezeichnung
A: Chlor- Kohlenwasserstoffe	Dichlormethan/ Methylenchlorid	CH_2Cl_2	Frigen™ / Freon™ 30
	Trichlormethan/ Chloroform	CHCl_3	Frigen™ / Freon™ 20
	Tetrachlormethan/ Siliziumtetrachlorid	CCl_4	Frigen™ / Freon™ 10
B: Hydro-Fluoro-Ether	Methylnonafluorbutylether + Methylnonafluorisobutylether	$\text{C}_5\text{F}_9\text{H}_3\text{O}$	Novec™ HFE-7100
	2-Trifluormethyl-3-Ethoxy- dodecafluorhexan	$\text{C}_9\text{F}_{15}\text{H}_5\text{O}$	Novec™ HFE-7500
C: Perfluorierte Kohlenstoff- Verbindungen	Perfluor-N-Methylmorpholin	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{NO}$	Fluorinert™ FC-3284
	Perfluor-N-Propylmorpholin	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{NO}$	Fluorinert™ FC-770
	Perfluor-tri-Tertbutylamin	$\text{C}_{12}\text{F}_{27}\text{N}$	Fluorinert™ FC-43
	Perfluordecalin	$\text{C}_{10}\text{F}_{18}$	PF-5070 Bestandteil von Fluosol™

Tab. 2.3.2-2: Systematische Bezeichnungen, Summenformeln und Markennamen der im Rahmen dieser Arbeit getesteten Lösemittel. Frigen™ ist ein Markenname der Firma **Degussa**, Freon™ der Firma **DuPont**. Novec™ und Fluorinert™ sind Markennamen der Firma **3M**. Fluosol™ ist in Markenname der Firma **Green Cross** (JP)

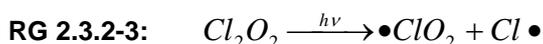
Alle drei Verbindungsklassen werden hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile im folgenden Abschnitt etwas näher betrachtet. Die chemische Stabilität, sowie die sicherheitstechnisch-ökologischen Aspekte werden dabei zusammen diskutiert, weil beide Gebiete eng miteinander verknüpft sind. Es folgt eine kurze kommerzielle Betrachtung der Lösemittelwahl.

Die physikalischen Eigenschaften der Substanzen stehen schließlich bei der Analyse der Vorgänge im Flüssigkeitsstrahl im Mittelpunkt der Betrachtungen, auf dessen Stabilität sie einen entscheidenden Einfluss haben. Tabelle 2.3.2-2 zeigt eine Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit getesteten Substanzen mit ihrem systematischen Namen, ihrer Summenformel sowie ihrer Handelsbezeichnungen.

2.3.2.1.1 Chlor-Kohlenwasserstoffe (aus der Reihe der Freone™)

Zur Gruppe der Chlor-Kohlenwasserstoffe zählen unter anderem großtechnisch bedeutende Lösemittel wie etwa Dichlormethan und Chloroform.

Einige Vertreter der Verbindungsklasse der Freone sind aufgrund ihres Ozon schädigenden Potenzials in der letzten Zeit verstärkt in Verruf geraten. Ihr technischer Einsatz wird daher global stetig weiter reduziert und unterliegt mittlerweile auch auf internationaler Ebene restriktiven gesetzlichen Reglementierungen [UN98]. Dazu zählen vor allem die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe [Wue95], [Tsv02], [US-EPA02], eine Untergruppe der Freone, welche als potenzielle Lösemittel ebenfalls interessant sind, hier jedoch ausgeklammert werden. Die Ozon schädigende Wirkung beruht auf der Bildung freier Halogen-Radikale in der Stratosphäre, hervorgerufen durch den UV-Anteil der Sonnenstrahlung. Photonen dieser Wellenlängen sind energiereich genug, um die Spaltung einer C-Cl-Bindung hervorzurufen, welche durch Anwesenheit von Fluor-Atomen am selben Kohlenstoff durch deren negativen Induktiv-Effekt (-I-Effekt) zusätzlich geschwächt ist. Freie Chlorkradikale unterstützen den Abbau der Ozonmoleküle in der Stratosphäre über folgende Teilprozesse [Mor96]:



Was diesen Prozess besonders schädlich macht, ist die Tatsache, dass ein einziges Chloratom dabei beliebig viele Ozon-Moleküle zerstören kann, weil es nach Ablauf der Kettenreaktion wieder als Radikal freigesetzt wird.

Neben dem Ozon schädigenden Potenzial kommt noch ein weiterer schwerwiegender Nachteil hinzu: Einige Vertreter dieser Gruppe, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, aber auch in geringerem Umfang Chloroform, zeigen ein erhebliches gesundheitsschädliches Verhalten. Diese Wirkung basiert ebenfalls auf der relativ leichten Spaltbarkeit der C-Cl-Bindung, wobei in diesem Fall nicht die Halogen-Radikale, sondern die (Chlor-)Alkyl-Radikale der ausschlaggebende Faktor sind.

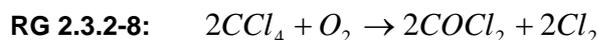


Die Toxizität des Chloralkylradikals steigt mit zunehmender Anzahl der im Radikal gebundenen Cl-Atome. Chloralkylradikale sind starke Alkylierungsmittel und wirken im menschlichen und tierischen Organismus stark mutagen und cancerogen [Vol95].

Für ihre Anwendung als Lösemittel des Chlors spielt diese Nebenreaktion jedoch keine wesentliche Rolle, da sie kaum elementares Chlor verbraucht. Dies gilt umso mehr, je höher chloriert die entsprechende Substanz ist. Ein möglicher Reaktionspfad zwischen Chlor-Kohlenwasserstoffen und elementarem Chlor unter Lichteinwirkung könnte wie folgt ablaufen:



Chemisch betrachtet ist ihre hohe thermische Resistenz und geringe Brennbarkeit ein wichtiger Vorteil der Stoffgruppe der Freone, den man sich auch technisch bei der Feuerbekämpfung zu Nutze macht, wo einige dieser Substanzen, insbesondere FCKWs, als sehr wirkungsvolle Löschmittel eingesetzt werden. Wird jedoch die Zersetzungstemperatur der Substanzen, die unter Umständen sehr hoch liegen kann (z.B. im Falle von CCl_4 bei $982^\circ C$), überschritten, so ist in Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von Phosgen ($COCl_2$) möglich. Dies gilt beispielsweise auch für die Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff:



Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde aus dieser Stoffklasse Dichlormethan CH_2Cl_2 als Vertreter aus der Reihe der monomeren Chlor-Kohlenwasserstoffe (vgl.: **Abb. 2.3.2-1**) ausgewählt. Es besitzt gegenüber Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff eine wesentlich geringere Toxizität, jedoch auch den niedrigsten Siedepunkt, die niedrigste Viskosität und die geringste chemische Stabilität gegenüber Chlor unter allen drei genannten Substanzen.

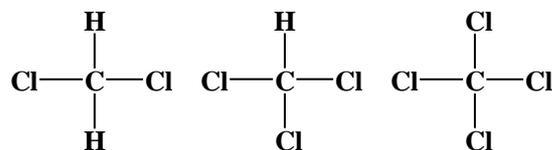


Abb. 2.3.2-1: Die drei monomeren Chlor-Kohlenwasserstoffe links: Dichlormethan (Freon™ 30), mittig: Chloroform (Freon™ 20) und rechts: Tetrachlorkohlenstoff (Freon™ 10) chemische Stabilität gegenüber Chlor, Siedepunkte und Viskosität der Stoffe nehmen von links nach rechts zu.

Der wohl größte potenzielle Vorteil der Chlor-Kohlenwasserstoffe für LCP könnte darin liegen, dass sie theoretisch nicht nur als Strahlmedium für den Laserlichttransport dienen können, sondern als einzige der drei genannten Stoffklassen bereits selbst Chlorquellen sind und daher keiner weiteren Chlorzusätze mehr bedürfen. Auf diese Weise könnten die Nachteile auf die Strahlstabilität, die beim Lösen von Chlorgas im Flüssigkeitsstrahl entstehen können, sehr wirkungsvoll umgangen werden.

2.3.2.1.2 Hydro-Fluoro-Ether (HFEs)

Hydro-Fluoro-Ether sind Ether, deren Moleküle eine perfluorierte, eine hoch fluorierte Kohlenstoffkette, sowie eine nicht fluorierte Alkyl-Seitenkette besitzen. Letztere ist ein reaktives Zentrum des Moleküls, weil die *C-H*-Bindungen stark polarisiert sind. Die Polarisierung rührt auch hier vom starken negativen Induktiveffekt der Fluor-Reste her und ist dafür verantwortlich, dass die Hydro-Fluoro-Ether sich gegenüber perfluorierten Kohlenstoffverbindungen bei viel geringeren Temperaturen zersetzen (nach Angaben des Herstellers 3M, potenziell sogar noch vor dem Siedepunkt der Substanz, besonders bei den hoch siedenden Vertretern), wobei Fluorwasserstoff gebildet wird. Die Eliminierung von Fluorwasserstoff bei niedrigen Temperaturen ist dadurch gehindert, dass die Moleküle aufgrund ihrer besonderen Struktur keine 1,1- oder 1,2-Eliminierung erlauben, weil kein Fluoratom an ein und demselben *C*-Atom oder einem direkt benachbarten *C*-Atom sitzt, das ein Wasserstoffatom gebunden hat. *F*- und *H*-Atome tragende *C*-Atome sind bei allen HFEs über eine Sauerstoffgruppe voneinander getrennt (siehe **Abb. 2.3.2-2** und **2.3.2-3**). Hoch fluorierte Kohlenstoffverbindungen sind starke Treibhausgase; auch ihre Handhabung unterliegt daher seit einiger Zeit restriktiven gesetzlichen Bestimmungen [IPCC01], [Schw04]. Durch ihre nicht fluorierte Seitenkette verfügen die HFEs jedoch im Kontrast zu den perfluorierten Kohlenstoffverbindungen über deutlich geringere Lebensdauern in der Atmosphäre, was ihr Treibhausgas-Potenzial gegenüber jenem der FCs um ein Vielfaches reduziert [3M], [Sta05].

Eine Übersicht zum Umwelt schädigenden Verhalten von Vertretern aller drei Verbindungsklassen, die in dieser Arbeit getestet wurden, bietet **Tab. 2.3.2-3**:

Substanz	Gefahrensymbol	ODP	GWP
H ₂ O	/	0	0
Freon 30	Xn	<<1	9 [Wue95]
Freon 20	Xn	<1	30-40 [Wue95]
Freon 10	T	1	1800 [Wue95]
HFE-7100	/	0 [3M]	320 [3M]
HFE-7500	/	0 [3M]	210 [3M]
FC-3284	/	0 [3M]	8100 [3M]
FC-770	/	0 [3M]	<5000 [3M]
FC-43	/	0 [3M]	7700 [3M]
PF-5070	/	0	k. A.

Tab. 2.3.2-3: Gefahrenpotenzial und Umweltfaktoren getesteter Flüssigkeiten. ODP steht dabei für „Ozone Depletion Potential“ und ist ein Maß für die relative Schädlichkeit einer Substanz für die Ozonschicht, während GWP die Abkürzung für „Global Warming Potential“ darstellt, welche wiederum eine Aussage zur Wirkung einer Substanz als Treibhausgas macht. CO₂, das wichtigste Treibhausgas der Erde besitzt einen GWP-Wert von 1.

Darin nehmen die HFEs eine Mittelstellung ein: Zum einen besitzen sie wie die FCs kein Ozon

schädigendes Potenzial, was ein klarer Vorteil gegenüber den Freonen ist; andererseits sind sie wesentlich stärkere Treibhausgase als die beiden Freone Chloroform und Dichlormethan. Gleichzeitig gelten sie aber nach bisherigem Stand der Kenntnis genau wie die FCs als nicht toxische Substanzen, was ebenfalls einen Vorteil gegenüber den drei hier genannten Freonen darstellt.

Mit den FCs teilen die HFEs viele gemeinsame Eigenschaften, was sie zu potenziellen technischen Substituenten für die umweltschädlicheren und zum Teil wesentlich teureren FCs macht.

Der Vorteil der leichteren Abbaubarkeit in der Natur durch die nicht halogenierte Seitenkette geht jedoch mit einem entscheidenden Nachteil eben dieser Seitenkette einher: Sie kann nicht nur von Sauerstoff oxidiert sondern auch von Chlorradikalen angegriffen und chloriert werden und stellt damit eine Verlustquelle für freies, elementares Chlor im System dar. Außerdem wirkt sie als zusätzliche Wärmequelle für den Flüssigkeitsstrahl, weil die radikalische Substitution am Alkylrest exotherm verläuft.

Diese Substitutionsreaktion bedarf jedoch entweder einer photochemischen oder thermischen Aktivierung, damit sie in messbarem Umfang stattfindet. Wird diese unterbunden, so kann auch die Chlorierungsreaktion vermutlich massiv gedrosselt werden und das Stoffgemisch ist über längere Zeiträume ohne jegliche Veränderung in der chemischen Zusammensetzung lagerungsfähig. Dies bedeutet jedoch, dass entsprechende apparative Vorkehrungen getroffen werden müssen, welche eben diese Bedingungen ermöglichen, was unbestreitbar einen technischen Mehraufwand darstellt.

Aus der Reihe der HFEs wurden folgende zwei Flüssigkeiten auf ihre Tauglichkeit als Strahlmedien für LCP hin getestet: HFE-7100 und HFE-7500. Beim ersten Stoff handelt es sich um ein Gemisch aus zwei Isomeren, während HFE-7500 aus einer einzigen Verbindung zusammengesetzt ist.

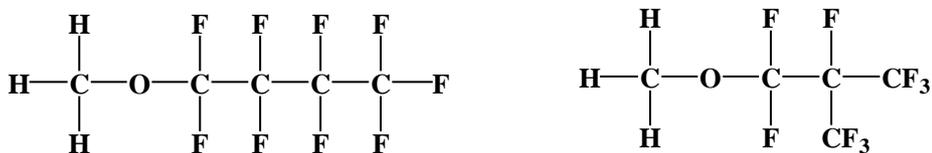


Abb. 2.3.2-2: Die beiden Isomeren im Gemisch Novec™ HFE-7100: links: Methylnonafluorbutylether und rechts: Methylnonafluoroisobutylether

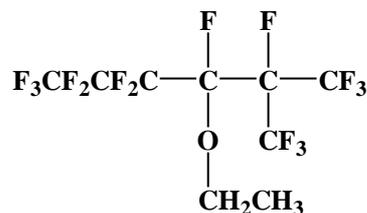


Abb. 2.3.2-3: Strukturformel von Novec™ HFE-7500:
 2-Trifluoromethyl-3-ethoxydodecafluorhexan

Neben unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften weisen beide getesteten HFEs möglicherweise auch ein etwas unterschiedliches chemisches Verhalten auf: HFE-7100 besitzt bezogen auf eine konstante Volumenmenge der Substanz ca. 6,5% weniger *H*-Atome, welche potenziell durch *Cl*-Atome substituiert oder als *HF* abgespalten werden können. Darüber hinaus sind *H*-Atome, welche an endständigen *C*-Atomen einer Kette gebunden sind, potenziell weniger reaktiv [Vol96]. Beide Aspekte sprechen daher für eine etwas höhere chemische

Stabilität von HFE-7100. In wieweit dies jedoch einen messbaren Einfluss auf das Verhalten der beiden Substanzen im Experiment hat, wird noch zu klären sein.

2.3.2.1.3 Perfluorierte Kohlenstoffverbindungen (FCs)

Perfluorierte Kohlenstoffverbindungen stellen zweifellos die eleganteste Variante zur Lösung des Gastransportproblems im Flüssigkeitsstrahl dar und zwar aus chemischen wie physikalischen Gründen:

1. Die *C-F*-Bindung gehört zu den thermodynamisch stabilsten, die der Kohlenstoff mit Fremdatomen eingeht (neben jenen mit den Elementen Sauerstoff und Stickstoff); folglich ist der Austausch eines Fluor-Atoms gegen ein Chlor-Atom energetisch nicht begünstigt. Die Abspaltung von *HF* aus dem Molekül, wie etwa bei den HFEs, ist aufgrund des Nichtvorhandenseins gebundenen Wasserstoffs auch nicht möglich, auch nicht bei höheren Temperaturen. Hierfür wäre die Anwesenheit einer Restfeuchtigkeit als Wasserstoff-Quelle erforderlich.

2. Perfluorierte Kohlenstoffverbindungen besitzen die höchsten Löslichkeiten für niedermolekulare Gase unter allen Flüssigkeiten bei gleichzeitigem chemisch völlig passivem Verhalten gegenüber den gelösten Gasteilchen. Diese Eigenschaft ist schon lange bekannt und wurde bereits in Wissenschaft und Medizin umfassend genutzt: In der Chemie ist sie beispielsweise von besonderem Interesse für die organische Synthese, weil sie Reaktionen in flüssigen Medien ermöglicht, welche sich gegenüber den reaktiven Komponenten vollkommen inert verhalten [End00]; in der Medizin wurden diese Substanzen aufgrund ihrer hohen Gaslöslichkeit und ihrer geringen Toxizität als Blutersatzstoffe erfolgreich in der Humanmedizin getestet und eingesetzt [Rie78], [Rie82], [Low01], [Cla84]. In diesem Kontext hat sich von den getesteten Substanzen insbesondere Perfluordecalin hervorgetan, das als Bestandteil des synthetischen Blutes Fluosol™ der Firma Green Cross (JP) erfolgreich eingesetzt wurde. Neben den hier genannten Beispielen wäre noch eine Vielzahl weiterer Anwendungsmöglichkeiten zu nennen.

Ein großer Nachteil der Vertreter dieser Stoffklasse ist, wie bereits oben angedeutet wurde, ihr stark Treibhaus förderndes Potenzial, das bei einigen Substanzen um den Faktor 10^4 höher liegen kann, als bei anderen klassischen Klimakillern, wie CO_2 und Methan [IPCC01], [Schw04]. Dieses Verhalten beruht zum einen auf der starken Absorption langwelliger IR-Strahlung, welche von der Erde abgegeben und durch diese Substanzen am Verlassen der Atmosphäre gehindert wird, zum anderen an ihrer sehr langen Lebensdauer in der Atmosphäre, weil ihre Moleküle kaum über chemische Angriffstellen verfügen. Ihr kommerzieller Einsatz unterliegt daher mehr oder weniger strengen Reglementierungen, die sich in naher Zukunft jedoch noch verschärfen werden.

Sollten sie dennoch für den technischen Einsatz etwa im Rahmen des LCP-Verfahrens unverzichtbar sein, so wird ein funktionierendes Recycling-System für die Rückgewinnung des

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]	Quelle
<i>C – H</i>	$337,2 \pm 0,8$	[Her69]
<i>C – Cl</i>	$397,29 \pm 29$	[Ovc65]
<i>C – F</i>	536 ± 21	[Gay68]
<i>C – C</i>	$607,21 \pm 21$	[Dar70]
<i>C – N</i>	770 ± 4	[Dav68]
<i>C – O</i>	$1076,5 \pm 0,4$	[Dar70]

Tab. 2.3.2-4: Bindungsenergien verschiedener, in den Molekülen der neuen Lösemittel auftretender, kovalenter Bindungen

Lösemitteln sowohl aus Umweltschutzgründen wie auch aus wirtschaftlichen Erwägungen zwingend erforderlich sein, weil sie neben ihrem Umwelt schädigenden Verhalten auch noch sehr kostspielige Substanzen sind.

Bei den perfluorierten Kohlenstoffverbindungen wurden Vertreter dreier verschiedener Klassen getestet: Ein perfluoriertes, tertiäres Amin, zwei Vertreter aus der Gruppe der perfluorierten heterozyklischen Aliphaten, der Perfluor-Morpholine und ein perfluoriertes cyclisches Alkan: Es handelt sich dabei um gängige Perfluorkohlenstoffverbindungen, für die es bereits in einem anderen technischen Kontext Anwendungen gibt, etwa als Kühlmittel in der Elektronikindustrie, und die dadurch entsprechend kostengünstiger sind.

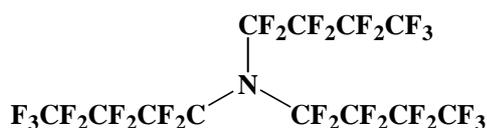


Abb. 2.3.2-4: Perfluor-tri-tertbutylamin (Fluorinert™ FC-43)

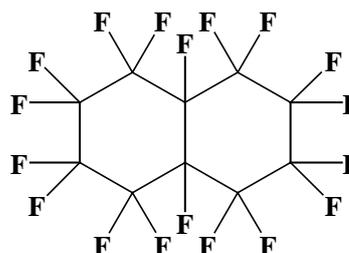


Abb. 2.3.2-5: Perfluorodecalin
ein perfluoriertes cyclisches Alkan
(Bestandteil von Fluosol™ einem
Blutersatzstoff der Firma Green Cross)

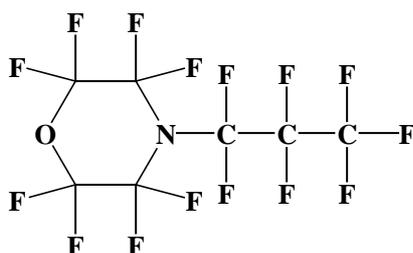


Abb. 2.3.2-6: Perfluor-N-
Propylmorpholin
(Fluorinert™ FC-770)

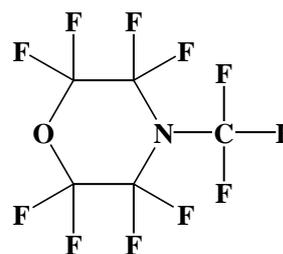


Abb. 2.3.2-7: Perfluor-N-
Methylmorpholin
(Fluorinert™ FC-3284)

Auch hier unterscheiden sich die getesteten Spezies sowohl physikalisch wie chemisch untereinander, wobei aus chemischer Perspektive vor allem die Frage nach dem Einfluss der Hetero-Atome *O* und *N* in den Molekülen im Hinblick auf deren photochemische und thermische Stabilität von Interesse sein wird.

2.3.2.2 Kommerzielle Aspekte der Lösemittelwahl

Für die Funktionalität des Prozesses weniger von Bedeutung aber dennoch sehr wichtig für den technischen Einsatz sind auch einige kommerzielle Aspekte, wie etwa die Verfügbarkeit der Substanzen in großtechnischem Maßstab sowie ein moderates Preisniveau bei Anschaffung und Entsorgung. Tabelle 2.3.2-5 zeigt die gegenwärtigen Listenpreise für die in dieser Arbeit getesteten Lösemittel.

Aufgrund ihrer einfachen Struktur und ihrer vielseitigen Anwendung in verschiedensten Industriezweigen, vor allem als resistente Lösemittel, werden die Chlorkohlenwasserstoffe, insbesondere Methylenchlorid (Dichlormethan) weltweit in großem Maßstab hergestellt und sind daher unschlagbar günstig. Anders verhält es sich bei den HFES und den FCs: Die

2. Ansätze zur Neugestaltung des Wafering-Prozesses mit Hilfe laser-chemischer Verfahren
 2.3.2 Potenzielle Lösemittel für Chlor beim LCP-Verfahren

Anwendungsgebiete beider Substanzklassen sind sehr speziell und die Stoffe entsprechend relativ teuer in der Herstellung, nicht zuletzt aufgrund ihres hohen Fluorgehaltes, was sich schließlich auch in ihrem Endpreis niederschlägt.

Handelsbezeichnung	Listen-Preis [€/kg]	Lieferant
Frigen™ / Freon™ 30	12,92	CARL ROTH
Frigen™ / Freon™ 20	16,94	CARL ROTH
Frigen™ / Freon™ 10	23,56	Sigma-Aldrich
Novec™ HFE-7100	39,95	3M
Novec™ HFE-7500	81,40	3M
Fluorinert™ FC-3284	82,45	3M
Fluorinert™ FC-770	90,40	3M
Fluorinert™ FC-43	172,05	3M
PF-5070 Bestandteil von Fluosol™	370,00	Connect Marketing (CH)

Tab. 2.3.2-5: Handelspreise der im Rahmen dieser Arbeit getesteten Lösemittel und verwandter Stoffe (Stand: 12/2008)

Die Herstellung der Substanzen erfolgt durch elektrochemische Reaktion mit Flußsäure, während die gängigen Chlorkohlenwasserstoffe zum Teil als Abfallprodukte in der chemischen Synthese anfallen. Die FCs und HFEs sind schlechte Lösemittel für andere flüssige organische Substanzen, nicht jedoch für Gase. Ihr breitestes Anwendungsgebiet liegt bei der Verwendung als Kühlmittel für elektrische und elektronische Bauteile, sowie für einige physikalische Testanwendungen, wie etwa Temperaturkalibrierungen, Temperatur-Schock-Prüfungen, etc. Da es sich hierbei eher um Nischenanwendungen im Hochtechnologiebereich handelt, ist ihr jährliches Produktionsvolumen sehr begrenzt und liegt nur bei einem Bruchteil von dem der Chlorkohlenwasserstoffe.

Tabelle 2.3.2-6 führt exemplarisch einige Verwendungsgebiete der drei getesteten Stoffklassen auf:

Stoffklasse	Technische Anwendungsgebiete [Röm95], [3M]
Chlor-Kohlenwasserstoffe (insbesondere Dichlormethan)	- Lösemittel und Extraktionsmittel in der Lebensmittel-, Textil-, Leder-, Metall- und Kunststoff-Industrie - Bestandteil von Abbeiz-, Entfettungs- und Reinigungsmitteln - Treibmittelzusatz für Polyurethanschäume und Sprays
Perfluorierte Kohlenstoff-Verbindungen	- Kühlmittel in der Hochleistungselektronik (Radarsender, Hochspannungstransformatoren, Laser, Netzteile, Computer-Module) - Eichsubstanzen in der Messtechnik - Hydraulikflüssigkeiten - Blutersatzstoffe (Perfluordecalin, Tri-tert-Propylamin)
Hydro-Fluoro-Ether	- Kühlmittel in der Hochleistungselektronik

Tab. 2.3.2-6: Kommerzielle Anwendungen von Chlor-Kohlenwasserstoffen sowie hoch fluorierter und perfluorierter Verbindungen des Kohlenstoffs

2.3.2.3 Fazit zur Lösemittelwahl

§ 2.3.2-1:

Unabhängig von der Wahl der Lösemittelklasse wird für ein neues Wafering-Konzept ein effektives Recycling des verwendeten Lösemittels vorzusehen sein, weil die zur Wahl stehenden Substanzen entweder Ozon schädigend sind oder starke Treibhausgase. Aus diesem Grund ist deren Emission in die Atmosphäre ein ökologisches Tabu.

§ 2.3.2-2:

Sollten die chlorierten Kohlenwasserstoffe sich auch in der Praxis als praktikable Alternative bei der Lösemittelwahl für Chlor erweisen, so sind sie den anderen beiden Stoffklassen vorzuziehen, weil sie gegenüber diesen aus kommerzieller Sicht klare Vorteile besitzen, indem sie zu deutlich niedrigeren Marktpreisen verfügbar sind als die HFes und FCs. Ihre Toxizität spielt dabei eine untergeordnete Rolle, weil der Prozess großtechnisch ohnehin in geschlossenen Systemen ablaufen muss, um Emissionen zu vermeiden.

§ 2.3.2-3:

Aus chemischer Sicht sind die FCs klare Favoriten, weil sie über die höchsten Beständigkeiten gegenüber Chlor und die höchsten Gaslöslichkeiten verfügen.

§ 2.3.2-4:

Die HFes nehmen auf mehreren Ebenen eine Mittelstellung zwischen den Chlor-Kohlenwasserstoffen und den FCs ein, etwa beim Preisniveau, der chemischen Stabilität sowie einigen Umweltaspekten.

2.3.3 Prozesse im Flüssigkeitsstrahl – Laserlichtleitung und Ätzmedientransport

Neben den Prozessen an der Substratoberfläche wird das Abtragspotenzial des Laser-Flüssigkeitsstrahls auch wesentlich durch all jene Vorgänge bestimmt, welche im Flüssigkeitsstrahl noch vor Erreichen der Substratoberfläche ablaufen und dessen Stabilität, die Verfügbarkeit reaktiver Teilchen oder die Laserlichtintensität beeinflussen. Es ist daher Gegenstand dieses Kapitels, all jene Parameter zu betrachten, welche auf die Vorgänge im Strahl irgendeinen relevanten Einfluss ausüben, wobei nach Möglichkeit diese Auswirkungen hier auch quantifiziert werden sollen.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Flüssigkeitsstrahls ist vor allem dessen Stabilität und kompakte Strahllänge von Bedeutung, weil er nur im laminaren Zustand in der Lage ist, seine grundlegende Aufgabe im Prozess in Form eines flüssigen Lichtleiters variabler Länge wahrzunehmen.

Der Laserstrahl ist das wichtigste Abtragsinstrument beim LCP-Prozess. Der Spüleffekt des Flüssigkeitsstrahls sowie der chemische Angriff der darin enthaltenen Ätzmedien wirken lediglich abtragsunterstützend. Das thermische Abtragspotenzial des Laserstrahls ist umso größer, je höher die Restleistung des Laserlichts ist, die auf der Substratoberfläche ankommt. Im Zusammenhang mit dem Laserstrahl sind daher vor allem jene Faktoren von besonderem Interesse, welche zur Reduzierung der Intensität der Strahlung potenziell beitragen können, wie etwa verschiedene Absorptionseffekte im oder Auskopplungseffekte aus dem Flüssigkeitsstrahl. Die Aufgabe der Ätzreagenzien im Flüssigkeitsstrahl besteht darin, das durch den Laserstrahl auf thermischem Wege abgetragene Silizium so zu modifizieren, dass es schnell und effektiv vom Ätzherd abtransportiert werden kann. Dies erfolgt umso besser, je mehr Ätzteilchen am Reaktionsherd zur Verfügung stehen, was nur zum Teil durch direkte Zudosierung der Ätzreagenzien in die Lösung bewerkstelligt werden kann. Handelt es sich bei den eigentlichen Ätzteilchen um Radikale, so müssen auch all jene Verlustquellen berücksichtigt werden, welchen diese Teilchen nach ihrer Generation im Strahl ausgesetzt sind, etwa Rekombinationsprozesse oder Nebenreaktionen.

2.3.3.1 Das Subsystem >>Flüssigkeitsstrahl<<

Zentral für die Wahrnehmung seiner Aufgabe bei LCP ist eine hohe Stabilität des Flüssigkeitsstrahls, die sich – wie bereits angedeutet – durch eine kompakte Strahllänge auszeichnet. Diese muss erfahrungsgemäß mindestens 1 – 2 *cm* länger sein, als die Kantenlänge der zu schneidenden Silizium-Scheiben, damit sie sich für den Wafering-Prozess eignet.

Zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Strahlstabilität sind bisher nur rudimentäre Informationen und Vermutungen vorhanden. Es gilt jedoch als nahe liegend, dass folgende Faktoren dabei eine wichtige Rolle spielen:

1. die fließdynamischen Eigenschaften des Strahlmediums
2. Temperaturgradienten im Flüssigkeitsstrahl
3. die Phasenhomogenität des Flüssigkeitsstrahls
4. die Anwesenheit und die Fließgeschwindigkeit eines Gasmantels um den Flüssigkeitsstrahl herum.

2.3.3.1.1 Fließdynamische Einflüsse auf die Strahlstabilität

Die wichtigsten fließdynamischen Eigenschaften der verwendeten Lösemittel sind in Tabelle 2.3.3-1 zusammengefasst:

Substanz	Dichte [g/cm^3]	Viskosität [$mPa*s$]	Oberflächenspannung [mN/m]
H ₂ O	1,00	1,00 (20°C) 0,891 (25°C)	72,8 (20°C) 67,9 (50°C)
Freon 30	1,325 (20°C)	0,43 (20°C)	26,5 [Aldrich_CH2Cl2]
Freon 20	1,48 (20°C)	0,56 (20°C)	k. A. [Aldrich_CHCl3]
Freon 10	1,59 (20°C)	0,61 (20°C)	27 [Aldrich_CCl4]
HFE-7100	1,52	0,61	13,6 [3M_HFE-7100]
HFE-7500	1,61	1,24	16,2 [3M_HFE-7500]
FC-3284	1,69-1,73	0,71	9,5 [3M_FC-3284]
FC-770	1,793	0,8	14,8 [3M_FC-770]
FC-43	1,86	2,5	16,5 [3M_FC-43]
PF-5070	1,940	2,94	19,3 [Tre06]

Tab. 2.3.3-1: Fließdynamische Eigenschaften verwendeter Flüssigkeiten Die angegebenen Werte beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf 25°C.

Alle neuen Lösemittel besitzen eine zwischen 30 bis 95 % höhere **Dichte** als das Wasser. Zum Einfluss der Dichte auf den Prozess sind bisher keinerlei Informationen aus der Literatur verfügbar und auch ein theoretisches Abschätzen ihrer Wirkung auf die Strahlform ist im Vorfeld sehr schwierig.

Die hohe **Oberflächenspannung** des Wassers wird erwartungsgemäß von keinem der fast ausnahmslos unpolaren organischen Lösemittel erreicht oder gar übertroffen. Der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Strahlstabilität bietet jedoch aus theoretischer Sicht einigen Raum für Spekulationen: Hohe Oberflächenspannungen könnten einerseits dazu beitragen, dass sich Flüssigkeitströpfchen nicht frühzeitig seitlich aus dem Strahl herauslösen, was seine laminare Form zerstören würde. Demnach würden hohe Oberflächenspannungen stabilisierend auf den Flüssigkeitsstrahl wirken. Allerdings ist auch genau das Gegenteil denkbar, nämlich, dass sie die Flüssigkeitströpfchenbildung am Ende des Strahls fördern, die den Abriss des Strahls verursacht. Bisher gibt es aber noch keine konkreten Anhaltspunkte für einen stichhaltigen Beleg einer der beiden Deutungsansätze.

Etwas weiter ist man bei der Abschätzung des Einflusses der **Viskosität** auf die Strahlstabilität. Hier wird gegenwärtig davon ausgegangen, dass hoch viskose Flüssigkeiten stabilisierend auf die kompakte Länge des Strahls wirken. Hinweise für solch ein Verhalten gibt es aus praktischen Experimenten wie etwa von [Mun98], die zum Teil auch umfassend theoretisch unterlegt sind. Allerdings wurden die in der angegebenen Quelle beschriebenen Experimente im Niederdruckbereich von nur wenigen *bar* durchgeführt, während die LMJ/ LCP-Anlage bei

einem Flüssigkeitsdruck von mehreren 100 bar arbeitet. Es besteht daher die Möglichkeit, dass beide Systeme nicht direkt miteinander vergleichbar sind.

Bezüglich der Viskosität erweisen sich die hoch siedenden perfluorierten Verbindungen, Decafluoropentan und FC-43 als die besten Alternativen zu Wasser, weil sie über deutlich höhere Werte bei der Viskosität verfügen als das Wasser selbst, während die Freone hier am schlechtesten abschneiden.

Die Viskosität ist eine Größe, mit deren Hilfe die Fließgeschwindigkeit des Strahls indirekt beeinflusst werden kann. Bei konstantem, an der Düse anliegendem Flüssigkeitsdruck ist die Fließgeschwindigkeit des Strahls eine Funktion der Viskosität der Flüssigkeit:

$$\text{GL 2.3.3-1: } \vec{v} = f(\eta_L) \quad \text{bei: } p = \text{const.}$$

Erwartungsgemäß ist bei hoch viskosen Flüssigkeiten die Fließgeschwindigkeit des Strahls kleiner als bei niedrig viskosen.

Im Prozess wird die Fließgeschwindigkeit \vec{v}_{L_0} des flüssigen Mediums über den an der Düse anliegenden Flüssigkeitsdruck eingestellt. Je höher dieser ist, desto höher fällt auch \vec{v}_{L_0} aus. Bei wässrigen Systemen sind die Beträge des Drucks p der Flüssigkeit (in der Dimension [Pascal]) und deren Fließgeschwindigkeit \vec{v}_{L_0} (in der Dimension [ms⁻¹]) über folgende empirische Beziehung, der so genannten **Bernoulli-Gleichung**, miteinander verknüpft [Schm97]:

$$\text{GL 2.3.3-2: } \vec{v}_{L_0} = \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho_L}}$$

Mit: Δp = Druckdifferenz zwischen dem Flüssigkeitsdruck und dem Umgebungsdruck [Pascal];
 ρ_L = Dichte des Lösemittels [kg/L].

Für jede Viskosität gibt es eine optimale Fließgeschwindigkeit, die in den Experimenten empirisch ermittelt wird. Abweichungen von diesem Idealwert führen in der Regel zu starker Beeinträchtigung der Laminarität des Strahls bis hin zu dessen vollständiger Zerstörung.

Die Fließgeschwindigkeit des Strahls hat einen massiven Einfluss auf dessen Temperatur. Bei hohen Fließgeschwindigkeiten fällt selbst bei einem hohen Absorptionskoeffizienten des Lösemittels die Strahlerwärmung relativ moderat aus, während bei niedrigen Werten für \vec{v}_{L_0} die Temperatur des Strahls schon nach wenigen Zentimetern Strahlänge kritische Werte annehmen kann, die nahe oder gar über dem Siedepunkt des Lösemittels liegen.

Nachfolgende Graphik (**Abb. 2.3.3-1**) zeigt die Entwicklung der Strahltemperatur eines Wasserstrahls in Abhängigkeit von der Strahlänge bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken. Die Bestimmung des Temperaturgradienten erfolgte mit Hilfe numerischer Simulation des Erwärmungsprozesses anhand des Finite-Differenzen-Verfahrens im Programm Matlab™. Wie bei allen weiteren nachfolgenden Berechnungen so wurde auch hier davon ausgegangen, dass eine gleichmäßige Verteilung des Laserlichts über den gesamten Querschnitt des Flüssigkeitsstrahls vorliegt (Top-Head-Profil).

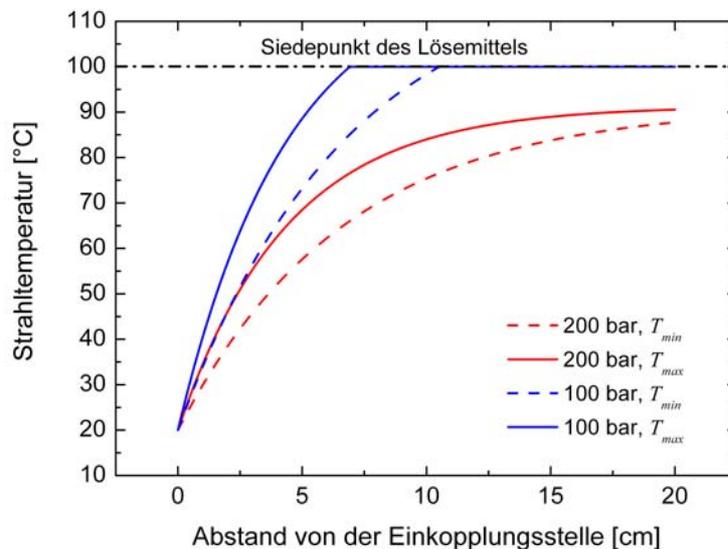


Abb. 2.3.3-1: Temperaturtönung im Wasserstrahl in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: 1064 nm; Laserleistung: 80 W; Düsendurchmesser: 50 μm . Die Werte für die Wärmekapazität und den Absorptionskoeffizienten des Wassers können **Tab. 2.3.3-2** entnommen werden. Die jeweils durchgezogene Linie beschreibt jenen Fall, bei dem der Laserstrahl die längste mögliche Strecke im Flüssigkeitsstrahl zurücklegt, was dann gegeben ist, wenn er stets im Glanzwinkel an der Innenseite des Flüssigkeitsstrahls gespiegelt wird. Die gestrichelte Kurve bezieht sich hingegen auf jenen Fall, bei dem der Laserstrahl auf kürzestem Wege den Flüssigkeitsstrahl durchquert, wenn er senkrecht diesen durchdringt. Die zu erwartende Temperatur liegt in der Praxis zwischen beiden Extremfällen, im Bereich zwischen beiden Kurven.

Demnach wäre bei einer 50 μm Düse und einer Fließgeschwindigkeit des Lösemittels von ca. 100 ms^{-1} selbst im besten Fall bereits nach mehr als 10 cm Entfernung von der Einkopplungsstelle keine kompakte Strahlänge mehr möglich, weil die Flüssigkeit an dieser Stelle des Strahls bereits siedet.

2.3.3.1.2 Thermodynamische Einflüsse auf die Strahlstabilität

Der **Temperaturtönung im Flüssigkeitsstrahl** kommt daher eine zentrale Bedeutung im Hinblick auf die Prozessstabilität zu. Sie besitzt einen mehrfachen Einfluss auf die in ihm ablaufenden Prozesse:

1. Eher gering dürfte die Wirkung auf die **Reaktionsgeschwindigkeit** der chemischen Reaktionen an der Substratoberfläche sein, weil die Flüssigkeitstemperatur gemessen an der Substrattemperatur, welche kurzzeitig über 1400 °C beträgt, kaum ins Gewicht fällt.
2. Ebenfalls denkbar ist eine **Veränderung der optischen Eigenschaften** des Strahls, z. B. bei der optischen Dichte in verschiedenen Bereichen des Strahls, welche dazu führen kann, dass zusätzliche Auskopplungsverluste auftreten.
3. Weit bedeutender ist jedoch eine Erhöhung der Flüssigkeitstemperatur für die **Gasbläschenbildung** im Strahl, die ab einer bestimmten stoffspezifischen, kritischen Temperaturschwelle bei jeder Strahlzusammensetzung auftritt. Mögliche negative Einflüsse auf das Gesamtsystem werden im Laufe dieses Kapitels noch ausführlicher diskutiert. Den

Extremfall bei der Gasbildung im Strahl bildet die bereits oben erwähnte Verdampfung des Lösemittels, die zur vollständigen Auflösung des Strahls führt.

Die Gefahr der Gasbläschenbildung, hervorgerufen durch Verdampfung des Lösemittels, besteht umso mehr, je höher der Dampfdruck des Lösemittels, je geringer seine Wärmekapazität und je niedriger sein Siedepunkt ist. Tabelle 2.3.3-2 enthält die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften der getesteten Lösemittel.

Substanz	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Verdampfungswärme am Sdp. [kJ/kg]	Wärmekapazität [kJ*kg ⁻¹ *C ⁻¹]
H ₂ O	0	100	2,26 × 10 ³	4,18
Freon 30	-95	39,8 bis 40	330,39 [Maj85]	1,18 [Per37]
Freon 20	-63,5	61	244,01 [Maj85]	0,97 [Ras67]
Freon 10	-95	76,7	193,86 [Maj85]	0,85 [Sub73]
HFE-7100	-135	61	30	0,28 [3M_HFE-7100]
HFE-7500	-38	128 -130	88,5	1,128 [3M_HFE-7500]
FC-3284	-73	49 - 52	105	1,100 [3M_FC-3284]
FC-770	-127	95	85,9	1,038 [3M_FC-770]
FC-43	-50	174	70	1,100 [3M_FC-43]
PF-5070	-10 bis -7	141-142	67,3	0,974 [Zho81]

Tab. 2.3.3-2: Thermodynamische Eigenschaften verwendeter Flüssigkeiten und verwandter Substanzen. Die angegebenen Werte beziehen sich – sofern nicht anders angegeben – auf 25°C.

Wie hier zu erkennen ist, verfügt keines der neuen Lösemittel auch nur über annähernd so hohe Werte bei der Verdampfungsenthalpie und der Wärmekapazität wie das Wasser. Dies könnte sich – wie bereits oben ausgeführt wurde – als schwerwiegender Nachteil der neuen Substanzen erweisen, weil sie dadurch anfälliger für schnelle Aufheiz- und Verdampfungsprozesse im Flüssigkeitsstrahl sind als Wasser. Besonders niedrige Wärmekapazitäten und Verdampfungswärmen besitzen HFE-7100 und Perfluordecalin. Aus thermodynamischer Sicht stellen sie hier – zumindest auf der Basis theoretischer Überlegungen – die ungünstigsten Alternativen zu Wasser dar.

Insgesamt betrachtet ist ein Temperaturanstieg im Flüssigkeitsstrahl während des Schneidprozesses als negativer Effekt einzustufen. Hinsichtlich der Faktoren, welche zur Erwärmung des Flüssigkeitsstrahls führen können, kann zwischen verschiedenen Wärmequellen unterschieden werden, die entweder auf rein physikalischen oder auf physikalisch-chemischen Vorgängen beruhen:

Zu den rein **physikalischen Effekten** zählt die Absorption der Laserstrahlung durch Lösemittel-Moleküle oder darin gelöste Teilchen, welche Molekülschwingungen und -Rotationen hervorruft, ohne dabei Bindungen zu spalten.

Chemische Effekte sind etwa die Freisetzung von Bindungsenergien durch **Rekombination** von Radikalen, die **Reaktion von Radikalen mit Molekülen** des Lösemittels oder **Solvatationsprozesse** an den sich im Zuge der Molekül-Spaltungen neu bildenden Teilchen.

Unter allen chemischen Wärmequellen stellen Radikal-Rekombinationen sicherlich die stärksten, Solvatationsvorgänge hingegen die mit Abstand schwächsten Wärmequellen dar. Chemische Erwärmungseffekte werden von einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Mediums begleitet, etwa von der Bildung neuer Spezies und dem Verlust gelöster Stoffe, z. B. elementaren Chlors im System.

Zunächst soll im Folgenden der Einfluss rein physikalischer Effekte auf die Strahlerwärmung, etwa die Lichtabsorption unterhalb der Spaltwellenlänge des Lösemittels quantifiziert werden. Die Änderung der Temperatur des Flüssigkeitsstrahls, welche durch die **Eigenabsorption der Laserstrahlung** bedingt ist, kann anhand der **Wärmetransportgleichung** beschrieben werden [Bäu00]. Diese lautet in der allgemeinen Form:

GL 2.3.3-3:
$$\frac{\partial(\rho \cdot c_p \cdot T)}{\partial t} = \nabla(\kappa(\nabla T)) - \vec{v} \cdot \nabla T \cdot \rho \cdot c_p + Q$$

Mit: ρ = Dichte des flüssigen Mediums; c_p = Wärmekapazität der Flüssigkeit; T = absolute Temperatur der Flüssigkeit [K]; t = Zeit [s]; ∇ = erste örtliche Ableitung nach allen drei räumlichen Dimensionen; κ = Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit [$JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$]; \vec{v} = Fließgeschwindigkeit des flüssigen Mediums; Q = Wärmequellen

Die zeitliche Änderung der Temperatur setzt sich darin aus drei Termen zusammen: 1. der Wärmeleitung, 2. der Konvektionsbewegung verursacht durch den sich bewegenden Flüssigkeitsstrahl und 3. den örtlichen Wärmequellen.

Betrachtet man nun den stationären Fall mit $\partial T / \partial t = 0$, also jenen Zustand, nachdem sich ein Gleichgewicht bezüglich der Temperaturverteilung im Strahl eingestellt hat und geht man näherungsweise davon aus, dass der Einfluss der Wärmeleitung im Verhältnis zur Wärmekonvektion vernachlässigbar ist, so vereinfacht sich die Gleichung für eine eindimensionale Betrachtung des Systems (relevant sei nur der Abstand z vom Punkt der Laserlichteinkopplung) wie folgt:

GL 2.3.3-4:
$$v \frac{dT}{dz} = \frac{Q}{\rho c_p}$$

Als Wärmequelle diene dabei ausschließlich die durch die Absorption des Laserlichts aufgenommene Energie. Für Q gilt demnach unter Rückgriff auf die sich aus dem **Lambert-Beer-Gesetz** ergebenden Beziehungen zwischen Intensitätsabnahme und Schichtdicke:

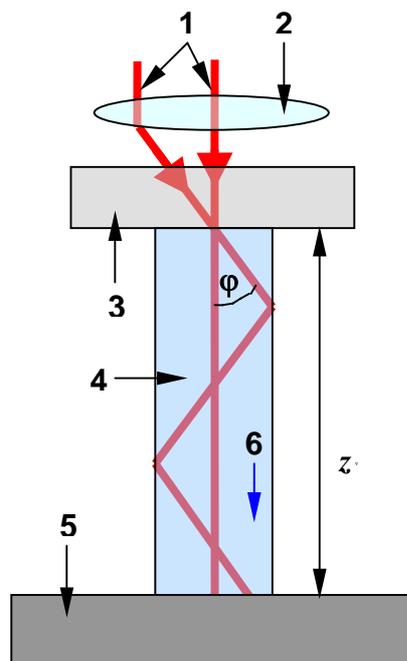


Abb. 2.3.3-2: Schematische Darstellung des Laserstrahlverlaufs im Flüssigkeitsstrahl. Der linke Strahlengang entspricht jenem Fall, bei dem der Laserstrahl stets in einem gewissen Winkel φ an der Phasengrenzfläche des Flüssigkeitsstrahls gespiegelt wird, während er rechts den Flüssigkeitsstrahl senkrecht durchquert; 1. Laserstrahl; 2. Linse; 3. Düse; 4. Flüssigkeitsstrahl; 5. Substrat; 6. Fließrichtung des Flüssigkeitsstrahls.

$$\text{GL 2.3.3-5: } Q = -\frac{dI}{dz} = I_0 \cdot \varepsilon \cdot e^{-\varepsilon z}$$

Mit: I = Intensität der Laserstrahlung im Abstand z von der Einkopplungsstelle in der Dimension [$\text{Js}^{-1}\text{cm}^{-2}$]; I_0 = Anfangsintensität des Laserlichts vor der Einkopplung in den Flüssigkeitsstrahl; ε = molarer Absorptionskoeffizient des flüssigen Mediums [cm^2mol].

Es wird dabei vereinfachend angenommen, dass der Absorptionskoeffizient über den gesamten Bereich des Flüssigkeitsstrahls konstant bleibt, was nicht exakt den realen Bedingungen entspricht. So hat beispielsweise bereits eine geringe Veränderung der Temperatur des Mediums auch eine Veränderung seines Absorptionskoeffizienten zur Folge.

Die Temperaturverteilung im Flüssigkeitsstrahl in Abhängigkeit von der Ortskoordinate z ergibt sich dann durch Integration zu Gleichung **GL 2.3.3-6**:

$$\text{GL 2.3.3-6: } T(z) = T_0 + \int_0^z \frac{I_0 \varepsilon}{\rho c_p \nu} \cdot e^{-\varepsilon z} dz = T_0 + \frac{I_0}{\rho c_p \nu} \cdot (1 - e^{-\varepsilon z})$$

Allerdings muss hier die Tatsache berücksichtigt werden, dass z nicht direkt der Schichtdicke entspricht, welche der Laserstrahl auf dem Weg durch den Flüssigkeitsstrahl durchqueren muss (vgl.: Abb. **2.3.3-2**).

Die effektive Wegverlängerung durch Totalreflexion des Laserstrahls an der Phasengrenzfläche des Flüssigkeitsstrahls kann über einen Winkelfunktionsterm in den Absorptionskoeffizienten einbezogen werden; der „bereinigte“ Absorptionskoeffizient ε ergibt sich dann aus dem tabellarischen Absorptionskoeffizienten ε_0 des flüssigen Stoffes wie folgt:

$$\text{GL 2.3.3-7: } \varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \frac{l}{l_0} = \frac{\varepsilon_0}{\cos(\varphi)}$$

Mit: l = gesamte Weglänge, die der Laserstrahl im Flüssigkeitsstrahl zurücklegt; l_0 = Flüssigkeitsstrahlänge; φ = Einfallswinkel.

Die Herleitung des Terms für den „bereinigten“ Absorptionskoeffizienten erfolgt in Unterkapitel **2.3.3.2**.

Die auf die Eigenabsorption des flüssigen Lichtleiters zurückführbare Temperaturerhöhung im Flüssigkeitsstrahl wurde stellvertretend für Wasser und eine perfluorierte Kohlenstoffverbindung (**FC-770**) berechnet. Die zur Berechnung erforderlichen optischen Eigenschaften der Lösemittel können Tabelle **2.3.3-3** entnommen werden.

FC-770 wurde als Vertreter der neuen Lösemittel auch deshalb ausgewählt, weil seine Moleküle mit Ausnahme der *C-H*-Bindung über alle Bindungstypen verfügen, die in den neuen Lösemitteln vorkommen: *C-C*, *C-F*, *C-O* und *C-N*. Auf diese Weise sollte bei FC-770 die größtmögliche Bandbreite an Schwingungs- und Rotationszuständen abgedeckt sein, welche im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit neuen Lösemitteln in den Molekülen vorkommen können.

Substanz	Brechungsindex n_D^{20}	Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ [cm^{-1}]	Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$ [cm^{-1}]
H ₂ O	1,33	$4,45 \times 10^{-4}$ [*]	$1,22 \pm 0,01 \times 10^{-1}$ [*]
Freon 30	1,424 [Sigma-Aldrich]	$3,5 \pm 6,06 \times 10^{-2}$ [*]	$1,46 \pm 0,02 \times 10^{-1}$ [*]
Freon 20	1,443 [Sigma-Aldrich]	$< 4,45 \times 10^{-4}$ [*]	$6,51 \pm 0,93 \times 10^{-2}$ [*]
Freon 10	1,46 [Wol08]	$3,0 \pm 0,51 \times 10^{-3}$ [*]	$1,28 \pm 0,04 \times 10^{-1}$ [*]
HFE-7100	1,269 (25°C) [3M]	$7,4 \pm 4 \times 10^{-3}$ [*]	$1,6 \pm 0,6 \times 10^{-2}$ [*]
HFE-7500	1,295 (25°C) [3M]	$7,4 \pm 4 \times 10^{-3}$ [*]	$1,6 \pm 0,6 \times 10^{-2}$ [*]
FC-3284	1,266 (25°C) [3M]	$8,8 \pm 4,2 \times 10^{-3}$ [*]	$2,2 \pm 0,47 \times 10^{-2}$ [*]
FC-770	1,27 (25°C) [3M]	$6,9 \pm 4,4 \times 10^{-3}$ [*]	$1,2 \pm 1,1 \times 10^{-2}$ [*]
FC-43	1,291 (25°C) [3M]	$6,9 \pm 1,8 \times 10^{-3}$ [*]	$\ll 2,5 \times 10^{-3}$ [*]
PF-5070	1,3145 [Sigma-Aldrich]	Keine Daten verfügbar	Keine Daten verfügbar

Tab. 2.3.3-3: Optische Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten im Rahmen dieser Arbeit. Die angegebenen Werte beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf 20°C.

Bei den optischen Eigenschaften gehen aus Tabelle 2.3.3-3 folgende Tendenzen hervor: Die perfluorierten Kohlenstoffverbindungen und die Hydrofluoroether besitzen die geringsten Brechungsindizes unter den getesteten Lösemitteln, während die Freone jeweils einen höheren Brechungsindex als Wasser aufweisen. Dies hat zur Konsequenz, dass die effektiven Weglängen des Laserstrahls bei Verwendung der FCs als Strahlmedium potenziell am längsten sind.

Wasser besitzt bei 532 nm die geringste Absorption unter allen getesteten Flüssigkeiten, allerdings sind die Absorptionskoeffizienten der anderen Substanzen bei dieser Wellenlänge auch durchgehend gering, so dass hier die Absorptionsverluste eher vernachlässigbar sind.

Anders verhält es sich bei 1064 nm Laserlichtwellenlänge. Hier sind die Absorptionsverluste bei Wasser am höchsten und bei den FCs am geringsten.

Die Ergebnisse der Berechnung der Temperaturtönung im Flüssigkeitsstrahl bei Wasser und FC-770 sind bei 1064 nm Wellenlänge und in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsstrahlänge in der Graphik in **Abb. 2.3.3-3** dargestellt. Für FC-770 wurde darüber hinaus ein Vergleich des Temperaturverlaufs im Strahl bei 532 nm und 1064 nm Laserlichtwellenlänge vorgenommen:

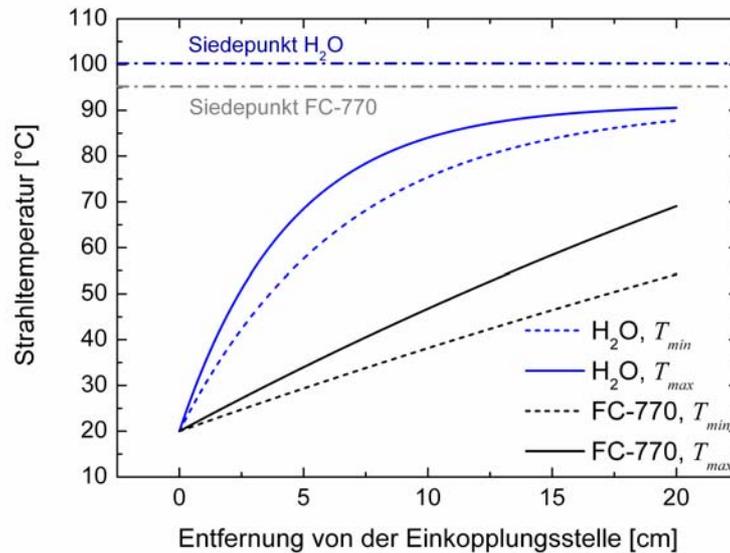


Abb. 2.3.3-3: Temperaturgradient im Flüssigkeitsstrahl in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: 1064 nm, Laserleistung: 80 W, Flüssigkeitsdruck: 200 bar, Düsendurchmesser: 50 μm. Die zu erwartende Temperatur liegt auch hier im Bereich zwischen beiden Kurven.

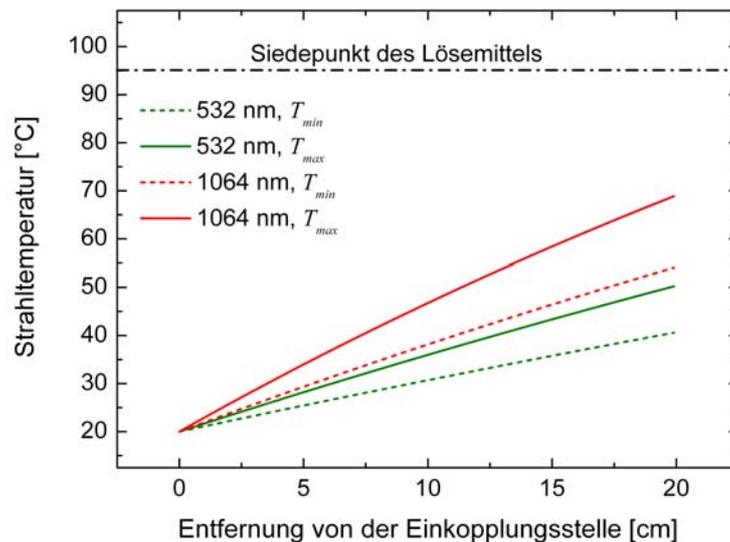


Abb. 2.3.3-4: Temperaturgradient im Flüssigkeitsstrahl bestehend aus dem perfluorierten Lösemittel FC-770 in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls bei zwei verschiedenen Laserlicht-Wellenlängen. Experimentparameter: Laserleistung: 80 W, Flüssigkeitsdruck: 200 bar, Düsendurchmesser: 50 μm. Die zu erwartende Temperatur liegt auch hier im Bereich zwischen beiden Kurven.

Aus den Abbildungen 2.3.3-3 und 2.3.3-4 ist klar erkennbar, dass weder beim Wasser noch bei der perfluorierten Verbindung die Temperatur des Flüssigkeitsstrahls die Siedetemperatur des flüssigen Mediums erreicht; dies trifft sogar für Strahlängen von 20 cm zu. Deutlich wird jedoch auch, dass die Strahltemperatur von Wasser bei großen Längen der Flüssigkeitssäule viel näher am Siedepunkt des Mediums liegt, als dies bei der perfluorierten Verbindung der Fall ist. Auf der Basis dieses rein thermischen Effektes erweisen sich die perfluorierten Substanzen bei

Verwendung von 1064 nm Laserlichtwellenlänge als die bessere Alternative bei der Lösemittelwahl für LCP.

Die Strahlerwärmung kann weiter reduziert werden, wenn an Stelle von 1064 nm Wellenlänge 532 nm verwendet werden. Dies gilt nicht nur für Wasser, sondern auch für die perfluorierten Verbindungen. Die Reduktion der Strahlerwärmung bei der kürzeren Wellenlänge fällt jedoch wesentlich geringer aus als bei Wasser, da die Substanzen bereits bei 1064 nm ein deutlich geringeres Absorptionsvermögen aufweisen.

Nach der **Strahlerwärmung** bedingt durch rein physikalische Effekte werden nun jene Wärmequellen näher betrachtet, welche auf der Basis **chemischer Prozesse im Flüssigkeitsstrahl** zu einem deutlichen Temperaturanstieg im System führen könnten. Solche chemischen Prozesse können einerseits Reaktionen sein, die im Zusammenhang mit der Zersetzung des Lösemittels durch Einwirkung von Laserstrahlung stehen; zum anderen kann es sich dabei um Vorgänge handeln, bei denen Halogen-Radikale beteiligt sind. Diese Prozesse stellen bei der gewählten experimentellen Anordnung den wahrscheinlicheren Fall dar. Hier soll noch einmal erwähnt werden, dass es ein erklärtes Ziel bei der Wahl der neuen Lösemittel war, solche Substanzen einzusetzen, welche über eine hohe thermische und photochemische Stabilität verfügen, um deren Zersetzung bei Einwirkung des Abtragslaserlichts bereits im Strahl zu verhindern. Daher konzentrieren sich die theoretischen Überlegungen hier nur auf den zweiten Fall. Dies sind jene Prozesse, an denen Halogen-Radikale, insbesondere Chlor-Radikale, beteiligt sind. Die folgende Tabelle bietet eine Übersicht zu den Reaktionsenthalpien verschiedener möglicher Prozesse mit Beteiligung von Chlor-Radikalen:

RG-Nr.:	Reaktion	$\Delta_R H$ [kJ/mol]	Quellen
RG 2.3.3-1:	$Cl \bullet (solv.) + Cl \bullet (solv.) \rightarrow Cl_2 (g)$	- 242,58	[Ler70]
RG 2.3.3-2a:	$R - CH_3 (l) + Cl \bullet (solv.) \rightarrow R - CH_2 \bullet (solv.) + HCl (g)$	- 21	[Vol96] [Qui01]
RG 2.3.3-3:	$R - CH_2 \bullet (solv.) + Cl_2 (solv.) \rightarrow R - CH_2 Cl + Cl \bullet (solv.)$	- 96	[Vol96]
RG 2.3.3-4:	$Cl \bullet + solv. \rightarrow Cl \bullet (solv.)$	k. D. v.	/

Tab. 2.3.3-4: Standard-Reaktionsenthalpien ΔH_R einiger chemischer Prozesse mit Beteiligung von Chlor-Radikalen im Flüssigkeitsstrahl

Dabei ist die Rekombination zweier Chlorradikale jene Reaktion, welche potenziell die höchste Wärmeenergie freisetzt. Mit großem Abstand folgt die Reaktion von Alkyllradikalen mit Chlormolekülen. Letztere ist jedoch nur bei jenen Substanzen möglich, deren Moleküle über an C-Atomen leicht abspaltbare Gruppen, etwa H-Atome, verfügen. Im vorliegenden Fall sind dies die beiden getesteten HFEs und Freon 30. Kaum von Bedeutung für die Strahlerwärmung dürften hingegen Solvatationsprozesse von Halogen-Radikalen sein.

Im Folgenden soll anhand eines konkreten Rechenbeispiels der Einfluss der Chlor-Radikal-Rekombination auf die Strahlerwärmung geprüft werden. Als Laserlichtquelle dient dabei ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$, welcher in den Flüssigkeitsstrahl eingekoppelt wird. Solche Laser besitzen gegenwärtig eine Ausgangsleistung von beispielsweise 15 Watt. Photonen dieser Wellenlänge reichen aus, Chlormoleküle homolytisch zu spalten. Als Quantenausbeute Φ wird dabei ein Wert von 0,35 angenommen

[Cam95], d. h. 35 % der eingestrahlten Photonen rufen tatsächlich eine Spaltung von Chlor-Molekülen hervor. Das Lösemittel selbst besitzt dabei eine relativ geringe Absorption der Laserstrahlung, vergleichbar jener des Wassers.

Unter Vernachlässigung der Wärmeleitfähigkeit, welche aufgrund ihres geringen Einflusses relativ zu den Wärmequellen und zur Konvektionsbewegung nicht berücksichtigt werden muss, gilt hier ebenfalls Gleichung **GL 2.3.3-4**:

$$\text{GL 2.3.3-4: } v \frac{dT}{dz} = \frac{Q}{\rho c_p}$$

Die darin enthaltene Wärmequelle Q berechnet sich aus folgenden Anteilen:

- 1.) der absorbierten Laserleistung durch das Chlor und das Lösemittel, welche nicht zur Bildung von freien Radikalen führt
- 2.) die bei der Rekombination der Chlorradikale frei werdende Bindungsenthalpie des Chlors $\Delta H_B(\text{Cl}_2)$.

Die freisetzbare Wärmemenge Q_W aus den in 1.) angegebenen Absorptionsvorgängen kann über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\text{GL 2.3.3-8: } Q_W = I \cdot \varepsilon_{\text{Cl}_2} \cdot (1 - \Phi_d) + I \cdot \varepsilon_{\text{solv}}$$

Mit: $\varepsilon_{\text{Cl}_2}$ = Absorptionskoeffizient des Chlors und $\varepsilon_{\text{solv}}$ = Absorptionskoeffizient des Lösemittels.
 Für $\varepsilon_{\text{Cl}_2}$ gilt:

$$\text{GL 2.3.3-9: } \varepsilon_{\text{Cl}_2} = [\text{Cl}_2] \cdot \sigma_{\text{Cl}} \cdot N_A$$

Mit: $[\text{Cl}_2]$ = molare Konzentration des Chlorgases; σ_{Cl} = Absorptionsquerschnitt des Chlors; N_A = Avogadro-Konstante.

Die vom Rekombinationsprozess der Chlorradikale entstammende Wärmemenge Q_W'' ergibt sich aus der Gleichung:

$$\text{GL 2.3.3-10: } Q_W'' = k_{\text{Cl-Cl}} \cdot [\text{Cl} \bullet]^2 \cdot \Delta H_{\text{Cl}_2}$$

Demnach erhält man für die Wärmequellen Q_W die Gesamtgleichung:

$$\text{GL 2.3.3-11: } Q_W = I \cdot (\varepsilon_{\text{Cl}_2} \cdot (1 - \Phi_d) + \varepsilon_{\text{solv}}) + k_{\text{Cl-Cl}} \cdot [\text{Cl} \bullet]^2 \cdot \Delta H_B(\text{Cl}_2)$$

Mit: $\Delta H_B(\text{Cl}_2) = 243 \text{ kJ/mol}$; $\sigma = 1,583 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ¹; $\varepsilon_{\text{solv}} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ²;
 $k_{\text{Cl-Cl}} = 1,2 (\pm 0,2) \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ³

Eine numerische Lösung der obigen Gleichungen anhand des Finite Differenzen Verfahrens⁴ ergab den in der Graphik in **Abb. 2.3.3-5** skizzierten Verlauf für die Temperaturverteilung im Flüssigkeitsstrahl in Abhängigkeit von der Ortskoordinate z (Abstand von der Einkopplungsstelle):

¹ [Mar93]

² Absorptionskoeffizient des Wassers bei 355 nm; Wasser kommt jedoch nicht als Lösemittel für Chlor in Frage; im vorliegenden Fall wurde lediglich eine dem Wasser vergleichbare, geringe Strahlungsabsorption angenommen, wie sie auch andere Lösemittel potentiell aufweisen können.

³ [Cam95].

⁴ Die Simulation wurde auch hier mit dem Programm Matlab[®] durchgeführt.

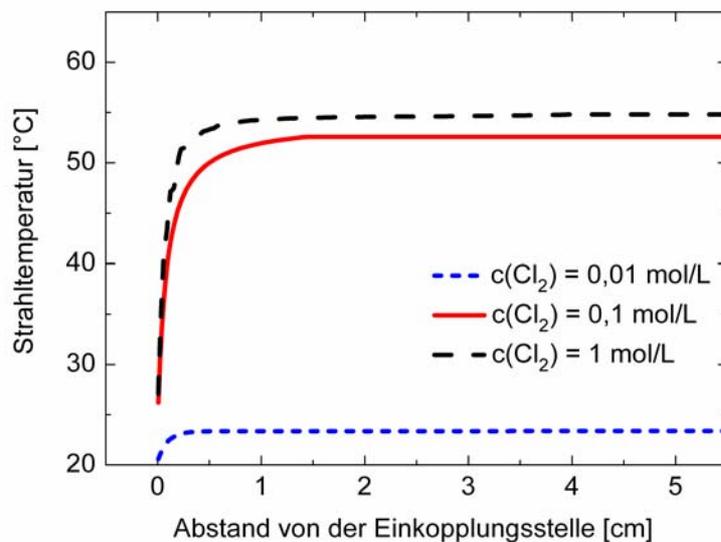


Abb. 2.3.3-5: Temperatur des Flüssigkeitsstrahls in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls. Der Flüssigkeitsstrahl, bestehend aus FC-770, enthält Zusätze elementaren Chlors in drei verschiedenen Konzentrationen: 1 mol/L, 0,1 mol/L und 0,01 mol/L. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: 355 nm, Laserleistung: 15 W, Flüssigkeitsdruck: 200 bar, Düsendurchmesser: 50 μ m.

Selbst bei einer sehr hohen Chlormolekül-Konzentration von 1 mol/L steigt die Strahltemperatur nur unwesentlich an. Die Radikal-Rekombination erweist sich demnach als eine gemessen an der Eigenabsorption des Lösemittels vernachlässigbare Wärmequelle. Gravierender sind jedoch die Veränderungen in der chemischen Komposition des Strahlmediums, welche mit der besagten Reaktion verknüpft sind und direkt zum nächsten Einflussfaktor auf die Stabilität des Flüssigkeitsstrahls hinführen, der **Phasenhomogenität**.

Störungen bei der Phasenhomogenität im Flüssigkeitsstrahl können entweder durch suspendierte Partikel, Flüssigkeitströpfchen oder Gasbläschen verursacht werden. Sie wirken in jedem Fall störend auf das System, wobei diese Beeinträchtigung unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann.

Die Präsenz von **Partikeln im Flüssigkeitsstrahl** wird apparativ durch den Einbau eines Filters der Porengröße von 2 Mikrometern zwischen Hochdruckschlauch und Coupling-Unit minimiert, wodurch Verunreinigungen aus den Vorratstanks effektiv vom Strahl ferngehalten werden können. Worauf diese Maßnahme jedoch keinen Einfluss hat, sind partikuläre Kontaminationen, welche erst in der Coupling-Unit selbst, etwa durch Zersetzung der Strahlkomponenten produziert werden. Solche Prozesse gilt es daher nach Möglichkeit zu unterbinden. Partikel können beispielsweise eine Verstopfung der Düse hervorrufen ebenso wie ein Streuen des Laserlichts im Flüssigkeitsstrahl, um hier nur zwei negative Folgeerscheinungen ihres Auftretens zu nennen.

Im Strahl auftretende **Gasbläschen** können ebenfalls einen Streueffekt hervorrufen und dadurch als eine bedeutende Verlustquelle für die Laserlicht-Intensität wirken. Viel wichtiger ist jedoch ihr Einfluss auf die Zerstörung der kompakten Länge des Strahls. Aus diesem Grund ist deren Auftreten im Strahl ebenfalls in keinem Fall erwünscht. Sie entstehen, wenn die Gaslöslichkeit aus verschiedenen Gründen bei gegebenen Bedingungen lokal überschritten wird. Das Fernhalten der Gasbläschen vom Flüssigkeitsstrahl wird im Standard-LMJ-System

durch den Einbau einer Entgasungsmembran gewährleistet, welche jedoch aus Materialien besteht, die nicht oxidationsbeständig sind und auf diese Weise den aggressiven Ätzmedien beim LCP-Verfahren nicht standhalten würden. Aus diesem Grund wird auf eine aktive Entgasung des flüssigen Mediums bei LCP verzichtet.

Es gibt eine Reihe möglicher Quellen für Gasbläschen im Flüssigkeitsstrahl. Die wichtigsten sollen hier kurz aufgeführt werden:

1. Perfluorierte Lösemittel weisen eine extrem hohe Löslichkeit für eine Vielzahl unterschiedlicher Gase auf, darunter auch für die Komponenten der Luft, mit Ausnahme der Edelgase [Gom04], [Rie82], [Rie78]. Dies führt dazu, dass diese Substanzen bereits bei ihrem Herstellungsprozess und ihrem späteren Transport mit diesen Gasen angereichert werden. Durch starke Druck- oder Temperaturschwankungen im System kann jedoch die Löslichkeit der Gase herabgesetzt und deren spontaner Austrieb aus der Flüssigkeit verursacht werden.

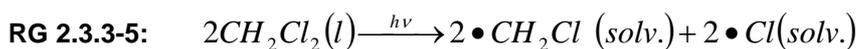
Gleiches gilt natürlich auch für all jene gasförmigen Stoffe, welche absichtlich in die Lösemittel eingetragen wurden, etwa elementares Chlor. Die Gefahr des Ausgasens ist umso höher, je näher der Gasgehalt der Flüssigkeit an der Sättigungsgrenze liegt. Tabelle 2.3.3-5 zeigt Gaslöslichkeiten einiger, im Rahmen der Experimente getesteten Flüssigkeiten. Hier wird klar ersichtlich, dass selbst jene Substanzen mit der höchsten Gaslöslichkeit nicht mehr als ca. 0,145 mol/L Chlorgas lösen können. Dies entspricht einer maximalen Cl-Atom-Konzentration in Lösung von ca. 0,29 mol/L.

Substanz	Luft-Löslichkeit [cm ³ /cm ³ Fl.]	Chlor-Löslichkeit [mol Cl ₂ /L Lsg.]
FC-3284	54 [3M]	0,06 [*]
FC-770	~41 [3M]	0,145 [*]
FC-43	26 [3M]	0,089 [*]

Tab. 2.3.3-5: Einige bekannte Gaslöslichkeiten verwendeter Flüssigkeiten im Rahmen dieser Arbeit und dazu verwandter Substanzen. Die angegebenen Daten beziehen sich auf Standardbedingungen (20 °C, 1064 mbar) Die Bestimmung der mit „*“ markierten Konzentrationen an Chlor im Lösemittel erfolgte durch iodometrische Titration.

2. Liegt die Strahltemperatur nahe am Siedepunkt der Flüssigkeit, so ist die Bildung von Siedebölen bestehend aus gasförmigem Lösemittel wahrscheinlich. Dieses Phänomen wird durch plötzliche Druckrelaxation in der Coupling Unit oberhalb der Düsenöffnung noch verstärkt. Allein aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die Strahltemperatur so niedrig wie möglich zu halten.

3. Der Ursprung von Gasbläschen im Flüssigkeitsstrahl kann jedoch auch in der Bildung neuer Stoffe im Zuge chemischer Prozesse in der Flüssigkeitssäule liegen. Ein solcher Fall tritt etwa dann auf, wenn aus Chlorverbindungen, welche als Chlorquelle dienen, Chlorradikale entweder thermisch oder photochemisch abgespalten werden, die dann zu elementarem Chlor rekombinieren, wie hier an einem konkreten Beispiel gezeigt:



Der **Einfluss von Flüssigkeitströpfchen** im Strahl ist jenem von Partikeln vergleichbar. Auch sie sind Streustellen für Laserlicht. Bei den perfluorierten Lösemitteln ist die Gefahr einer Emulsionsbildung am größten, weil sie weder Wasser noch gängige polare organische Lösemittel, die in der Regel zu Spülzwecken in der Anlage eingesetzt werden, wie etwa Isopropanol, Ethanol oder Aceton in nennenswerter Menge lösen. Gleiches gilt jedoch auch für aprotische Lösemittel, wie etwa Hexan.

Substanz	Löslichkeit von H_2O in der Substanz [ppm]	Löslichkeit der Substanz in H_2O [ppm]
Freon 30	k. A.	2000 (20°C) [Merck]
Freon 20	k. A.	800 (20°C) [Merck]
Freon 10	k. A.	80 (20°C) [Merck]
HFE-7100	95	12 [3M]
HFE-7500	k. A.	$< 3 \times 10^{-3}$ [3M]
FC-3284	14	< 5 [3M]
FC-770	14	1,3 [3M]
FC-43	7	< 5 [3M]

Tab. 2.3.3-6: Löslichkeit von Wasser in einigen Freonen, hoch fluorierten und perfluorierten Kohlenstoff-Verbindungen sowie Löslichkeit der Substanzen in Wasser. Die angegebenen Werte gelten bei 25°C.

Schon geringste Mengen flüssiger Fremdstoffe rufen in den perfluorierten Substanzen eine leichte Trübung hervor, welche die Qualität der optischen Eigenschaften dieser Substanzen massiv beeinträchtigt. Tabelle 2.3.3-6 führt einige, vom Hersteller 3M gelieferte Angaben zur Löslichkeit von Wasser in einigen perfluorierten Verbindungen und umgekehrt auf.

Etwas weniger kritisch sind die Lösungsverhältnisse bei einigen der HFEs. Hier werden sogar einige azeotrope Gemische mit gezielten flüssigen Fremdstoffbeimengungen vom Hersteller 3M in dessen Produktpalette angeboten, etwa mit Zusätzen von Ethanol oder trans-Dichlorethen.

2.3.3.1.3 Fazit zum Subsystem >>Flüssigkeitsstrahl<<

§ 2.3.3-1:

Nach bisherigen Erkenntnissen zum Einfluss der fließdynamischen Eigenschaften der Lösemittel könnten sich die schwer flüchtigen perfluorierten Verbindungen als vorteilhafte Alternative zu Wasser bei der Wahl als Strahlmedium erweisen, da sie über höhere Viskositäten als dieses verfügen.

§ 2.3.3-2:

Eine thermische Aktivierung der Ätzreaktion durch Erwärmung des Flüssigkeitsstrahls ist praktisch kaum möglich und vor dem Hintergrund der zahlreichen Nachteile, welche aus einer Strahlerwärmung für das System entstehen, nicht sinnvoll.

§ 2.3.3-3:

Die wichtigste Wärmequelle für den Flüssigkeitsstrahl ist die Eigenabsorption des flüssigen Mediums. Aus der Radikal-Rekombination oder der Reaktion zwischen Radikalen und Lösemittelmolekülen entstammende Wärmemengen beeinflussen die Strahltemperatur nur geringfügig. Die bei Solvatationsprozessen frei werdende Wärmeenergie ist vernachlässigbar.

§ 2.3.3-4:

Auf Wasser basierende, flüssige Lichtleiter sind zum Schneiden von Silizium-Wafern mit Hilfe von Lasern der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ grundsätzlich ungeeignet, unabhängig von der Wahl des Ätzmediums (*KOH* oder *HF/HNO₃*), da die Absorption des Wassers bei dieser Wellenlänge keine kompakte Strahllänge größer als 5 cm zulässt, wenn eine Düse des Durchmessers von $50 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet wird. Anders verhält es sich bei Strahlung der Wellenlängen 532 nm und 355 nm . Die Absorption des Wassers führt hier nur zu einer vernachlässigbar geringen Temperaturerhöhung im Strahl.

§ 2.3.3-5:

Perfluorierte Kohlenstoffverbindungen können hingegen auch bei 1064 nm Laserlichtwellenlänge als potenzielle Medien für den Flüssigkeitsstrahl eingesetzt werden.

2.3.3.2 Das Subsystem >>Laserstrahl<<

Primäre Aufgabe des Laserstrahls ist der vorwiegend thermische Abtrag des Siliziums. Dies ist durch bloßes Anschmelzen und anschließende Beseitigung der Schmelze anhand des Spüleffektes des Flüssigkeitsstrahls ebenso denkbar, wie durch sofortiges und vollständiges Verdampfen des zu beseitigenden Materials durch den Laserstrahl selbst. Für beide Prozessvarianten sind relativ hohe Leistungsdichten erforderlich. Generell sind die Leistungsverluste im flüssigen Lichtleiter höher als in Glasfasern. Dies beruht wesentlich auf der Tatsache, dass es sich beim Flüssigkeitsstrahl um ein relativ labiles Gebilde handelt, bei dem im zeitlichen Mittel die Beschaffenheit mehrfach wechselt, was zu zusätzlichen Lichtbrechungen und Auskopplungen führen kann aufgrund der sich parallel dazu verändernden optischen Eigenschaften des Lichtleiters.

Den genauen Einfluss dieser unerwünschten Phänomene zu quantifizieren, stellt eine große theoretische Herausforderung dar, welche einen tieferen Einstieg in die Fließdynamik des Flüssigkeitsstrahls und der daran gekoppelten optischen Effekte erfordert, der im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden kann. Aus diesem Grund sind bei den folgenden mathematischen Betrachtungen einige vereinfachende Annahmen vorgenommen worden, die jedoch für die Praxis bereits eine hohe Aussagekraft besitzen.

Dazu zählt beispielsweise die These, dass sich der Flüssigkeitsstrahl wie ein perfekter Zylinder verhält, wobei das Medium, aus dem er zusammengesetzt ist, eine strenge Phasengrenze zu seiner Umgebung besitzt, welche vorwiegend aus Raumluft besteht und eine deutlich geringere optische Dichte aufweist, als der Flüssigkeitsstrahl selbst.

2.3.3.2.1 Potenzielle Verlustquellen für die Laserlichtintensität

Die Intensität I_A des Laserstrahls an einem beliebigen Punkt A im Strahl ist gleich der Differenz aus der Laserintensität I_0 vor der Einkopplung in den Flüssigkeitsstrahl und dem Intensitätsverlust I_v auf der Strecke $\overline{EA} = a$ zwischen dem Einkopplungspunkt E und dem Punkt A .

$$\text{GL 2.3.3-12: } I_A = I_0 - I_v$$

I_v setzt sich dabei aus mehreren Komponenten zusammen: Ein erster Verlust-Teil wird ohne jegliche Veränderung der Wellenlänge aus dem Laserstrahl ausgekoppelt ($I_{v(ak)}$), weil beim Auftreffen des Strahls auf die Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig der Glanzwinkel überschritten wird. Ein weiterer Verlust-Teil wird diffus im Flüssigkeitsstrahl gestreut ($I_{v(str)}$) und erreicht dadurch das untere Ende des Flüssigkeitsstrahls nicht während ein dritter Teil vom flüssigen Lichtleiter absorbiert ($I_{v(ab)}$) und in Wärme (Molekülschwingungen) oder Lumineszenzstrahlung größerer Wellenlänge umgesetzt wird:

$$\text{GL 2.3.3-13: } I_v = I_{v(ak)} + I_{v(str)} + I_{v(ab)}$$

Alle drei Verlustgrößen sind jeweils eine Funktion des Weges „ l “, den der Laserstrahl durch den Flüssigkeitsstrahl zurücklegt:

$$\text{GL 2.3.3-14: } I_{v(ak)}, I_{v(str)}, I_{v(ab)} = f(l)$$

mit: $l \neq a$

Demnach gilt für den Gesamtverlust an Laserintensität von der Einkopplung E bis zu Punkt A :

$$\text{GL 2.3.3-15: } \int_0^a I_v dl = \int_0^a I_{v(ak)} dl + \int_0^a I_{v(str)} dl + \int_0^a I_{v(ab)} dl$$

Nach [Spi04] wird jedoch der weitaus größte Teil des Intensitätsverlusts durch Strahlungsabsorption des Lichtleiters (der Lösung und der darin gelösten Teilchen) verursacht. Es gilt:

$$\text{GL 2.3.3-16: } I_{v(ab)} \gg I_{v(ak)} + I_{v(str)}$$

wobei mit guter Näherung gilt:

$$\text{GL 2.3.3-17: } I_v \approx I_{v(ab)}$$

Damit vereinfacht sich **GL 2.3.3-15** zu:

$$\text{GL 2.3.3-18: } \int_0^a I_v dl \approx \int_0^a I_{v(ab)} dl$$

Streuungs- und Auskopplungsverluste sind gemessen an den Absorptionsverlusten dann vernachlässigbar, wenn der Flüssigkeitsstrahl über eine konstante Strahlqualität und relativ homogene optische Eigenschaften, etwa einen konstanten Brechungsindex und konstante Absorptionskoeffizienten für das eingekoppelte Laserlicht über seine gesamte Ausdehnung hinweg verfügt. Beide Faktoren können durch Änderungen der Temperatur im Flüssigkeitsstrahl stark beeinflusst werden. Starke Temperaturschwankungen sind jedoch in der Praxis in stabilen Systemen gerade nicht vorhanden, weil die Strahlstabilität erst gegeben ist, wenn eben solche Temperaturschwankungen, welche zu einer Vielzahl weiterer, den Flüssigkeitsstrahl destabilisierender Effekte, wie etwa Gasbläschenbildung, Sieden des Strahls, etc. führen, nicht auftreten. Auch aus diesem Grund ist obige vereinfachende Annahme gerechtfertigt.

2.3.3.2.2 Absorptionsverluste als Hauptverlustquelle für die Laserlichtintensität

Zur Berechnung des Absorptionsverlusts $I_{v(ab)}$ beim Durchqueren des flüssigen Mediums kann das **Lambert-Beersche Gesetz** herangezogen werden:

$$\text{GL 2.3.3-19: } I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l}$$

mit: I = Intensität des Lichts, nachdem die Wegstrecke l in $[cm]$ durch das Medium zurückgelegt wurde; I_0 = Anfangsintensität des Lichts vor Eintritt in das Medium; ε = Absorptionskoeffizient $[cm^{-1}]$.

Hinsichtlich des Absorptionsverhaltens der einsetzbaren Lösungen kann zwischen zwei möglichen Fällen unterschieden werden:

- 1.) Zwischen Lösemittel und gelöstem Stoff bestehen nur geringfügige Wechselwirkungen. Der gelöste Stoff und das Lösemittel ändern dann bei ihrer Durchmischung ihre jeweils in reiner Form vorhandenen Absorptionseigenschaften im relevanten Wellenlängenbereich nicht. In diesem Fall lässt sich der Absorptionsverlust des Laserstrahls beim Durchqueren des flüssigen Lichtleiters additiv aus den Absorptionen des gelösten Stoffes und des Lösemittels im reinen Zustand berechnen.
- 2.) Zwischen Lösemittel und gelöstem Stoff bestehen starke Wechselwirkungen, welche die Absorptionseigenschaften beider Komponenten wesentlich beeinflussen. Dieser Fall tritt beispielsweise bei der Bildung von Komplexen aus gelösten Teilchen mit Lösemittelmolekülen auf. Das Gemisch aus gelöstem Stoff und Lösemittel besitzt dann abweichende Absorptionseigenschaften bei der relevanten Wellenlänge im Vergleich zu den Einzelkomponenten im reinen Zustand, welche sich beispielsweise durch eine Veränderung der Farbe der Lösung im Vergleich zu den reinen Stoffen bemerkbar machen, vorausgesetzt die Änderung der Absorption erfolgt im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung (VIS). In solch einem Fall muss der Extinktionskoeffizient der Lösung experimentell durch spektrometrische Messung der Transmission bei einer genau bekannten Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden. Aus dem experimentell ermittelten Extinktionskoeffizienten lässt sich dann wiederum durch Einsetzen in die allgemeine Form der Lambert-Beer-Gleichung die Transmission bei variabler Strahlänge und -zusammensetzung rechnerisch ermitteln.

Ein Verhalten wie in Fall 2 geschildert, tritt häufig bei Halogenen und Interhalogenverbindungen auf, deren UV-VIS-Spektrum in verschiedenen Lösemitteln stark variieren kann. So löst sich Jod beispielsweise in unpolaren Lösemitteln ohne chemisch gebundenen Sauerstoff (etwa CCl_4) mit violetter Farbe, während es in polaren, gebundenen Sauerstoff enthaltenden Lösemitteln, wie z. B. Eisessig oder Alkoholen, Lösungen brauner Farbe bildet. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Jodmonochlorid JCl , eine potenzielle Chlorquelle für LCP (vgl.: **Abb. 2.3.3-6**).

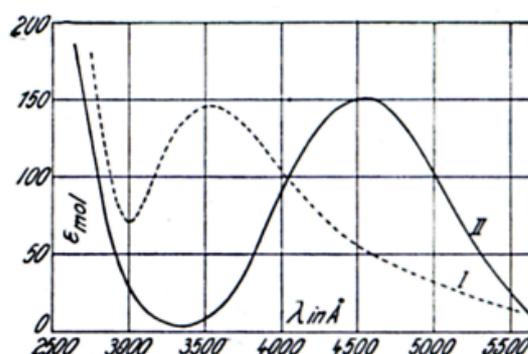


Abb. 2.3.3-6: Absorptionsspektrum des JCl in trockenem Eisessig (I.) und trockenem CCl_4 (II.). In Eisessig bildet JCl eine gelbe, in CCl_4 eine braune Lösung. [GMJo33]

Die tatsächliche Wegstrecke, welche der Laserstrahl durch den Flüssigkeitsstrahl hindurch zurücklegen muss, derer entlang Absorptionsverluste auftreten, ist – wie bereits im vorhergehenden Unterkapitel angedeutet wurde – nicht mit der Strahlänge z gleichzusetzen. Sie ist vielmehr ein Mittel aus all jenen tatsächlichen Wegstrecken, welche die Photonen potenziell zurücklegen müssen, wenn sie in einem gewissen Winkel φ an der Innenwand des Flüssigkeitsstrahls gespiegelt werden. Die kürzeste mögliche Strecke ist dabei ein senkrecht Durchqueren des Strahls von der Einkopplungsstelle bis zur Substratoberfläche; den längsten

denkbaren Weg müssen die Photonen hingegen zurücklegen, wenn sie im Glanzwinkel α auf die Grenzfläche zwischen flüssiger und gasförmiger Phase treffen, wenn also gilt:

GL 2.3.3-20:
$$\sin \varphi = \sin \alpha = \frac{n_2}{n_1}$$

Mit: α = Glanzwinkel; n_2 = Brechungsindex des optisch weniger dichten Mediums (hier: Luft mit $n_2=1$); n_1 = Brechungsindex des optisch dichteren Mediums (des jeweiligen Lösemittels). Für diesen Fall ist die Anzahl x der Spiegelungen des Laserstrahls an der Phasengrenzfläche am größten. Aus **Abb. 2.3.3-7** ergeben sich unter Rückgriff auf die Winkelfunktionen im rechtwinkligen Dreieck folgende Beziehungen:

GL 2.3.3-21:
$$\frac{l_{\max}}{c} = \frac{z}{c \cdot \cos \varphi} \Rightarrow l_{\max} = \frac{z}{\cos \varphi}$$

Unter Einbeziehung des Verhältnisses aus Gleichung **GL 2.3.3-20** erhält man schließlich für die maximal zurückgelegte Strecke des Laserstrahls im Flüssigkeitsstrahl l_{\max} :

GL 2.3.3-22:
$$l_{\max} = \frac{z}{\cos(\sin^{-1}(n_2/n_1))}$$

Tabelle **2.3.3-7** enthält die berechneten maximalen Weglängen, welche der Laserstrahl im Flüssigkeitsstrahl bestehend aus den getesteten Lösemitteln und dazu ähnlichen Substanzen zurücklegen muss.

Hierbei ist erkennbar, dass die maximalen Wegstrecken zwischen dem Lösemittel mit dem höchsten Brechungsindex und jenem mit dem geringsten Wert um bis zu 20 % voneinander abweichen können. Wasser nimmt dabei eine Mittelstellung ein zwischen den Freonen und den hoch siedenden perfluorierten Substanzen einerseits, welche geringere Wegstrecken aufweisen und den HFEs und niedrig siedenden FCs andererseits, welche aufgrund ihres geringeren Brechungsindex längere maximale Wegstrecken besitzen.

Der Intensitätsverlust des Laserlichts der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ wurde für einen Flüssigkeitsstrahl bestehend aus FC-770 als Lösemittel mit und ohne Zusätze elementaren Chlors berechnet. Die Ergebnisse hierzu sind in der Graphik in **Abb. 2.3.3-8** dargestellt:

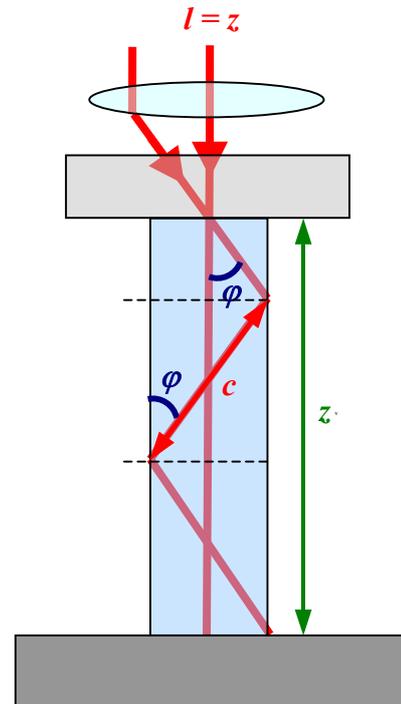


Abb. 2.3.3-7: Schematische Darstellung des Laser-Strahlengangs im Flüssigkeitsstrahl. „ x “ sei dabei die Anzahl der Sequenzen, innerhalb derer der Laserstrahl den Flüssigkeitsstrahl vollständig durchquert hat. Demnach sei x im vorliegenden Fall gleich 2,5.

Substanz	l_{\max} bei 14,5 cm Strahlhöhe [cm]
H ₂ O	21,93
Freon 30	20,37
Freon 20	20,11
Freon 10	19,90
HFE-7100	23,55
HFE-7500	22,82
FC-3284	23,64
FC-770	23,52
FC-43	22,93
PF-5070	22,34

Tab. 2.3.3-7: Maximale Weglängen des Laserstrahls durch den Flüssigkeitsstrahl hindurch bei den getesteten Lösemitteln und verwandten Substanzen.

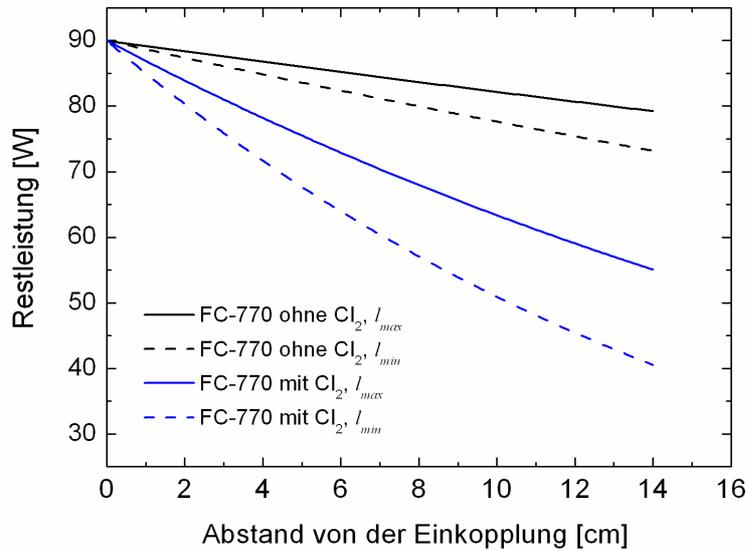


Abb. 2.3.3-8: Intensitätsverlust des Laserstrahls im Flüssigkeitsstrahl in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls mit und ohne Zusätze elementaren Chlors im Flüssigkeitsstrahl. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: 532 nm, Laserleistung: 90 W, Flüssigkeitsdruck: 200 bar, Düsendurchmesser: 50 µm, angenommene Chlorkonzentration: $c(\text{Cl}_2) = 1 \text{ mol/l}$. Die zu erwartende Laserlichtintensität liegt auch hier im Bereich zwischen beiden Kurven.

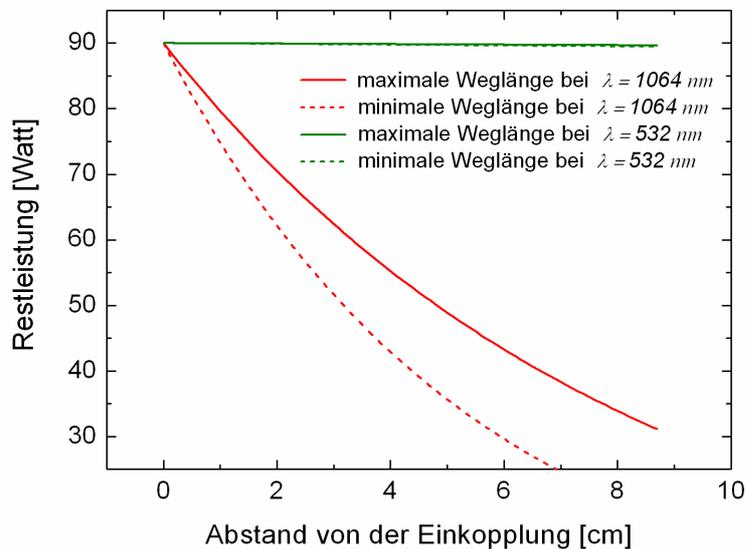


Abb. 2.3.3-9: Intensitätsverlust des Laserstrahls im Flüssigkeitsstrahl bestehend aus DI-H₂O in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls bei 532 nm und 1064 nm Laserlichtwellenlänge. Die zu erwartende Laserlichtintensität liegt auch hier im Bereich zwischen beiden Kurven.

Ohne Zusätze elementaren Chlors ist der Intensitätsverlust beim Laserlicht in den ersten 14 cm des Flüssigkeitsstrahls vernachlässigbar. Dies ändert sich jedoch, sobald dem System Chlorgas beigefügt wurde. Bei einer Chlorgaskonzentration von 1 mol/L ist zwar noch nach 14 cm

Strahlänge genügend Intensität vorhanden, um einen rein thermischen Abtrag des Siliziums zu ermöglichen, gleichwohl sind die Intensitätsverluste durch das hinzugefügte Chlor enorm hoch. Sie stellen jedoch nicht den begrenzenden Faktor bei der maximal möglichen Chlorgaskonzentration im Strahl dar, da selbst die besten Lösemittel für Chlor weniger als 1 mol/L aufnehmen können, wie dies aus Tabelle 2.3.3-5 hervorgeht. Photonen der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ sind nicht mehr in der Lage, die kovalente Bindung im Cl_2 -Molekül zu spalten und dadurch Chlor-Radikale freizusetzen; das absorbierte Licht dieser Wellenlänge ruft im vorliegenden Fall lediglich zusätzliche Molekülschwingungen und -Rotationen im System hervor.

Anders verhält es sich, wenn das eingekoppelte Laserlicht die Spaltung von Cl_2 -Molekülen ermöglicht. Dies wäre beispielsweise bei der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$ gegeben. Ein solcher Fall ist dann von besonderem Interesse, wenn angestrebt wird, mit Hilfe des eingekoppelten Laserstrahls gezielt Chlor-Radikale zu produzieren, welche unter bestimmten Bedingungen reaktiver sind als das molekulare Chlor. Auch für diesen Fall wurde eine Berechnung der Intensitätsverluste im Flüssigkeitsstrahl vorgenommen. Als potenzielles Lösemittel für Chlor diene auch hier FC-770; als Laserlichtquelle wurde ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 355 nm und der Ausgangsleistung von 15 Watt angenommen. Die Berechnung des Intensitätsverlusts wurde für drei verschiedene Chlorgas-Konzentrationen durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in der Graphik in **Abb. 2.3.3-10** dargestellt:

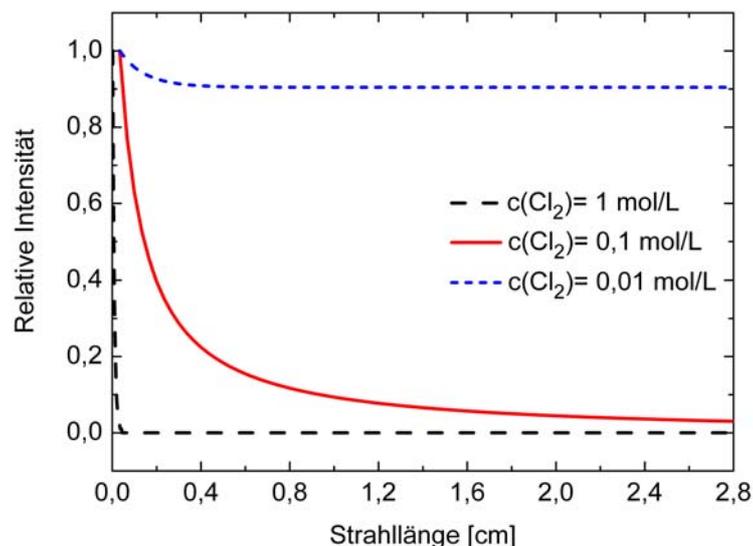


Abb. 2.3.3-10: Intensitätsverlust des Laserstrahls im Flüssigkeitsstrahl in Abhängigkeit von der Entfernung vom Einkopplungspunkt des Laserstrahls. Der Flüssigkeitsstrahl bestehend aus FC-770 enthält Zusätze elementaren Chlors in drei verschiedenen Konzentrationen: 1 mol/L, 0,1 mol/L und 0,01 mol/L. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: 355 nm, Laserleistung: 15 W, Flüssigkeitsdruck: 200 bar, Düsendurchmesser: 50 μm .

Im Gegensatz zum ersten Fall reicht die Restleistung des Laserlichts hier schon bei Strahlängen unter 2 cm nicht mehr für einen thermischen Abtrag des Siliziums aus, wenn höhere Chlorgas-Konzentrationen im Flüssigkeitsstrahl vorliegen. Nur im Fall hoch verdünnter Lösungen, wie etwa bei $c(\text{Cl}_2) = 0,01 \text{ mol/L}$ sind die Verluste noch tolerierbar. Diese Halogenstoffmengen reichen jedoch wahrscheinlich nicht aus, um den thermischen Abtrag des Siliziums durch chemische Effekte bedeutend zu fördern.

Auf der Basis dieser Ergebnisse erscheint es unwahrscheinlich, dass LCP-Systeme konzipiert werden können, bei denen ein und dieselbe Lichtquelle sowohl für den thermischen Abtrag des Substrats als auch zur Erzeugung von Chlor-Radikalen herangezogen werden kann.

2.3.3.2.3 Fazit zum Subsystem >>Laserstrahl<<

§ 2.3.3-5:

Von allen Verlustquellen für das Laserlicht stellt die Strahlungsabsorption durch das flüssige Medium den wichtigsten und in der Praxis in der Regel auch den einzig ausschlaggebenden Verlustfaktor dar.

§ 2.3.3-6:

Der tatsächliche Intensitätsverlust im flüssigen Medium ist nicht in allen Fällen auf rein theoretischer Basis präzise vorhersagbar. Chemische Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und gelösten Stoffen können die Absorption der Lösung stark beeinflussen. Dies gilt insbesondere auch für flüssige Medien mit organischen Lösemitteln und darin gelösten Halogenen, wie sie auch beim LCP-Verfahren eingesetzt werden.

§ 2.3.3-7:

Bei einer Wellenlänge des Laserlichts von 1064 nm besitzt Wasser eine zu hohe Absorption um als flüssiger Lichtleiter für Tiefschnitte mit dem vorhandenen IR-Laser geeignet zu sein. Anders verhält es sich bei 532 nm und 355 nm. Dienen wässrige HF/HNO_3 -Systeme als Ätzmedien für Silizium, so muss auf diese Wellenlängen zurückgegriffen werden, um Tiefschnitte produzieren zu können, wobei die Wellenlänge von 532 nm die bessere Option darstellt, weil hier leistungsstärkere Systeme zur Verfügung stehen.

§ 2.3.3-8:

Aufgrund seiner starken Absorption im nahen UV-Bereich, erscheint es unwahrscheinlich, UV-Laser gleichzeitig als thermische Abtragsinstrumente und als Chlorradikal-Produzenten einzusetzen. Bei 355 nm Laserwellenlänge sinkt die Intensität der Strahlung schon während des ersten Zentimeters vollständig auf Null ab, wenn nennenswerte Mengen an Chlor im Strahl zugegen sind.

2.3.3.3 Das Subsystem >>Ätzmedium<<

2.3.3.3.1 Chemische Konstellationen für Chlorquellen im Flüssigkeitsstrahl

In Kapitel 2.3.1 wurden die potenziell für Silizium in Frage kommenden Ätzmedien evaluiert, wobei als Ergebnis hierbei die chlorhaltigen Medien als jene mit dem höchsten Potenzial für einen schnellen chemischen Abtrag des Siliziums erschienen, gefolgt von Flusssäure/Salpetersäure-Gemischen. Neben den hohen Ätzraten der beiden Systeme ist vor allem auch jene Tatsache als für den Ätzverlauf vorteilhaft einzustufen, dass in beiden Fällen gasförmige

Spezies als Reaktionspartner des Siliziums fungieren können, welche nicht zwingend eines flüssigen Lösemittels bedürfen.

Bei HF/HNO_3 -Gemischen kann die Oxidation des Siliziumsubstrats auch direkt durch nitrose Gase NO_x erfolgen, welche im System zugegen sind. Der oxidative Angriff mit Hilfe salpetriger Säure stellt dabei einen mechanistischen Umweg dar, der nicht zwingend gegangen werden muss. Ebenso ist Fluorwasserstoff auch ohne Anwesenheit von H_2O in der Lage, mit SiO_2 zu gasförmigem SiF_4 zu reagieren.

Bei der Ätzreaktion mit Chlor sind die Verhältnisse noch eindeutiger. Für den eigentlichen Ätzmechanismus ist ein Lösemittel völlig verzichtbar.

Diese Eigenheit der beiden Ätzsysteme, welche für die Oberflächenprozesse einen unbestreitbaren Vorteil darstellt, erweist sich jedoch als ambivalent, wenn man die Konsequenzen berücksichtigt, welche sie für die Prozesse im Flüssigkeitsstrahl mit sich bringt. Es muss damit gerechnet werden, dass die reaktiven gasförmigen Spezies nicht erst auf der Substratoberfläche gebildet werden, sondern bereits im Flüssigkeitsstrahl, verursacht etwa durch thermische oder photochemische Einwirkung von Laserlicht. Wie in Unterkapitel **2.3.3.1** bereits erläutert wurde, stellen jedoch jegliche Gasquellen im Flüssigkeitsstrahl eine potenzielle Beeinträchtigung für die Strahlstabilität dar.

Ebenfalls erwähnt wurde bereits die Möglichkeit, deutlich unterhalb der Sättigungsgrenze der Ätzmedien zu arbeiten, um ein spontanes Ausgasen der flüchtigen Spezies zu umgehen. Im Falle der HF/HNO_3 -Gemische stellt dieses Vorgehen die einzig mögliche Option dar. Dies ist ein weiterer schwer wiegender Nachteil, den diese Systeme gegenüber Ätzmedien basierend auf Chlor besitzen. Hier sind drei mögliche Varianten der Ätzteilchenzufuhr denkbar:

1. Bei der ersten theoretischen Option ist Chlor im Lösemittel selbst chemisch gebunden, wie beispielsweise beim Methylenchlorid CH_2Cl_2 (Freon 30) oder Chloroform $CHCl_3$ (Freon 20). Durch photochemische oder thermische Zersetzung wird es von dort freigesetzt, wobei zunächst einzelne Chlor-Atome abgespalten werden, welche dann zu Chlor-Molekülen rekombinieren (vgl.: **RG 2.3.3-5** und **RG 2.3.3-1**).

Die photochemische Generation elementaren Chlors aus dem Lösemittel ist problematisch, weil zur Abspaltung der Chlor-Atome nicht dieselbe Wellenlänge verwendet werden kann, welche zum Abtrag des Siliziums eingesetzt wird. Der Grund hierfür wäre ein massiver Intensitätsverlust des Abtragsstrahls noch im Flüssigkeitsstrahl, wie in der Graphik in **Abb. 2.3.3-10** gezeigt wird. Der Einsatz einer zweiten Photonenquelle neben dem Abtraglaser ist mit einigem technischen Aufwand verbunden, welche im Laufe dieses Kapitels noch näher erläutert werden wird.

Die thermische Abspaltung elementaren Chlors ist potenziell einfacher zu bewerkstelligen, zumal das Lösemittel auf eine Substratoberfläche trifft, deren Temperatur weit über dem Zersetzungspunkt des Lösemittels liegt. Problematisch könnte bei dieser Variante jedoch das sehr enge Zeitfenster sein, innerhalb dessen die Zersetzungstemperatur des Lösemittels im System überschritten wird.

2. Die zweite Variante der Chlorzufuhr zum Reaktionsherd stellt die Verwendung leicht zersetzbarer Chlorverbindungen neben dem Lösemittel dar, welche darin gelöst sind und ebenfalls photochemisch oder thermisch zersetzt werden können. Auch hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Verwendung des Lösemittels als Chlorquelle: Die photochemische Generation des Chlors muss anhand einer zweiten Photonenquelle

neben dem Abtragslaser erfolgen, während die thermische Zersetzung der Chlorquelle die bezüglich ihrer technischen Umsetzbarkeit einfachere Variante darstellt.

Als Chlorquellen können dabei verschiedene Verbindungen des Halogens in Frage kommen, aus denen atomares Chlor unter Einwirkung von Laserlicht oder durch kurzzeitige Zufuhr thermischer Energie leicht abgespalten werden kann. Dies ist bei zahlreichen kovalenten Verbindungen des Chlors der Fall, nicht jedoch bei seinen ionischen. In Frage kommen hier beispielsweise einige Interhalogenverbindungen des Chlors, wie etwa ICl und ICl_3 sowie dessen binäre Verbindungen mit Schwefel, wie etwa S_2Cl_2 oder SCl_2 , welche sowohl thermisch wie photochemisch sehr leicht Cl -Radikale abspalten und deren Thermodynamik und optische Eigenschaften bereits gut untersucht sind [Bic95], [Gho96]. Besonders vorteilhaft sind hier all jene Substanzen, deren Moleküle über einen besonders hohen Chloranteil verfügen und gleichzeitig eine möglichst geringe Anzahl anderer Atomsorten besitzen, welche ebenfalls eine hohe Affinität zu Silizium aufweisen, wie etwa der Sauerstoff. Aus diesem Grund erscheinen Substanzen wie etwa Thionylchlorid $SOCl_2$ oder Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , klassische Chlorierungsmittel aus der organischen Chemie, hier als Chlorquellen eher ungeeignet. Beide Substanzen gelten als gute Cl -Radikal-Quellen, setzen jedoch sowohl bei thermischer wie auch bei der photochemischen Zersetzung Sauerstoff-Radikale oder S - O -Verbindungen frei [Oka72], [Uth78], welche dann ebenfalls mit dem Silizium reagieren können. Tabelle 2.3.3-8 enthält einige potenzielle Chlorquellen mit dazugehörigen Spaltwellenlängen aus der Literatur.

Nachteilig an den aufgeführten Verbindungen bei deren Verwendung als Chlorquellen ist die Tatsache, dass sie in perfluorierten Lösemitteln kaum löslich sind. Ihr möglicher Einsatz beschränkt sich daher auf jene Fälle, bei denen Freone als flüssige Lichtleiter eingesetzt werden.

	Spaltreaktion	Spaltwellenlänge λ [nm]	Quelle
RG: 2.3.3-6	$S_2Cl_2 \rightarrow 2S + 2Cl \bullet$	< 277	[GmS63]
RG: 2.3.3-7	$SCl_2 \rightarrow \bullet SCl + Cl \bullet$	< 582,5	[GmS63]; [Gho96]
RG: 2.3.3-8	$SCl_2 \rightarrow S + 2Cl \bullet$	< 277	[GmS63]; [Gho96]
RG: 2.3.3-9	$ICl_3 \rightarrow I \bullet + 3Cl \bullet$	< 566) ¹ 455 – 460) ²	1: [Gay68] 2: [GmJo33]
RG: 2.3.3-10	$ICl(g) + G_i \rightarrow I \bullet(g) + Cl \bullet(g) + G_i$	430	[Bam72] nach: [Chr59]
RG: 2.3.3-11	$Cl_2 \rightarrow 2Cl \bullet$	< 500	[Mar93]

Tab. 2.3.3-8: Spaltwellenlängen verschiedener kovalenter Verbindungen des Chlors sowie des Chlormoleküls. G_i steht dabei für ein inertes Gas.

- Die dritte mögliche Variante der Chlorzufuhr zum Ätzherd ist der Transport elementaren, gasförmigen Chlors gelöst im flüssigen Lichtleiter. Um dies zu gewährleisten, muss die Flüssigkeit neben ihrer chemischen Stabilität gegenüber Chlor auch über eine hohe Gaslöslichkeit verfügen, wie sie die perfluorierten Kohlenstoff-Verbindungen aufweisen. Trotz hoher Gaslöslichkeit sollte jedoch auch hier unterhalb der Sättigungsgrenze des Gases in der Flüssigkeit gearbeitet werden, um ein Ausgasen des Halogens zu vermeiden.

2.3.3.3.2 „Reaktive“ Chlor-Spezies

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 ausgeführt wurde, reagiert Chlor mit Silizium erst bei höheren Temperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) oder bei photochemischer Anregung mit Licht der Wellenlänge $< 500\text{ nm}$. Die Aktivierungsenergie wird zur Produktion von Chlorradikalen benötigt, wobei diese entweder im Grundzustand oder im angeregten Zustand vorliegen können. Auf geschmolzenem Silizium weisen an der Substratoberfläche ankommende Chlorradikale praktisch keinerlei Unterschied im reaktiven Verhalten gegenüber molekularem Chlor auf, das am heißen Substrat sofort atomisiert wird. Die Verhältnisse ändern sich jedoch, sobald das Silizium kristallin ist und die Temperatur weniger als 300°C beträgt. Bei diesen Bedingungen sind Chlorradikale etwas reaktiver.

Betrachtet man die Zustandsvielfalt, in der das thermisch abgetragene Silizium in der Schnittkerbe vorliegt, so ist die Anwesenheit von Chlorradikalen im System durchaus wünschenswert. Sie könnten beispielsweise all jenes Silizium ätzen, das fein verteilt in Korngrößen im Submikrometerbereich in der Schnittkerbe deponiert ist und von molekularem Chlor nicht mehr angegriffen wird.

Chlorradikale ihrerseits können im Grundzustand oder in einem elektronisch angeregten Zustand vorliegen, wobei sie im zweiten Fall noch reaktiver sind. Daher soll hier zunächst die Frage geklärt werden, welche Spezies des Chlors potenziell als Reaktionspartner für das Silizium in Frage kommen. Ein Schema zu den energetischen Zuständen der Chlorspezies bei der UV-Blitzlichtphotolyse liefern [Cam95] unter Rückgriff auf Daten von [Cha90] und [Mat89].

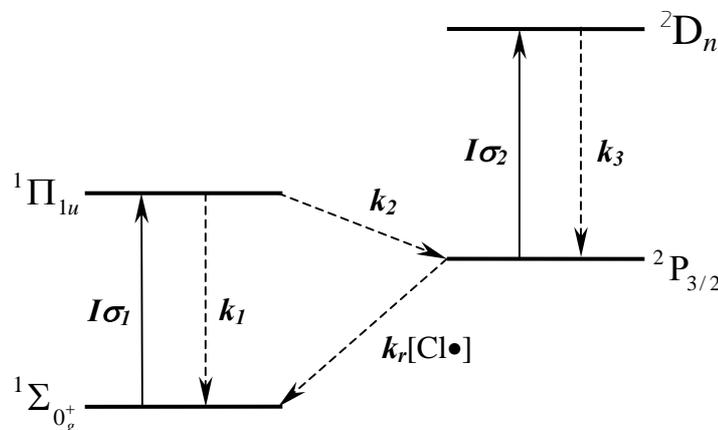


Abb. 2.3.3-11: Energieniveaudiagramm für die Chlorspezies bei der nicht-geminalen Rekombination von Chlorradikalen in der Folge einer Photodissoziation nach [Cam95]. Mit:
 $\sigma_1 = 1,94 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ bei 355 nm ; $\sigma_2 = (3,4 \pm 0,4) \times 10^{-17}\text{ cm}^2$ bei 355 nm ;
 $k_r = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-10}\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$; Lösemittel ist CCl_4

Im System aus Chlormolekülen und Chlorradikalen gelöst in einem gegenüber Chlor reaktionsträgen Lösemittel – hier: CCl_4 – sind bezüglich der elektronischen Anregung vier diskrete Energieniveaus auszumachen, die in der oberen Graphik dargestellt sind. Das erste Energieniveau entspricht dabei dem elektronischen Grundzustand $1\Sigma_{0_g}^+$, in welchem sich das Chlormolekül vor Absorption der UV-Spaltstrahlung befindet. Bei Absorption von Strahlung der Wellenlänge $290\text{--}380\text{ nm}$ ⁵ geht das Chlormolekül in einen ersten elektronisch angeregten, prädissoziativen Zustand $1\Pi_{1u}$ über, aus dem heraus in einem Zeitintervall von ca. 15 ps eine

⁵ Das Absorptionsmaximum liegt bei 335 nm .

Dissoziation in zwei Chlorradikale $Cl\bullet$ erfolgt, die sich vorwiegend im elektronischen Grundzustand $^2P_{3/2}$ befinden. Aus diesem Zustand können die beiden Chlorradikale entweder wieder zu einem Chlormolekül im Grundzustand rekombinieren oder durch Absorption von weiterer UV-Strahlung in den 1. elektronisch angeregten Zustand für Chloratome 2D_n gehoben werden, aus dem sie innerhalb von einem Zeitintervall, das ebenfalls im Picosekunden-Bereich anzusiedeln ist, wieder in den Grundzustand $^2P_{3/2}$ zurückfallen [Bus69].⁶

Für Chlorradikale, die sich im Zuge einer photolytischen Spaltung einer $Cl - Cl$ -Bindung bilden, bestehen nach [Cam95] demnach folgende Optionen:

a.) Sie können sofort oder zeitverzögert geminal rekombinieren⁷, weil Lösemittelmoleküle sie an einer schnellen und dauerhaften räumlichen Trennung voneinander hindern. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur von einem „Lösemittel-Käfig-Effekt“ gesprochen, der in der Praxis zu einer drastischen Reduzierung der Quantenausbeute bei Reaktionen in flüssigen Medien mit Beteiligung von Radikalen beiträgt [Cla90]. Der Lösemittel-Käfig-Effekt ist umso stärker, je höher die Viskosität des Lösemittels ist. Dies konnte beispielsweise von [Sco89] an Systemen mit Phenylthiyl-Radikalen gezeigt werden, die durch Photodissoziation aus Diphenyldisulfid generiert wurden. Ein theoretisches Modell, das die geminale Rekombination in Beziehung zur Viskosität des Solvens setzt, wird von [Shi78] geliefert. Bedauerlicherweise erweist sich hier eine hohe Viskosität des Solvens als nachteilig für die Lebensdauer der Radikale, obwohl sie hinsichtlich ihres Einflusses auf die Flüssigkeitsstrahlstabilität beim LCP-Verfahren erstrebenswert ist.

b.) Eine weitere Möglichkeit für die Chlor-Radikale liegt im sofortigen Durchbrechen des Lösemittelkäfigs nach der Trennung und einem anschließenden Diffundieren in der Lösung, wobei in diesem Fall erst das Aufeinandertreffen mit weiteren, aus der Spaltung anderer Chlormoleküle entstammender Chlorradikale schließlich zu einer erneuten Rekombination führt. Der Verlust an Chlorradikalen durch geminale Rekombination ist praktisch bedeutungslos, wenn die entstandenen Radikale über einen Zeitraum $t > 1 \text{ ns}$ durch das Lösemittel voneinander abgeschirmt werden. Dann ist die nichtgeminale Rekombination, die abhängig ist von der Diffusion der Radikale ebenso wie deren Konzentration in der Lösung, die einzige relevante Verlustquelle, vorausgesetzt die Lösemittelmoleküle reagieren nicht oder nur sehr langsam mit den Radikalen [Cam95].

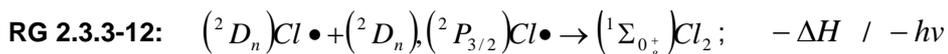
Aufgrund der Tatsache, dass $I\sigma_1$ und $k_r[Cl\bullet]$ sehr klein sind gegenüber k_1 und k_2 , kann innerhalb des Gemisches die Population im Zustand $^1\Pi_{1u}$ vernachlässigt werden. Die Lebensdauer τ_A der Chloratome im angeregten Zustand 2D_n liegt – wie bereits angedeutet – im Picosekunden-Bereich und ist damit sogar viel kürzer als die Pulsdauer der meisten Laser. Eine Anregung der Chlorradikale im Flüssigkeitsstrahl mit dem Ziel, angeregte Chloratome zur Reaktion mit dem Silizium bereitzustellen, ist daher unter den gegebenen Bedingungen beim LCP-Verfahren in der Praxis nicht durchführbar, weil diese schon während des Laserpulses, der zu ihrer Anregung führte, in den Grundzustand $^2P_{3/2}$ zurückkehren. Dies bedeutet wiederum, dass die einzig relevanten reaktiven Chlorteilchen im System Chlorradikale im Grundzustand $^2P_{3/2}$ sind.

Obige Angaben zum Verhalten der Chlorradikale gelten für das Lösemittel CCl_4 . Die Lebensdauer τ_A angeregter Zustände von Molekülen oder Atomen ist in gewissem Umfang lösemittelabhängig. Denkbar sind in diesem Zusammenhang beispielsweise Vorgänge, bei denen das Lösemittel darin gelöste, angeregte Teilchen zum Beispiel durch chemische

⁶ Eine anschauliche Erklärung der Bedeutung der Thermsymbole für Atom- und Molekülzustände liefern beispielsweise [Hub79] und [Uib99].

⁷ Unter einer „geminalen Rekombination“ verstehen die Autoren hier eine Rekombination zweier Radikale, welche ursprünglich ein und demselben Chlormolekül entstammen.

Reaktion deaktivieren kann. Eine andere mögliche Variante ist die Kopplung der Schwingungsmoden der angeregten Spezies an jene der Lösemittelmoleküle, die ebenfalls zur Relaxation führen kann. Bedauerlicherweise liegen dem Autor dieser Arbeit hierzu keine Quellen vor, welche über den Umfang dieser Einflüsse Aufschluss geben könnten. Sollte sich jedoch herausstellen, dass die nichtgeminale Rekombination der Radikale der begrenzende Faktor für die maximal zur Verfügung stehende Radikalkonzentration im System ist, so besäße diese Information ohnehin nur theoretischen Wert, weil dann die angeregten Chlorradikale (2D_n)Cl• ohnehin bei den Rekombinationsprozessen unter Abgabe von Wärmeenergie (ΔH) oder Licht ($h\nu$) gemäß folgender Reaktionsgleichung „deaktiviert“ werden würden:



Im folgenden Abschnitt dieses Kapitels soll daher die maximal mögliche Chlorradikal-Konzentration im Flüssigkeitsstrahl im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen.

2.3.3.3.3 Wichtige Größen zur Bestimmung der Chlorradikalkonzentration im Flüssigkeitsstrahl

Die Anzahl der in einem beliebigen Volumenintervall im Flüssigkeitsstrahl vorhandenen Radikale N (unabhängig von der Art der Radikale, gleich ob es Halogen-Radikale oder andere Radikale, z. B. Methyl-Radikale sind), hängt zum einen von der Konzentration an gebildeten Radikalen $[X\bullet]_0$ in diesem Volumenintervall ab ebenso wie von den Möglichkeiten der Radikale, Reaktionen einzugehen, bei denen sie verbraucht werden. Dies können einerseits Reaktionen mit dem Lösemittel, andererseits Reaktionen der Radikale untereinander, so genannte **Rekombinationen**, sein.

Die Konzentration gebildeter Radikale $[X\bullet]_0$ in einem bestimmten Volumenintervall ist eine Funktion der Konzentration der Radikalquelle $[R-X]$ ebenso wie der in diese Volumeneinheit eingestrahlenen Photonen, dem so genannten **Photonenfluss** ϕ , mit der erforderlichen Spaltwellenlänge λ_{sp} :

$$\text{GL 2.3.3-23: } [X\bullet]_0 = f([R-X], \phi)$$

$[R-X]$ wird durch physikalische Eigenschaften, vor allem der Löslichkeit der Halogenquelle und des daraus freigesetzten elementaren Halogens im gewählten Lösemittel begrenzt, insbesondere dann, wenn es sich bei dem gebildeten Halogen um Chlor-Gas handelt. Dem Photonenfluss ϕ sind durch die Leistungsfähigkeit der einsetzbaren Strahlungsquellen und durch die zum Teil unerwünschte Absorption der Spaltstrahlung durch das Lösemittel praktische Grenzen gesetzt.

Nicht jedes eingestrahelte Photon führt automatisch zur Bildung von Radikalen; nicht einmal jedes, von einem Molekül absorbierte Photon der Spaltwellenlänge ruft gleichzeitig die Spaltung einer Bindung im absorbierenden Molekül hervor; ein bedeutender Teil der absorbierten Strahlung wird in andere Prozesse investiert und steht dem Radikal-Bildungsprozess nicht zur Verfügung. Daher ist es zweckmäßig, bei photochemisch aktivierten Reaktionen eine **Quantenausbeute** Φ zu definieren. Sie ist das Verhältnis aus der Anzahl gespaltener Bindungen n_b relativ zur Anzahl der dafür erforderlichen, zur Aktivierung des Prozesses eingestrahlenen Photonen, dem so genannten Photonenfluss ϕ :

GL 2.3.3-24: $\Phi = \frac{n_b}{\phi}$

Die Quantenausbeute ist eine reaktionsspezifische Kenngröße, die auf rein theoretischem Wege kaum vorhersagbar ist und daher für den Einzelfall empirisch ermittelt werden muss. Aufgrund der Tatsache, dass ein absorbiertes Photon stets nur einen einzigen Bindungsbruch direkt hervorrufen kann, ist der maximal erreichbare Wert für Φ gleich 1. Es gilt entsprechend:

$n_b = \phi$.⁸

Der Photonenfluss ϕ ist wiederum aus der Leistung P_{sp} des eingestrahnten Lichts (der Spaltwellenlänge) und der Photonenenergie E_λ über folgende Gleichung berechenbar:

GL 2.3.3-25: $\phi = \frac{P_{(sp)}}{E_\lambda}$

Die Photonenenergie folgt wiederum aus der Gleichung:

GL 2.3.3-26: $E_\lambda = h \cdot \nu$

mit: h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,62608 \times 10^{-34}$ J·s ; ν = Frequenz der entsprechenden Strahlung

Wellenlänge λ [nm]	Photonenquelle	Frequenz ν [s ⁻¹]	Photonenenergie E_λ [Joule]
1064	Nd:YAG-Laser	$2,81 \times 10^{14}$	$1,867 \times 10^{-19}$
532	Nd:YAG-Laser verdoppelte Frequenz	$5,635 \times 10^{14}$	$3,734 \times 10^{-19}$
355	Nd:YAG-Laser verdreifachte Frequenz	$8,94 \times 10^{14}$	$5,596 \times 10^{-19}$
266	Nd:YAG-Laser vervierfachte Frequenz	$1,127 \times 10^{15}$	$7,468 \times 10^{-19}$
253	Hg-Dampf-Lampe	$1,184 \times 10^{15}$	$7,852 \times 10^{-19}$
190	Hg-Dampf-Lampe	$1,577 \times 10^{15}$	$10,455 \times 10^{-19}$

Tab. 2.3.3-9: Energien der Photonen verschiedener, für LCP relevanter Strahlungen

Wellenlänge λ und Frequenz ν sind über die so genannte **de Broglie-Beziehung** miteinander verknüpft:

GL 2.3.3-27: $\lambda = \frac{c}{\nu}$ mit: c = Lichtgeschwindigkeit = $2,99792458 \times 10^8$ ms⁻¹

Die Leistung P der Strahlung kann wiederum wie folgt aus der Intensität I und der bestrahlten Fläche A bestimmt werden, falls die Intensität einer Lichtquelle, z. B. eines Lasers, als Kenngröße angegeben ist:

⁸ Manchmal wird die Quantenausbeute auch als das Verhältnis aus entstandenen Radikalen relativ zur Anzahl der eingestrahnten Photonen definiert. In diesen Fällen kann sie den Wert von 1 übersteigen, weil beispielsweise bei der Spaltung einer Cl-Cl-Bindung zwei Cl-Radikale gebildet werden.

GL 2.3.3-28: $P = I \cdot A$

Für die Leistung P ist es wiederum von Bedeutung, in welcher Form die Strahlung zugeführt wird, im einem kontinuierlichen Photonenfluss („continuous wave“, kurz: cw), wie beispielsweise bei einer Hg-Dampf-Lampe, oder in Form von Pulsen wie bei einer Blitzlichtphotolysezelle. Für im cw-Modus arbeitende Lichtquellen kann für P die mittlere Leistung der Lichtquelle \bar{P} eingesetzt werden, für gepulste Strahlungen hingegen die mittlere Pulsspitzenleistung \bar{P}_{peak} , welche sich aus \bar{P} wie folgt berechnet:

GL 2.3.3-29:
$$\bar{P}_{peak} = \frac{\bar{P}}{\nu_p \cdot \tau_{puls}}$$

mit: ν_p = Pulsfrequenz der Lichtquelle und τ_{puls} = Pulsdauer.

Folglich erhält man durch Kombination der Gleichungen **GL 2.3.3-25** bis **GL 2.3.3-29** für die Anzahl der geflossenen Photonen (ϕ_{cw} für kontinuierlichen Photonenfluss und ϕ_{peak} für gepulstes Licht):

GL 2.3.3-30 a:
$$\phi_{cw} = \frac{\bar{P}}{E_\lambda} = \frac{\bar{P} \cdot \lambda}{h \cdot c}$$

GL 2.3.3-30 b:
$$\phi_{peak} = \frac{\bar{P}}{E_\lambda \cdot \nu_p \cdot \tau} = \frac{\bar{P} \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot \nu_p \cdot \tau}$$

Die Variation der Chlorradikalkonzentration im Strahl kann ganz allgemein und unabhängig von der Art der Zufuhr an Spaltstrahlung anhand der **Stofftransportgleichung** beschrieben werden. Bezogen auf die Chlorradikale lautet sie wie folgt:

GL 2.3.3-31:
$$\frac{d[Cl \bullet]}{dt} = Q_{Cl \bullet} - v \cdot \frac{d[Cl \bullet]}{dz} - 2 \cdot k_{Cl-Cl} \cdot [Cl \bullet]^2 - k_{Cl-solv} \cdot [Cl \bullet] \cdot [solv]$$

Die Arrhenius-Gleichung der Geschwindigkeitskonstante k für die Rekombinationsreaktion zwischen zwei Chlorradikalen in einem chemisch inerten Gas g_i lautet wie folgt [Bam76]:

GL 2.3.3-32:
$$k = 2,2 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{900}{RT}} \quad k : [cm^3 \cdot Moleküle^{-1} \cdot s^{-1}]$$

In flüssigem Tetrachlorkohlenstoff beträgt der temperaturunabhängige Wert für k in Anlehnung an Arbeiten von Cambron und Harris ca. $1,2 \pm 0,2 \times 10^{10} M^1 s^{-1}$ [Cam95].

Die Chlorradikalkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit wird gemäß der Stofftransportgleichung für Chlorradikale von vier verschiedenen Einflussfaktoren bestimmt: 1. den Chlorquellen $Q_{Cl \bullet}$, 2. der Konvektionsbewegung der Radikale zusammen mit der strömenden Flüssigkeit im Strahl, 3. der Geschwindigkeit der Rekombinationsreaktion und 4. der Geschwindigkeit der Chlorierungsreaktion des Lösemittels.

Werden als Lösemittel gegen Chlor chemisch völlig passive Flüssigkeiten verwendet, wie dies beispielsweise bei den perfluorierten Kohlenstoffverbindungen der Fall ist, so kann das 3. Glied der Summe aus **GI 2.3.3-31** vernachlässigt werden. Nur bei Methyl-Gruppen enthaltenden

Substanzen, z.B. Paraffine, Alkohole oder Carbonsäuren bewegt sich der Wert der Geschwindigkeitskonstante für die Chlorierungsreaktion des Lösemittels in derselben Größenordnung wie jener für die Rekombinationsreaktion. Unter diesen Umständen ist auch Term 4 der Stofftransportgleichung nicht mehr vernachlässigbar. Zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der Chlorierungsreaktion mit Alkyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen gibt es beispielsweise Angaben bei [Qui01] und [Tyn96].

Der Quellterm $Q_{Cl\bullet}$ für freie Chlorradikale im Flüssigkeitsstrahl ist eine Funktion der Quantenausbeute, der Chlormolekülkonzentration und der Anzahl absorbierter Photonen:

$$\text{GL 2.3.3-33: } Q_{Cl\bullet} = f(\Phi, [Cl_2], n_{hv}) = [Cl_2] \cdot \Phi \cdot n_{hv}$$

Die lokale Chlormolekülkonzentration ergibt sich aus der Anfangskonzentration des Chlors $[Cl]_0$ wie folgt:

$$\text{GL 2.3.3-34: } [Cl_2] = [Cl_2]_0 - \frac{1}{2}[Cl\bullet]$$

Einsetzen in Gleichung **GI 2.3.3-36** ergibt für $Q_{Cl\bullet}$:

$$\text{GL 2.3.3-35: } Q_{Cl\bullet} = \left([Cl_2]_0 - \frac{1}{2}[Cl\bullet] \right) \cdot \frac{I \cdot \sigma \cdot \lambda}{h \cdot c} \cdot \Phi_d$$

Mit: I = Intensität der Laserstrahlung [$Js^{-1}cm^{-2}$]; σ = Absorptionsquerschnitt eines Chlormoleküls, $\sigma = 1,94 \times 10^{-19} cm^2$ bei $\lambda = 355 nm$; λ : Wellenlänge der Laserstrahlung; h = Plancksches Wirkungsquantum.

Darin ist der Chlorradikalquellterm ein Produkt aus der Konzentration der ursprünglich vorhandenen Chlorquelle, der Chlormoleküle, der Absorption eines Chlormoleküls sowie der Quantenausbeute.

2.3.3.3.4 Technische Möglichkeiten bei der Chlorradikalgeneration sowie deren Grenzen

Wie in Unterkapitel **2.3.3.3.1** bereits erläutert wurde, ist eine thermische Aktivierung des Chlors im Flüssigkeitsstrahl selbst, sei es durch Abspaltung von Chlorradikalen aus Chlorverbindungen oder durch homolytische Spaltung von Chlormolekülen nicht möglich, aufgrund der dazu erforderlichen, hohen Temperaturen. Hingegen scheint eine photochemische Aktivierung des Chlors zumindest theoretisch denkbar. Allerdings muss die dazu verwendete Strahlung bestimmten Bedingungen genügen:

1. Die gewählte Anregungsstrahlung darf im Idealfall **keinerlei Wechselwirkungen mit dem Lösemittel** eingehen, z. B. indem sie von diesem stark absorbiert wird und darin Bindungen spaltet. Wäre sie dazu in der Lage, so würde dieser Vorgang völlig unselektiv mit sehr vielen Lösemittelmolekülen parallel ablaufen. Dies hätte zum einen zur Folge, dass sehr viele eingestrahelte Photonen nicht mehr für die eigentlich erwünschte Spaltreaktion zur Verfügung stünden, zum anderen wäre dadurch die Bildung einer erheblichen Anzahl unerwünschter Nebenprodukte zu erwarten, die im Zuge der Rekombinationsprozesse entstehen könnten.

2. Die Strahlungsquelle muss einen **hohen Photonenfluss (hohe Strahlungsintensitäten)** aufweisen, um die Ausbeute an reaktiven Teilchen auf einem hohen Niveau zu gewährleisten. Nur unter diesen Bedingungen kann auch eine eventuell in der Praxis vorhandene, schlechte Quantenausbeute bei der Bindungsspaltung und Radikalbildung kompensiert werden.
3. Wird eine gepulste Strahlungsquelle verwendet, so muss gewährleistet sein, dass möglichst viele Quellmoleküle mindestens einem Lichtblitz ausgesetzt sind, der potentiell zu ihrer Spaltung führen kann. Bei Flüssigkeitsausgangsdrücken von 50 bis 150 *bar* und Strahllängen zwischen 2 und ca. 15 *cm* beträgt die Aufenthaltszeit eines Teilchens im Strahl zwischen 10^{-4} bis 10^{-3} Sekunden (vgl.: Tabelle **2.3.3-10**). Für die Blitzlichtquelle bedeutet dies wiederum, dass diese eine **Blitzfrequenz** haben muss, die **mindestens 10 kHz** beträgt, um obige Bedingung zu erfüllen. Dies stellt einen sehr hohen Wert für gängige kommerzielle Blitzlichtlampen dar, der von der großen Mehrheit aller zur Verfügung stehenden Lichtquellen, etwa der gängigen UV-Lampen für technische und wissenschaftliche Anwendungen, in aller Regel nicht erreicht wird. Die Ausnahme bilden Lasersysteme. Aus diesem Grund sind cw-Photonenquellen hier sicherlich die bessere Alternative.

Flüssigkeitsdruck	50 <i>bar</i>	150 <i>bar</i>
Fließgeschwindigkeit	99 ms^{-1}	171,5 ms^{-1}
Minimale Aufenthaltszeit (2 <i>cm</i> Entfernung von der Einkopplung)	4×10^{-4} sec.	$1,33 \times 10^{-4}$ sec.
Maximale Aufenthaltszeit (14,5 <i>cm</i> Entfernung von der Einkopplung)	$2,9 \times 10^{-3}$ sec.	$9,67 \times 10^{-4}$ sec.

Tab. 2.3.3-10: Aufenthaltsdauer eines Chlormoleküls von der Einkopplungsstelle bis zum Auftreffen auf der Substratoberfläche bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken.

Die Zufuhr der zur Bildung von Halogen-Radikalen erforderlichen Spaltstrahlung kann theoretisch auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen und von unterschiedlichen Strahlungsquellen stammen. Eine theoretisch mögliche Variante ist die Einkopplung eines zweiten Laserstrahls in den Flüssigkeitsstrahl neben jener Strahlung, die zum thermischen Abtrag des Siliziums verwendet wird, wie dies in Unterkapitel **2.3.3.3.1** bereits angedeutet wurde. Für die unterschiedlichen Strahlungstypen sind verschiedene optische Systeme nötig, weil deren Coatings nur jeweils sehr schmale Bandbreiten an Wellenlängen abdecken. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es noch kein System, bei dem diese technische Herausforderung bereits bewältigt wurde.

Eine zweite denkbare, technisch weit weniger anspruchsvolle Ausführung zur photochemisch induzierten Bildung von Halogen-Radikalen sieht eine Lichtquelle vor, welche den Flüssigkeitsstrahl seitlich beleuchtet, wobei sie diesen im Idealfall ringförmig umhüllt, bevor er in die Schnittkerbe eindringt. Als Lichtquellen könnten dabei UV-(Blitzlicht)Lampen oder im cw-Betrieb arbeitende Quecksilberdampf-Lampen (sowohl Hoch- wie Niederdrucklampen) dienen, bei denen ein bedeutender Teil ihrer emittierten Strahlung Wellenlängen $\lambda < 500 \text{ nm}$ besitzt. Dabei handelt es sich um jene obere Wellenlängengrenze, unterhalb der ein Chlor-Molekül

photolytisch in zwei Chlor-Radikale gespalten werden kann. Durch oben beschriebene Art der Anordnung wird die von der Lichtquelle abgegebene Leistung P größtenteils auf jenen Bereich der Flüssigkeitssäule eingestrahlt, der von der Lichtquelle unmittelbar umschlossen wird und aus der Schnittkerbe herausragt. Jener Bereich, der sich in der Schnittkerbe befindet, bleibt hingegen von der kurzwelligen Spaltstrahlung abgeschirmt.

Beide Varianten zur photochemischen Aktivierung des Ätzmediums unterscheiden sich demnach nicht nur in der Strahlungsintensität der dabei verwendeten Lichtquellen, sondern auch in der Art der Zufuhr der eingestrahelten Photonen. Während diese beim eingekoppelten Laser konzentriert auf einer Fläche der Größe des Laserspots in den Flüssigkeitsstrahl injiziert werden, erfolgt deren Einstrahlung bei der UV-(Blitzlicht)Lampe oder Hg-Dampflampe über eine relativ zum Laserspot sehr große Fläche – die Mantelfläche der Flüssigkeitssäule vom Düsenaustritt bis zum Eintritt in die Schnittkerbe.

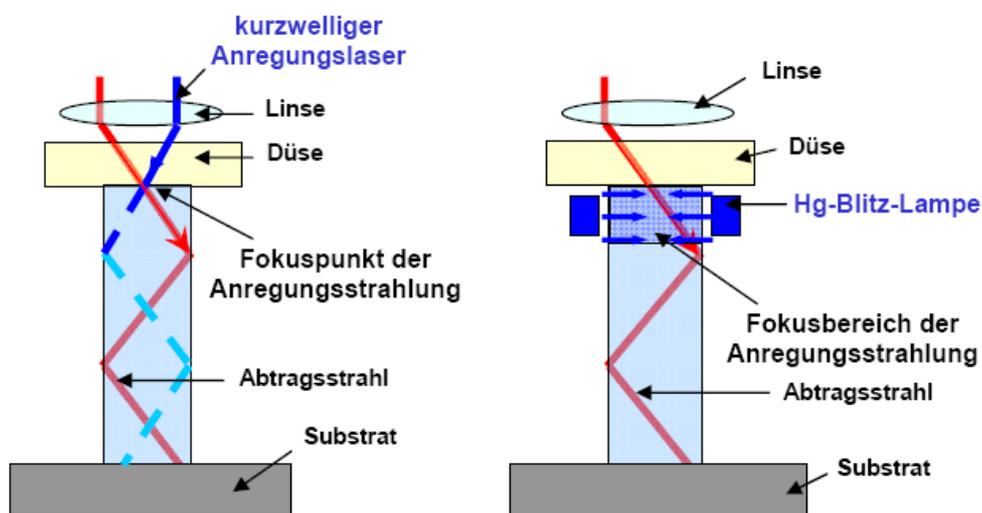


Abb. 2.3.3-12: Technische Varianten der Generation von Chlorradikalen im Flüssigkeitsstrahl.
Links: Einkopplung eines zweiten, kurzwelligen Laserstrahls (z. B. mit der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$) parallel zum Abtragsstrahl; rechts: Bestrahlung eines Bereichs des Flüssigkeitsstrahls mit Hilfe einer UV-Blitzlicht-Lampe oder Hg-Dampf-Lampe.

Die Verteilung der eingestrahelten Photonen über einen größeren Bereich des Flüssigkeitsstrahls könnte einen positiven Effekt auf die damit erzielbare Chlorradikalkonzentration haben, in der Beziehung, dass die auf diese Weise produzierten Chlorradikale über ein größeres Volumen verteilt werden und dadurch nicht mit jener Geschwindigkeit rekombinieren, wie sie bei der Lasereinkopplung erreicht wird, wo die Startkonzentration der Chlorradikale punktuell sehr hoch ist und dadurch auch deren Rekombination deutlich erleichtert wird.

Beide Varianten für die Generation reaktiven Chlors sollen hier anhand zweier konkreter Rechenbeispiele im Hinblick auf ihren praktischen Nutzen für den Prozess überprüft werden. Die Berechnung in Fallbeispiel 1 erfolgte mit Hilfe des „Finite Differenzen Verfahrens“ im Programm Matlab®.

Beispiel 1 untersucht die Entwicklung der Radikalkonzentration im Flüssigkeitsstrahl in Abhängigkeit vom Abstand eines definierten Punktes im Strahl von der Einkopplungsstelle entfernt für einen Nd:YAG-Laser der Wellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$ und Leistung $P = 15 \text{ W}$ bei drei verschiedenen Cl_2 -Gas-Konzentrationen. Es wird eine Quantenausbeute $\Phi = 0,35$ angenommen. Außerdem wird davon ausgegangen, dass sich das Lösemittel vollkommen

chemisch passiv gegenüber Chlor in all seinen Formen verhält, sei es als Molekül oder als Radikal im Grundzustand oder angeregten Zustand. Die Ergebnisse sind in der folgenden Graphik dargestellt:

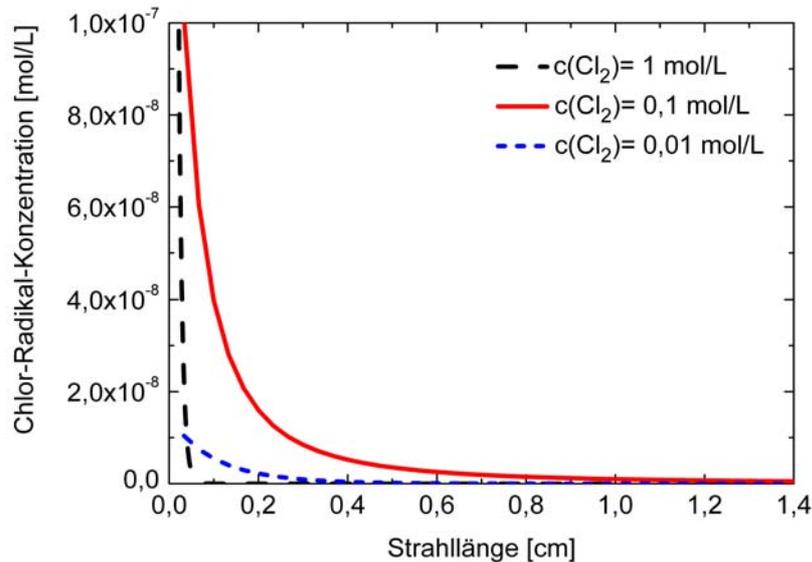


Abb. 2.3.3-13: Chlorradikalkonzentration in Abhängigkeit von der Entfernung von der Einkopplungsstelle des Laserstrahls bei drei verschiedenen Konzentrationen an Chlorgas in Lösung. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: 355 nm; Laserleistung: 15 W; Quantenausbeute: 0,35; Flüssigkeitsdruck an der Düse: 150 bar; Düsendurchmesser: 50 μm .

Klar erkennbar ist hier die Tatsache, dass ein zweiter, in den Flüssigkeitsstrahl eingekoppelter Laserstrahl nicht geeignet ist, eine für das LCP-Verfahren nützliche Chlorradikal-Konzentration zu produzieren. Schon in der Entfernung eines Bruchteils eines Zentimeters von der Einkopplungsstelle geht die Radikalkonzentration gegen den Wert Null und zwar bei jeder getesteten Chlorgas-Konzentration im Strahl.

Beispiel 2, das zur Abschätzung des Effektes der Ätzteilchengeneration durch seitliche Beleuchtung des Flüssigkeitsstrahls dienen soll, nimmt als Strahlungsquelle eine Hg-Niederdrucklampe an, welche eine Strahlungsleistung von **3,5 W** besitzt. Davon entfallen **500 mW** auf den Strahlungsfluss bei **253,7 nm**⁹. Hg-Niederdrucklampen zeigen auch Lichtemission im Bereich des kurzwelligen sichtbaren Lichts (bis $\lambda \leq 600 \text{ nm}$). Ein bedeutender Teil der Strahlungsleistung der Lampe im VIS kann aufgrund seiner Wellenlänge nicht zur Generation von Chlorradikalen genutzt werden, wie dies bereits oben erläutert wurde. Hier sollen nur jene Photonen berücksichtigt werden, welche die Wellenlänge 253,7 nm aufweisen.

Wie aus den Gleichungen **GL 2.3.3-30a** hervorgeht, ist der Photonenfluss eine Funktion der Strahlerleistung und der Photonenenergie:

⁹ Es handelt sich hierbei um Kenndaten, die typisch für Hg-Niederdrucklampen sind, welche neben klassisch wissenschaftlichen Anwendungen in Photometern, Polarimetern und Refraktometern auch zur Entkeimung, Ionisierung und zur Bildung von Radikalen in Luft und wässrigen Lösungen eingesetzt werden. Beispiel: **Hg-Niederdrucklampe NK 4/1** der Firma **Heracus**[®]

GL 2.3.3-30 a: $\phi = \frac{P}{E_\lambda} = \frac{P \cdot \lambda}{h \cdot c}$

Demnach erhält man für den Photonenfluss ϕ im vorliegenden Fall:

GL 2.3.3-30 a': $\phi = \frac{0,5 \text{ Js}^{-1} \cdot 253,7 \text{ m} \times 10^{-9} \text{ m}}{6,6260693 \times 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,99792458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}} = 6,386 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$

Bei der Berechnung soll davon ausgegangen werden, dass der Flüssigkeitsstrahl über eine Strecke von ca. 2 cm über die gesamte Mantelfläche A gleichmäßig bestrahlt wird. Der Durchmesser d des Flüssigkeitsstrahls sei 83 μm . Dies ist der Strahldurchmesser, wenn eine 100 μm -Düse verwendet wird. Daraus ergibt sich für das Volumen V des bestrahlten Flüssigkeitszylinders:

GL 2.3.3-36: $V = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot z = (41,5 \times 10^{-6} \text{ m})^2 \cdot 3,1416 \cdot 2 \times 10^{-2} \text{ m} = 1,082 \times 10^{-10} \text{ m}^3$

In erster Näherung kann die Expositionszeit t des berechneten Volumens an der Strahlung aus der Fließgeschwindigkeit v über folgende Gleichung berechnet werden:

GL 2.3.3-47: $t = \frac{z}{v} = \frac{2 \times 10^{-2} \text{ m}}{150 \text{ ms}^{-1}} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ s}$

Für die Anzahl eingestrahelter Photonen $N_{h\nu_0}$ im gegebenen Flüssigkeitsvolumen V erhält man dann:

GL 2.3.3-48: $N_{h\nu_0} = \phi \cdot t = 1,082 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \cdot 1,33 \times 10^{-4} \text{ s} = 1,44 \times 10^{13}$

Die Anzahl der absorbierten Photonen $N_{h\nu}$ ergibt sich aus dem Absorptionskoeffizienten ε und der Konzentration von Cl_2 , welche hier mit 0,1 mol/L angenommen wird, sowie der effektiven Dicke d_{eff} des zylinderförmigen Strahls:

GL 2.3.3-49:

$$N_{h\nu} = N_{h\nu_0} \cdot \left(1 - e^{-\varepsilon \cdot d_{\text{eff}} \cdot [\text{Cl}_2]}\right) = 1,44 \times 10^{13} \cdot \left(1 - e^{-0,3 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot \sqrt{\pi} \cdot 0,2 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}\right) = 1,06 \times 10^5$$

Geht man davon aus, dass die Quantenausbeute Φ auch hier ca. **0,35** beträgt, dann werden im gegebenen Volumen etwa **7,44 x 10⁴ Radikale** gebildet. Unter der Bedingung, dass die auf diese Weise gebildeten Radikale nicht sofort abreagierten, entspräche dies einer Radikal-Konzentration im Flüssigkeitsstrahl von gerade einmal etwa **1,14 x 10⁻¹² mol/L**. Dies ist eine sehr geringe Menge an Radikalen um damit eine spätere quantitative Umsetzung mit dem

Silizium zu erreichen. Die Hauptverlustquelle für Radikale, deren Rekombination untereinander, ist dabei noch nicht einmal im gegebenen Wert berücksichtigt.

2.3.3.3.5 Fazit zum Verhalten der Ätzmedien im Flüssigkeitsstrahl

§ 2.3.3-9:

Sämtliche Ätzmedien, die ganz oder teilweise aus gasförmigen Spezies zusammengesetzt sind, können nicht bis zur Sättigungsgrenze dieser Spezies im flüssigen Lichtleiter eingesetzt werden, weil unter diesen Bedingungen eine hohe Gefahr des Ausgasens dieser Spezies besteht, die zur Zerstörung der Laminarität des Strahls führt. Davon betroffen sind HF/HNO_3 -Systeme und Ätzsysteme, die Chlor als Ätzmedium enthalten.

§ 2.3.3-10:

Auch unter dem Gesichtspunkt des Ätzmedientransports im Flüssigkeitsstrahl besitzen auf Chlor basierende Systeme gegenüber HF/HNO_3 -Systemen Vorteile, weil das Halogen dem Ätzherd auf drei verschiedenen Wegen zugeführt werden kann und dadurch eine höhere Flexibilität bei der Ätzmedienzusammensetzung ermöglicht.

§ 2.3.3-11:

Die reinste Chlorquelle für die Ätzreaktion stellt molekulares Chlor dar. Dessen Einsatz stellt jedoch besondere Ansprüche an die dabei verwendeten Lösemittel. 1. eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Chlor auch bei erhöhten Temperaturen, 2. gute Gasspeichereigenschaften und 3. eine schlechte Absorption der für den Abtrag des Siliziums bestimmten Laserstrahlung. Diese Ansprüche werden am besten von den Vertretern der Verbindungsklasse der perfluorierten Kohlenwasserstoffe erfüllt.

§ 2.3.3-12:

Einziges potentiell zuführbares „reaktives Ätzteilchen“ bei der Verwendung von Chlor als Ätzmedium ist das Chloratom im Grundzustand. Bereits im Flüssigkeitsstrahl angeregte Chloratome thermalisieren aufgrund ihrer geringen Lebensdauer im Strahl noch lange vor Erreichen der Substratoberfläche.

§ 2.3.3-13:

Die Rekombination der Chlorradikale untereinander sowie die Chlorierung von Lösemittelmolekülen mit Alkyl-Gruppen sind sehr schnelle Prozesse mit Reaktionsgeschwindigkeiten in der gleichen Größenordnung. Beide Vorgänge bilden entscheidende, nicht vernachlässigbare Faktoren bei der Reduzierung der Chlorradikalkonzentration im Flüssigkeitsstrahl.

§ 2.3.3-14:

Zur photochemischen Spaltung chlorhaltiger Spezies im Flüssigkeitsstrahl mit gepulsten Lichtquellen werden Pulsfrequenzen $> 10 \text{ kHz}$ benötigt, die in der Regel nur von Lasern bereitgestellt werden können.

§ 2.3.3-15:

Die Einkopplung eines zweiten Laserstrahls in den Flüssigkeitsstrahl mit dem Ziel einer Generation von Chlorradikalen im Strahl ergibt praktisch keinen Sinn, weil die dadurch gebildeten Radikale bei größeren Flüssigkeitsstrahllängen als 1 cm vollständig rekombinieren und die Substratoberfläche daher nie erreichen. Das Problem verschärft sich sogar exponentiell, wenn die Chlorquellenkonzentration im Flüssigkeitsstrahl erhöht wird.

§ 2.3.3-16:

Bei handelsüblichen UV-Lampen ist der Photonenfluss zu gering, um damit ausreichende Mengen an Chlorradikalen für die Reaktion mit abgetragendem Silizium im Strahl generieren zu können. Auch hier besteht, wie bei der Lasereinkopplung, die Gefahr der Chlor-Radikal-Rekombination, welche zur weiteren Verringerung der Konzentration der Chlorradikale im Strahl beiträgt.

2.4 Der Einfluss verschiedener Parameter auf den Materialabtrag beim Wafering mit Hilfe von LCP

Es gibt mehrere Kriterien, welche über die Tauglichkeit eines Systems zum Abtrennen ganzer Siliziumscheiben aus einem kompakten Materialblock, wie es beim Wafering praktiziert wird, entscheiden. Allen weiteren Aspekten vorgelagert ist die Frage, ob ein bestimmtes System *überhaupt* in der Lage ist, Gräben mehrerer Zentimeter Tiefe mit Hilfe des LMJ/ LCP-Verfahrens zu produzieren. Erst wenn dies möglich ist, spielen Wirtschaftlichkeitserwägungen und praktische Überlegungen hinsichtlich der Prozessgestaltung eine Rolle.

Gleichwohl sind diese Aspekte des Schneidprozesses auch in einem frühen Stadium der Prozessplanung in die Überlegungen zur Prozessgestaltung einzubeziehen, z. B. wenn es darum geht, bestimmten Variablen des Prozesses den Vorzug gegenüber anderen einzuräumen, welche weniger aussichtsreich für einen späteren Einsatz in großtechnischem Maßstab sind.

Aus diesem Grund ist beispielsweise auf die Verwendung von Flusssäure/ Salpetersäure-Gemischen als potenzielle Strahlmedien beim LCP-Prozess verzichtet worden. Auch wenn der Einsatz dieser Systeme eine deutliche Beschleunigung der Abtragsgeschwindigkeit gegenüber rein wässrigen Systemen ermöglicht hätte, was auf der Basis der bisher aus der Literatur vorhandenen Daten nahe liegt, so wäre die Aussicht auf einen späteren großtechnischen Einsatz dieser Substanzen angesichts der Vielzahl damit verbundener Herausforderungen aus technologischer wie sicherheitstechnischer Sicht kaum realistisch.

Auch bei der Wahl des Lasersystems ist eine Prioritätensetzung erfolgt, welche Infrarotlasern bei den durchgeführten Tests den Vorzug gegenüber Systemen einräumt, die im kürzeren Wellenlängenbereich des Lichts arbeiten, z. B. Nd:YAG-Laser der Wellenlänge von 532 nm. IR-Laser stellen gegenwärtig die mit Abstand wirtschaftlichsten Laserlichtquellen dar und verfügen über das breiteste Spektrum wählbarer Prozessparameter, etwa bei der Strahlintensität, der Pulsdauer, der Pulsfrequenz, etc. In einem Stadium der Untersuchung, in dem noch keine Klarheit über die Wirkung der einzelnen Faktoren auf den Abtragsprozess besteht, ermöglichen diese Systeme die maximal mögliche Flexibilität bei der Prozessgestaltung.

Gleichwohl wurden auch andere Lasersysteme nicht vollständig aus der Studie ausgeklammert, zumal bereits gezeigt werden konnte, dass ihnen ein erhebliches Potenzial innewohnt, selbst wenn mit rein wässrigen Systemen gearbeitet wird [Hop09], welche aus chemischer Sicht keineswegs die beste Option zum Abtrag von Silizium darstellen, wie dies im theoretischen Teil zum Thema Wafering innerhalb dieser Arbeit bereits umfassend beschrieben wurde.

Im Mittelpunkt der Experimente zum Schneiden tiefer Gräben in Siliziumsubstraten mit Hilfe von LMJ/ LCP stand hier primär die Suche nach Systemen, welche das Anfertigen solcher Gräben *generell* ermöglichen. Diese Fragestellung stellt aufgrund der Breite des Feldes bei der möglichen Parameterwahl bereits eine große Herausforderung dar, weil sie ein enorm weites Feld möglicher Experimente umspannt. Aus diesem Grund musste angesichts der Begrenztheit der zeitlichen Kapazitäten und technischen Mittel, die zur Anfertigung einer Dissertation bestehen, so auch bei der vorliegenden Arbeit, eine Eingrenzung vorgenommen werden, die – wie bereits angedeutet wurde – darin besteht, dass sich die Analyse auf eine Einschätzung des qualitativen Einflusses verschiedener System- und Mediumsparameter auf den Abtragsprozess konzentriert. Erst wenn es klar ist, welche Faktoren tatsächlich zu einer deutlichen

Verbesserung des Schneideverhaltens des LMJ/ LCP-Systems beitragen können, ergibt eine weitere systematische Untersuchung mit dem Ziel einer Quantifizierung dieser Einflüsse überhaupt erst einen Sinn.

Als mögliche, für den Tiefschneideprozess relevante Systemparameter wurden folgende Faktoren in Betracht gezogen und näher untersucht:

1. die Fahrgeschwindigkeit des x-y-Tisches
2. der an der Düse anliegende Flüssigkeitsdruck und die direkt damit in Beziehung stehende Fließgeschwindigkeit des Strahlmediums
3. der Düsendurchmesser und die dadurch beeinflusste Leistungsdichte
4. der Lasermodus
5. Laserpulslänge und Pulsspitzenleistung
6. die Laserlichtwellenlänge

Bei den Mediumsparametern wurden folgende Faktoren hinsichtlich ihres qualitativen Einflusses auf den Schneideprozess untersucht:

1. die fließdynamischen Eigenschaften des Strahlmediums, etwa seine Dichte, seine Viskosität und seine Oberflächenspannung
2. einige thermodynamische Eigenschaften, wie etwa der Siedepunkt und die Wärmekapazität
3. optische Eigenschaften, vor allem die Absorption des Laserlichts
4. chemische Eigenschaften, etwa der molekulare Aufbau des Lösemittels oder das Ätzverhalten des Strahlmediums.

Die aus den Experimenten in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse zum Tiefschneideprozess dienen im nächsten Schritt dieser Arbeit dazu, Wafer der Kantenlänge von 2 cm mit Hilfe des LMJ/ LCP-Systems zu produzieren, die dann für weitere nasschemische Experimente herangezogen wurden. Forschungsgegenstand dieser Tests war ein Vergleich zwischen drahtgesägten und gelaserten Substraten hinsichtlich einiger für den Solarzellenprozess relevanter Eigenschaften, wie etwa die Reflexion eingestrahlt Lichts oder die Lebensdauer der Ladungsträger im Wafer.

Eine wichtige Voraussetzung für einen solchen Vergleich ist die genaue Kenntnis der Beschaffenheit der Substratoberflächen der Wafer, die mit Hilfe der beiden unterschiedlichen Wafering-Verfahren hergestellt wurden. Aus diesem Grund wurden – wie am Ende dieses Kapitels beschrieben – die gelaserten Proben im Hinblick auf ihre topographischen Eigenschaften und den Schädigungsgrad an der Substratoberfläche untersucht und die erhaltenen Daten mit jenen drahtgesägter Wafer abgeglichen.

2.4.1 Größen zur Beschreibung des Materialabtrags des LMJ/ LCP-Systems

Zur Charakterisierung des Abtragsverhaltens verschiedener Parametersysteme wurden in der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen 4 Kriterien herangezogen:

1. die Tiefe h_g der Schnittgräben
2. die Breite b_g der Schnittgräben
3. die Grabenform
4. die Abtragseffizienz η_a

Drei der vier Kriterien sind direkt aus der REM-Aufnahme des Grabenprofils ermittelbar, während die Abtragseffizienz eine Vergleichsgröße darstellt, welche theoretisch berechnet werden muss, sofern sie exakt beziffert werden soll. Unter bestimmten Bedingungen, die bei der Vorstellung der 4 Kriterien näher erläutert werden, können jedoch auch Relativaussagen zur Abtragseffizienz vorgenommen werden, ohne die Absolutwerte genau zu kennen.

Grabentiefe h_g

Um die generelle Tauglichkeit eines Systems zum Schneiden tiefer Gräben beurteilen zu können, reicht es in den meisten Fällen vollkommen aus, die Entwicklung der Grabentiefe mit zunehmender Anzahl an Überfahrten zu analysieren. Sättigt die Tiefe des Schnittgrabens bereits nach 10 bis 20 Überfahrten der Kerbe ab, so ist dies bereits ein starkes Indiz dafür, dass das entsprechende Parametersystem vermutlich ungeeignet ist, um Schnittgräben mehrerer Zentimeter Tiefe zu erzielen. Dies ist ein Ausschlusskriterium für die weitere Verfolgung des entsprechenden Parameterpfades. Der Vergleich der Grabentiefen stellt den geringsten möglichen Aufwand dar, der zur Beurteilung einzelner Prozessparameter auf das Schneidverhalten betrieben werden kann. Er vernachlässigt jedoch die Wirtschaftlichkeit eines Schneidprozesses, indem er keine Aussage zur Abtragseffizienz ermöglicht.

Grabenbreite b_g

Schneidprozesse sind auch dann ungeeignet, wenn sie zwar Schnittkerben erheblicher Tiefe produzieren können, das Grabenprofil aber gleichzeitig mit jeder weiteren Überfahrt eine, wenn auch nur geringfügige, dafür aber konstant auftretende Verbreiterung erfährt. Ein solches Verhalten ist zwar eher selten, weil in den meisten Fällen damit auch ein Stocken der Tiefenzunahme einhergeht; trotzdem ist dieser Fall aus theoretischer Sicht nicht ausgeschlossen. An dieser Stelle soll beispielhaft auf das Ätzsystem Salpetersäure / Flußsäure verwiesen werden, das bereits bei Raumtemperatur sehr hohe Ätzraten von bis zu $1000 \mu\text{m}/\text{min}$ auf kristallinem Silizium erreichen kann, wie dies bereits bei der Vorstellung der verschiedenen potenziellen Ätzmedien für Silizium geschildert wurde. Beim Einsatz dieses Systems ist mit erheblichem Seitenätzen an den Grabenwänden zu rechnen, das die besagte Verbreiterung der Kerbe zur Folge hätte. Derlei Verläufe können das Schneiden von Wafern praktisch unmöglich machen, da sie kaum kontrolliert werden können. Daher kann die

Grabenverbreiterung in manchen Fällen auch zum Ausschlusskriterium für bestimmte Prozessparameterkombinationen werden.

Grabenprofil

Bei der Grabenform gilt generell folgendes Prinzip: Je steiler der Neigungswinkels der Grabenwände, desto vorteilhafter ist dies für den weiteren Schnittverlauf, weil an steilen Flanken die Absorptionsverluste des Laserlichts durch die Grabenwand minimiert sind. Das in einem sehr flachen Winkel auftreffende Laserlicht wird an steilen Flanken zum größten Teil in Richtung Grabenboden hin reflektiert. Am besten erfüllt ist diese Bedingung bei Schnittgräben, welche über ein perfektes U-Profil verfügen im Gegensatz zu jenen Fällen, wo ein V-Profil die vorherrschende Grabenform darstellt

Abtragseffizienz

Die Abtragseffizienz erweist sich in jenen Fällen als geeignetes Vergleichskriterium zwischen verschiedenen Parametersystemen, in denen die Frage nach einer effizienten Ausnutzung des Laserlichts im Mittelpunkt stehen soll. Sie ermöglicht damit auch einen Vergleich der Wirtschaftlichkeit zweier Systeme untereinander.

Die Abtragseffizienz ist aber auch dann als Messgröße vorteilhaft, wenn Parametersysteme verglichen werden, die sich in mehr als einer Prozessbedingung voneinander unterscheiden, etwa der Laserlichtwellenlänge und der Pulsdauer, wenn also bestimmte, beim Schneidprozess auftretende Effekte nicht genau dem Einfluss einer bestimmten Variablen zugeordnet werden können und müssen, ein Prozessvergleich aber dennoch vorgenommen werden soll.

Wie bereits oben angedeutet wurde, ist die absolute Abtragseffizienz eine Größe, die sich – anders als die oben bereits geschilderten Kriterien – nicht aus der direkten Analyse der REM-Aufnahme des Grabenprofils erschließt, sondern berechnet werden muss. Sie besitzt die Einheit [%] und kennzeichnet das Verhältnis zwischen der theoretischen Energiemenge $\Delta_{abl} H_{th}$, die zum Abtrag eines Kubikzentimeters Silizium benötigt wird und der experimentell ermittelten Energie $\Delta_{abl} H_{ex}$ zum Abtrag des besagten Volumens:

$$\text{GL 2.4.1-1: } \eta_{abl} = \frac{\Delta_{abl} H_{th}}{\Delta_{abl} H_{ex}}$$

Die theoretische Abtragsenergie $\Delta_{abl} H_{th}$ kann aus der Bindungsenergie und der Anzahl der Bindungen pro Volumeneinheit im Silizium berechnet werden [Bäu00], [Gri86] In der Literatur wird dafür ein Wert von 50 J/mm^3 veranschlagt. Die experimentelle Abtragsenergie berechnet sich wie folgt:

$$\text{GL 2.4.1-2: } \Delta_{abl} H_{ex} = \frac{aP}{A_{gr} v_{xy}}$$

P stellt dabei die mittlere Laserleistung dar, A_{gr} den Grabenquerschnitt, v_{xy} die Fahrgeschwindigkeit des x-y-Tisches. Die mittlere Laserleistung muss darüber hinaus mit einem

Korrekturfaktor a multipliziert werden, welcher die Transmission des Laserlichts durch verschiedene Medien berücksichtigt. Dieser Korrekturfaktor beschreibt das Verhältnis der auf der Substratoberfläche ankommenden Laserlichtintensität in Relation zur Anfangsintensität vor Eintritt in den Flüssigkeitsstrahl. Der Korrekturfaktor spielt bei wässrigen Lösungen nur bei 1064 nm Laserlichtwellenlänge eine Rolle, wo diese eine nennenswerte Absorption aufweisen, nicht jedoch bei 532 nm, wo die Absorption vernachlässigbar ist. Für $\lambda = 1064 \text{ nm}$ beträgt er 0,6, für $\lambda = 532 \text{ nm}$ entsprechend 1. Bei FC-770 als Strahlmedium ohne Zusätze elementaren Chlors ist a bei 1064 nm ebenfalls 1.

Die Zusammenfassung der obigen beiden Gleichungen führt zu folgendem Ausdruck für die Abtragseffizienz:

GL 2.4.1-3:
$$\eta = \frac{\Delta H_{th}}{aP} A_{gr} v_{xy}$$

Bei ungefähr gleicher Grabenbreite, gleicher Fahrgeschwindigkeit des Substrats und gleicher mittlerer Laserleistung ist die Abtragseffizienz näherungsweise eine Funktion der Grabentiefe. Relativaussagen zwischen den Abtragseffizienzen verschiedener Prozesse sind dann schon durch Vergleich der erzielten Grabentiefen möglich.

2.4.2 Der Einfluss verschiedener Anlagenparameter auf die Schnittgrabenform

Das vorliegende Unterkapitel enthält eine ausführliche Darstellung der experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der qualitativen Einflüsse verschiedener Anlagenparameter auf den Abtragsprozess. Die Ausführungen folgen mit wenigen Ausnahmen bei allen betrachteten Variablen einem einheitlichen Schema, an dessen Anfang zunächst der theoretisch erwartete Effekt der jeweils betrachteten Variablen geschildert wird, gefolgt von einer Darstellung des beobachteten Einflusses der Variablen bei einmaligem Überfahren der Schnittkerbe. Abschließend wird in einem Tiefschneideprogramm, bestehend aus 3 bis 4 verschiedenen Anzahlen an Überfahrten des Substrats, überprüft, ob die aus den Einzelschnitten gewonnenen Erkenntnisse auch auf Bedingungen übertragen werden können, welche in den Schnittkerben größerer Tiefen vorherrschen.

Die Analyse der Schnittkerben erfolgt anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Grabenprofils.

2.4.2.1 Vorschub des Substrats relativ zum Laser-/ Flüssigkeitsstrahl

Erwarteter Effekt auf den Abtragsprozess

Je langsamer der Vorschub des Substrats relativ zum Laser-/ Flüssigkeitsstrahl ist, desto höher wird der Energieeintrag durch den Laserstrahl in das Material. Da Energieeintrag und Materialabtrag in direktem Zusammenhang zueinander stehen, sollte bei geringen Vorschüben daher der absolute Materialabtrag pro Überfahrt größer ausfallen. Im Idealfall eines antiproportionalen Zusammenhangs zwischen Energieeintrag durch den Laserstrahl und erzielter Abtragsrate müsste sich bei einer Halbierung des Vorschubs die Grabentiefe verdoppeln, bei einer Reduktion der Geschwindigkeit auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes entsprechend sogar verzehnfachen. Ein solcher Fall läge dann vor, wenn sämtliche durch den Laserstrahl in das Substrat eingebrachte Energie nahezu verlustfrei in den thermischen Abtrag des Materials fließen würde und keinerlei Nebeneffekte den Abtransport des geschmolzenen oder verdampften Siliziums beeinträchtigen würden.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei einmaligem Überfahren des Substrats

Im Experiment führten geringe Vorschübe erwartungsgemäß zu tieferen Schnittgräben, sowohl bei wässrigen als auch bei nichtwässrigen Systemen, sofern das Strahlmedium über keine Zusätze an Ätzmitteln verfügte und der Materialabtrag allein auf thermisch/ mechanischen Effekten beruhte, wie etwa dem Schmelzen oder Verdampfen des Siliziums mittels Laserstrahl gefolgt von einem Ausspülen des thermisch vom Siliziumkristall gelösten Materials durch den Flüssigkeitsstrahl.

Abb. 2.4.2-1 enthält eine graphische Auftragung des Vorschubs des Substrats gegen die dabei erzielte Schnittgrabentiefe bei Verwendung eines wässrigen Systems als Strahlmedium. Die Abnahme der Grabentiefe mit zunehmendem Vorschub folgt einem exponentiellen Verlauf.

Zwischen der Grabentiefe und der speziellen Schnittzeit besteht jedoch ein linearer Zusammenhang, wie in **Abb. 2.4.2-2** gezeigt wird.

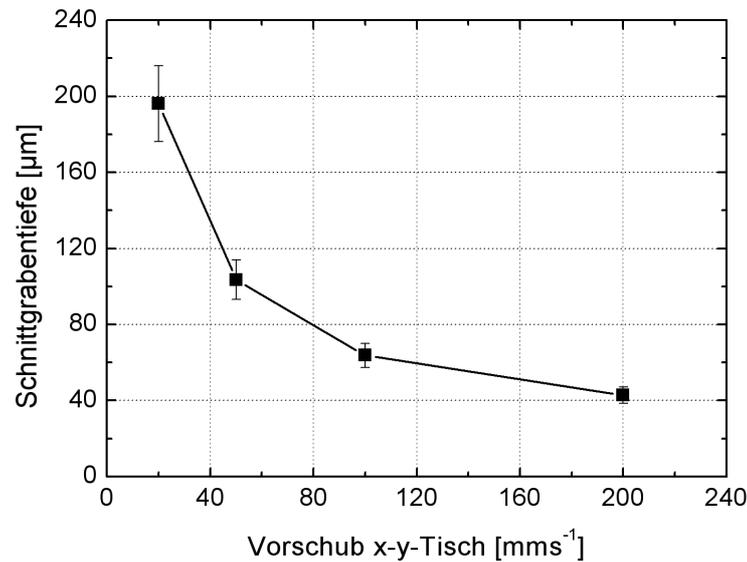


Abb. 2.4.2-1: Graphische Auftragung der Schnittgrabentiefe gegen vier verschiedene Vorschübe des x-y-Tisches für wässrige Systeme; Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Laserfrequenz: $\nu = 13 \text{ kHz}$; Laserausgangsleistung: $P = 67 \pm 2 \text{ W}$; Flüssigkeitsdruck: $p = 100 \pm 5 \text{ bar}$; Düsendurchmesser: $d = 100 \mu\text{m}$.

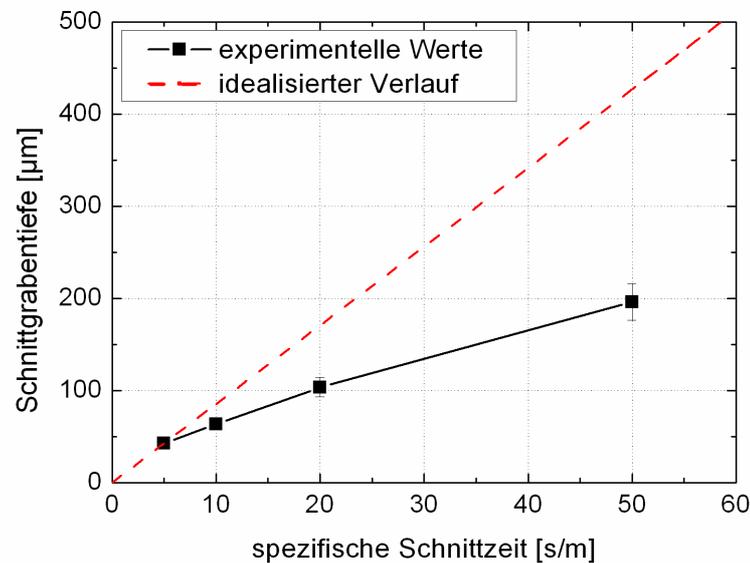


Abb. 2.4.2-2: Auftragung der erzielten Schnittgrabentiefe gegen die spezifische Schnittzeit bei vier verschiedenen Fahrgeschwindigkeiten des x-y-Tisches. Die rote, gestrichelte Linie kennzeichnet den theoretischen Trend bei der Schnittgrabentiefe, wenn der bei der höchsten Fahrgeschwindigkeit erzielte Ätzabtrag linear auf niedrigere Fahrgeschwindigkeiten extrapoliert wird.

Mit sinkender Fahrgeschwindigkeit reduzierte sich im praktischen Experiment entgegen den Erwartungen auch die Abtrageffizienz des Systems. Während in **Abb. 2.4.2-3** beispielsweise die Fahrgeschwindigkeit des Substrats auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes reduziert wird, erhöht sich der Materialabtrag keineswegs dabei auf das Vierfache des ursprünglichen Wertes.

Noch deutlicher fällt diese Entwicklung beim 2. Experiment in **Abb. 2.4.2-4** auf, wo die anfängliche Fahrgeschwindigkeit auf ein Zehntel reduziert wurde.

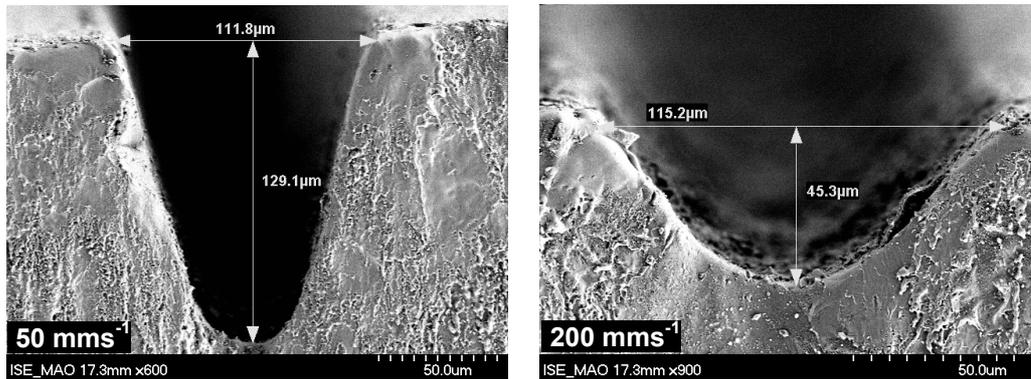


Abb. 2.4.2-3: Schnittgräben mit H₂O als Schnittmedium bei zwei verschiedenen Fahrgeschwindigkeiten des Substrats bei sonst gleichen Prozessbedingungen. Prozessparameter:

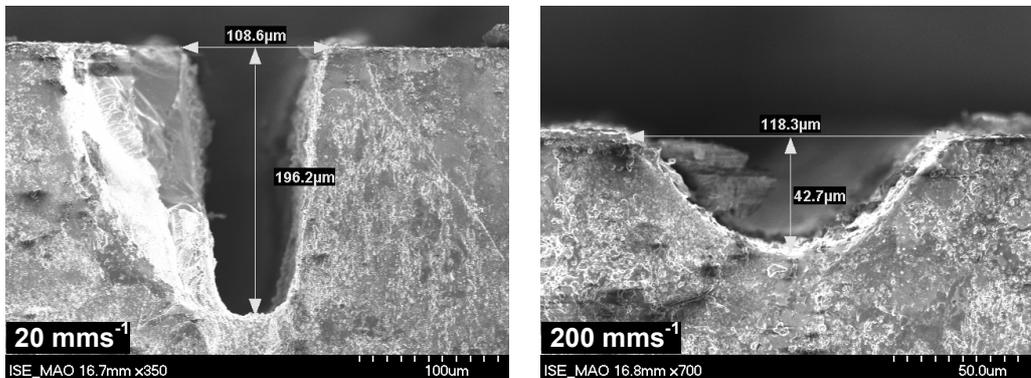


Abb. 2.4.2-4: Schnittgräben mit FC-770 als Schnittmedium bei zwei verschiedenen Fahrgeschwindigkeiten des Substrats bei sonst gleichen Prozessbedingungen. Prozessparameter:

Tab. 2.4.2-1 enthält eine Gegenüberstellung der erwarteten und der tatsächlichen Grabentiefen bei einer Reduktion der Fahrgeschwindigkeit für beide Systeme.

Strahlmedium	Grabentiefe bei $v = 200 \text{ mms}^{-1}$ [μm]	Faktor, um den v reduziert wird	Erwartete Grabentiefe bei der Reduktion von v [μm]	Tatsächliche Grabentiefe bei der Reduktion von v [μm]
H ₂ O	45,3	4	~ 180 ($v = 50 \text{ mms}^{-1}$)	129,1
FC-770	42,7	10	~ 430 ($v = 20 \text{ mms}^{-1}$)	196,2

Tab. 2.4.2-1: Theoretische Zunahme der Grabentiefe bei abnehmender Fahrgeschwindigkeit des x-y-Tisches, wenn zwischen beiden Größen ein linearer Zusammenhang besteht, sowie die tatsächlich gemessenen Grabentiefen im praktischen Experiment.

Für das wässrige System ist in **Abb. 2.4.2-2** der beobachtete Trend bei der Entwicklung der Grabentiefe dem theoretischen gegenübergestellt, unter Zugrundlegung der bei der Fahrgeschwindigkeit von 200 mms^{-1} beobachteten Abtragsrate und der Annahme, dass

zwischen der Grabentiefe und der spezifischen Schnittzeit eine proportionale Beziehung besteht.

Für den Abfall der Abtragseffizienz bei niedrigen Fahrgeschwindigkeiten kommen potenziell mehrere Effekte in Frage:

1. Optische Effekte: Beim Schneiden mit geringem Vorschub entsteht eine steilere Abbruchkante am Ort des Auftreffens des Laserstrahls, welche dazu führt, dass hier das Laserlicht stärker reflektiert wird und sich die Intensität des Laserlichts aufgrund der Vergrößerung des bestrahlten Bereichs deutlich reduziert.

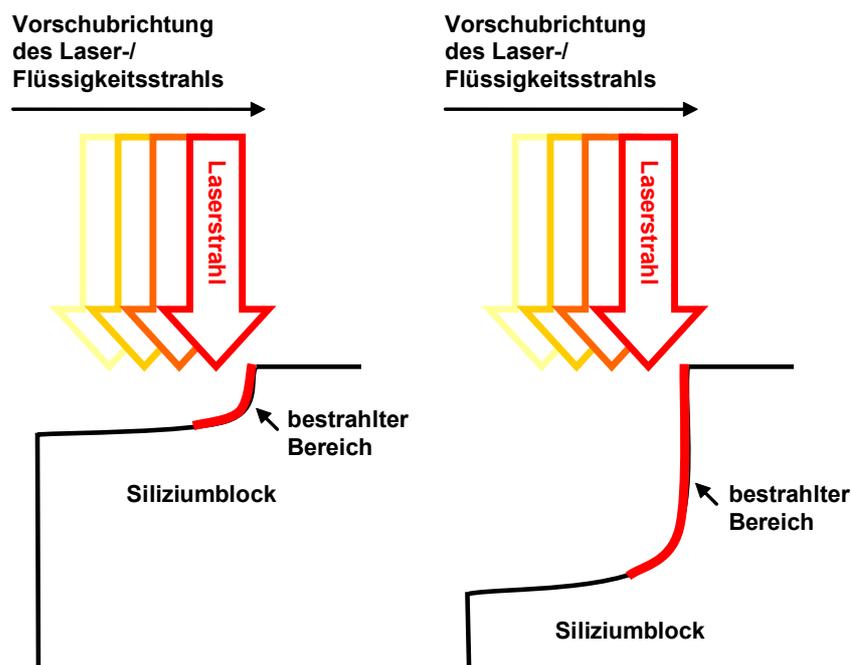


Abb. 2.4.2-5: Abbruchkante des Lasergrabens bei hohem (links) und bei geringem (rechts) Vorschub des Substrats.

2. Fließdynamische Effekte: Geringe Vorschübe fördern die Aufstauung thermisch abgetragenen Materials in der Schnittkerbe, welche den weiteren Abtragsprozess behindert.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei mehrmaligem Überfahren des Substrats

Abb. 2.4.2-6 enthält je vier Schnittgräben, angefertigt mit wässrigen Systemen bei zwei verschiedenen Fahrgeschwindigkeiten und vier verschiedenen Anzahlen an Überfahrten. Hier ist klar zu erkennen, dass die Sättigungstiefe der Schnittgräben bei niedrigen Vorschüben schneller erreicht wird. Bei $v = 10 \text{ mms}^{-1}$ ist dies bereits nach 10 Überfahrten der Fall, während bei $v = 200 \text{ mms}^{-1}$ hierzu mindestens 100 Überfahrten oder mehr erforderlich sind. Allerdings liegt auf der Basis bisheriger Beobachtungen kein Anhaltspunkt vor, dass eine höhere Fahrgeschwindigkeit auch zu größeren maximalen Schnitttiefen führt.

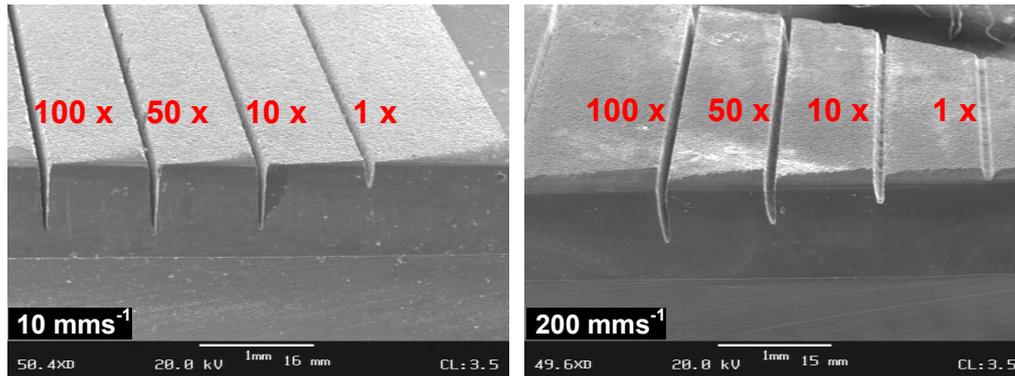


Abb. 2.4.2-6: Entwicklung der Schnitttiefen wässriger Systeme bei zwei verschiedenen Vorschüben des Substrats mit ansteigender Anzahl an Überfahrten. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 86 \text{ W}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse.

2.4.2.2 Flüssigkeitsdruck und Fließgeschwindigkeit des Strahlmediums

Ein Problem, das bei der Verwendung des Flüssigkeitsdruckes als potenzielle Variable zur Beeinflussung des Abtragsvolumens auftritt, ist die Tatsache, dass bei dessen Einstellung nur ein relativ geringer, praktisch nutzbarer Spielraum besteht. Die Flexibilität bei der Druckwahl wird durch die Wahl des Düsendurchmessers eingegrenzt, da es für jeden Düsendurchmesser nur einen relativ engen Druckbereich gibt, innerhalb dessen das System über ausreichende Strahlstabilität verfügt.

Erwarteter Effekt des Flüssigkeitsdruckes auf den Abtragsprozess

Der Einfluss der Fließgeschwindigkeit des Strahlmediums kann im Vorfeld nicht genau vorhergesagt werden, da hier im Wesentlichen zwei Effekte denkbar sind, die antagonistisch wirken können:

1. Der stärkere mechanische Impuls des Flüssigkeitsstrahls bei hohen Fließgeschwindigkeiten könnte den mechanischen Austrieb des auf thermischem Wege aus dem Siliziumkristall gelösten Materials erheblich verbessern. Dies hätte eine Erhöhung der Materialabtragsrate bei hohen Flüssigkeitsdrücken zur Folge.
2. Mit steigender Fließgeschwindigkeit ist aber auch eine Erhöhung des Kühleffektes des Flüssigkeitsstrahls zu erwarten, welche das Erstarren der Siliziumschmelze fördern könnte, was wiederum kontraproduktiv auf deren Entfernung aus der Schnittkerbe wirken würde.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei einmaligem Überfahren des Substrats

Bei einmaligem Überfahren des Substrats traten bei Variation des Flüssigkeitsdrucks verschiedene Effekte auf:

1. An der Abtragsschwelle der Laserleistung, unter jenen Bedingungen, bei denen nur ein sehr dünner Schmelzfilm auf dem Substrat vorliegt, übten hohe Flüssigkeitsdrücke einen glättenden Einfluss auf die Schmelze aus, indem sie die Bildung kleiner

kompakter Schmelztröpfchen des Siliziums hemmten, die aufgrund der hohen Oberflächenspannung der Siliziumschmelze in wässriger Lösung entstehen (vgl.: **Abb. 2.4.2-7**).

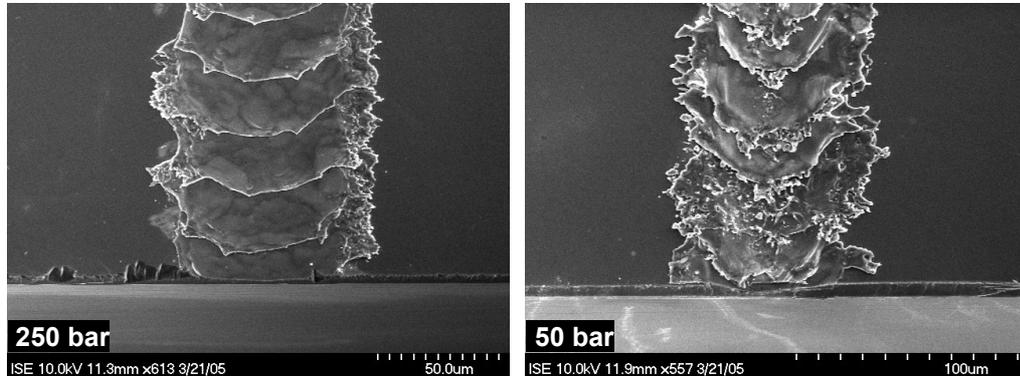


Abb. 2.4.2-7: Laserspur bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken. Die Laserleistung wurde so gewählt, dass die Siliziumschmelze gerade einsetzte. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 17,3 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse.

2. Im höheren Laserleistungsbereich führten hohe Flüssigkeitsdrücke im gepulsten Laserbetrieb sowohl bei geringen wie bei hohen Vorschüben des Substrats zu einer Erhöhung der Abtrageffizienz (vgl.: **Abb. 2.4.2-8** und **Abb. 2.4.2-9**).

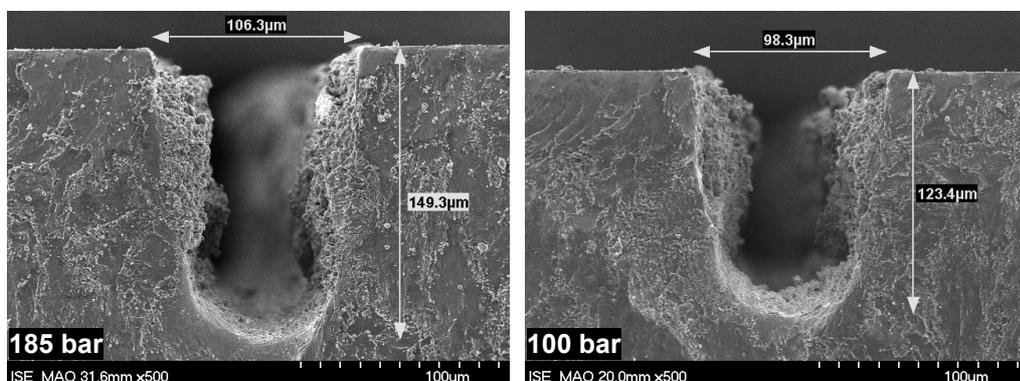


Abb. 2.4.2-8: Schnittgraben bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken und niedrigem Vorschub des Substrats. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 38 \text{ W}$; Strahlmedium: FC-770; $v = 50 \text{ mms}^{-1}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse.

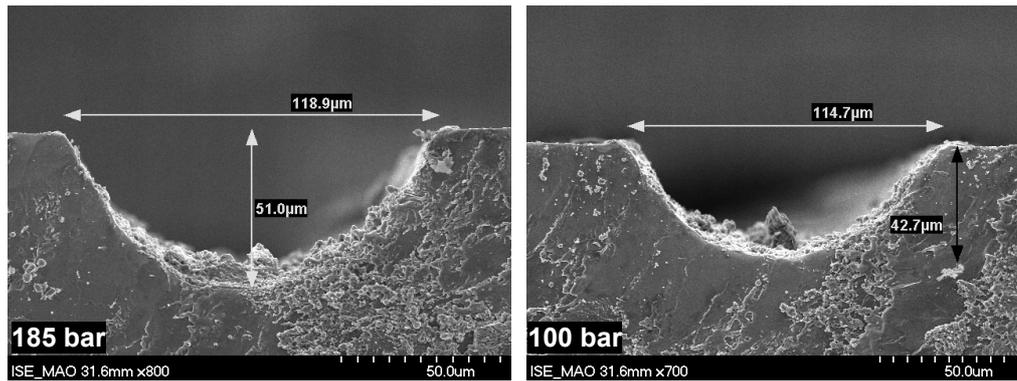


Abb. 2.4.2-9: Schnittgraben bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken und schnellem Vorschub des Substrats. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 38 \text{ W}$; Strahlmedium: FC-770; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse.

3. Im cw-Betrieb des Lasers kehrten sich die beim gepulsten Betrieb beobachteten Verhältnisse des Einflusses des Flüssigkeitsdruckes auf die Abtrageffizienz um: Hier führten hohe Fließgeschwindigkeiten des Strahlmediums tendenziell zu einer Verringerung der Grabentiefe.

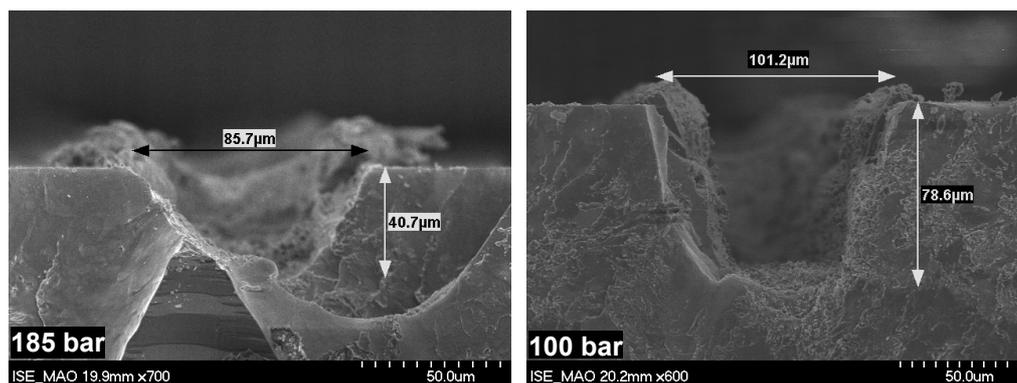


Abb. 2.4.2-10: Schnittgraben bei zwei verschiedenen Flüssigkeitsdrücken und schnellem Vorschub des Substrats. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; cw-Modus, $P = 82 \text{ W}$; Strahlmedium: FC-770; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse.

Die Unterschiede beim Einfluss des Flüssigkeitsdruckes im gepulsten Betrieb im Gegensatz zum cw-Betrieb des Lasers können anhand der verschiedenen Beschaffenheiten der Siliziumphase im Schnittgraben gedeutet werden:

Im gepulsten Betrieb ist der Anteil des verdampften Materials an der Gesamtmenge des abgetragenen Stoffes größer als im cw-Betrieb. Im Schnittgraben befindet sich eine Mischphase aus Siliziumdampf und einem relativ dünnen Schmelzfilm. Diese Phase besitzt insgesamt betrachtet eine geringere Dichte als das Strahlmedium; der mechanische Widerstand, den diese Phase dem Flüssigkeitsstrahl entgegensetzt, ist entsprechend klein. In diesen Fällen dominiert der mechanische Effekt des Strahlimpulses den Abtragsprozess.

Im cw-Modus wird das bestrahlte Material größtenteils geschmolzen. Die Halbleiterschmelze bildet im Schnittgraben einen kompakten See hoher Dichte relativ zum Strahlmedium, der dem ankommenden Flüssigkeitsstrahl einen höheren mechanischen Widerstand entgegensetzt, als die im gepulsten Betrieb gebildete Dampfwolke. Der Flüssigkeitsstrahl vermag das geschmolzene Material nicht vollständig aus der Schnittkerbe herauszudrängen, bevor dieses

wiedererstart. Darüber hinaus bedarf die Siliziumschmelze einer geringeren Abkühlung als der Siliziumdampf, damit daraus rekristallisiertes Material entstehen kann. Hier dominiert der Kühleffekt des Flüssigkeitsstrahls den Schneideprozess gegenüber seiner mechanischen Wirkung.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei mehrmaligem Überfahren des Substrats

Beim Schneiden tiefer Gräben wirken sich höhere Flüssigkeitsdrücke maßgeblich positiv auf die Schnittgeschwindigkeit und die maximal erreichbare Grabentiefe aus. Dies verdeutlichen die Daten in **Tab. 2.4.2-2**:

Flüssigkeitsdruck [bar]	Erforderliche Anzahl an Überfahrten zum Abschneiden einer 2 cm - Scheibe
250	724
400	450-500

Tab. 2.4.2-2: Anzahl der Überfahrten, die zum Abschneiden einer Probe der Kantenlänge von 2 cm, wie in Abb. 2.4.3-11 dargestellt, erforderlich sind in Abhängigkeit vom verwendeten Flüssigkeitsdruck. Laserparameter: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\nu = 10 \text{ kHz}$; $P = 2 \times 60 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; zeitliche Versetzung der Pulsmaxima: 180 ns; 80 μm -Düse.

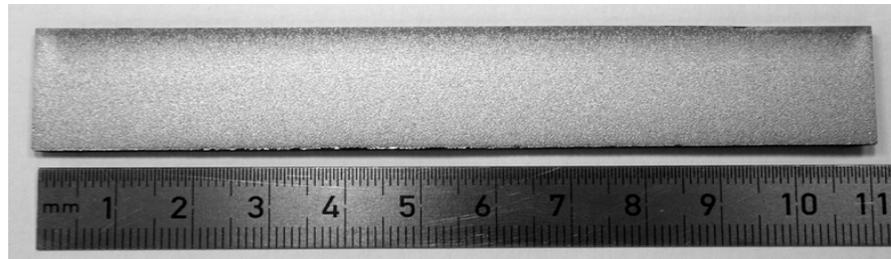


Abb. 2.4.2-11: Mit Laserstrahl abgetrennte Siliziumscheibe der Kantenlänge von 11 cm, Breite von 2 cm und Dicke von 0,5 mm. Prozessparameter: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\nu = 10 \text{ kHz}$; $P = 2 \times 60 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; zeitliche Versetzung der Pulsmaxima: 180 ns; 80 μm -Düse. Beim Schneiden wurde die Probe über die volle Länge von 11 cm vom Laser-/ Flüssigkeitsstrahl überfahren. Die Probe wurde zwischenzeitlich nicht gewendet; der Laser-/ Flüssigkeitsstrahl besaß demnach eine maximale Eindringtiefe in das Substrat von ca. 20 mm.

Eine Erhöhung des Flüssigkeitsdruckes um 60 % führte hier zu einer Reduktion der für einen 2cm-Schnitt erforderlichen Anzahl an Überfahrten des Substrats um bis zu 40 %. Die bei den Einzelschnitten beobachteten Tendenzen für gepulstes Laserlicht scheinen hier auch bei Tiefschnitten zu gelten.

2.4.2.3 Düsendurchmesser und Intensitätsdichte

Kleinere Düsendurchmesser führen bei gleicher eingekoppelter Laserleistung zu einer Erhöhung der Energiedichte des Laserspots. Mit sinkendem Düsendurchmesser reduziert sich jedoch auch die kompakte Strahllänge während der für die Systemstabilität erforderliche Flüssigkeitsdruck gleichzeitig ansteigt. Für die kompakte Strahllänge $l_{kompakt}$ rein wässriger Systeme in Abhängigkeit vom Düsendurchmesser $d_{Düse}$ gilt folgende grobe, empirische Regel:

GL 2.4.2-1:
$$l_{kompakt} [cm] = d_{Düse} [\mu m] \cdot 10^4$$

Düsendurchmesser [μm]	Etwaige kompakte Strahllänge [cm]
150	15
100	10
75	7,5
60	6
50	5

Tab. 2.4.2-3: Etwaige kompakte Strahllänge des Flüssigkeitsstrahls bei fünf verschiedenen Düsendurchmessern.

In **Tabelle 2.4.2-3** sind die kompakten Strahllängen aufgelistet, welche bei der Verwendung gängiger Düsendurchmesser mit wässrigen Systemen maximal erhalten werden. Eine 100 μm -Düse erzeugt demnach einen kompakten Strahl von ca. 10 cm Länge, bei einer 50 μm -Düse sind es hingegen nur noch 5 cm. Damit ist es mit wässrigen Systemen, weder mit einer 100 μm - noch mit einer 50 μm -Düse auch rein theoretisch nicht möglich, einen Wafer der Kantenlänge von 125 mm einseitig abzuschneiden. Im Falle der Verwendung einer 50 μm -Düse würde auch ein zwischenzeitiges Wenden des Siliziumblockes unter den gegenwärtigen Bedingungen keine Lösung des Laminaritätsproblems des Strahls darstellen.

Erwarteter Effekt auf den Abtragsprozess

Durch die Reduktion des Düsendurchmessers erhöht sich – wie bereits angedeutet – die Energiedichte im Laserspot, was sich vorteilhaft auf den Abtragsprozess auswirken könnte, insbesondere im Hinblick auf die damit erzielbare, maximale Grabentiefe. Die Energiedichte F kann anhand folgender Gleichung berechnet werden:

GL 2.4.2-2:
$$F = \frac{P}{A \cdot \nu}$$

P [W] ist dabei die Laserleistung an der Einkopplungsstelle der Düse, ν [s^{-1}] die Pulsfrequenz des Lasers und A_{Spot} [cm^2] die Querschnittsfläche des Laserspots. Letztere errechnet sich anhand folgender Gleichung:

GL 2.4.2-3:
$$A_{Spot} = \left(\frac{d_{Düse} \cdot 0,83}{2} \right)^2 \cdot \pi$$

Düsendurchmesser [μm]	Energiedichte F [J/cm^2]
150	43,6
100	98,1
75	174,4
60	272,5
50	392,3

Tab. 2.4.2-4: Leistungsdichte des Laserlichts bei fünf verschiedenen Düsendurchmessern. Die Laserleistung vor Düseneintritt beträgt 69 W.

Tab. 2.4.2-4 enthält eine Auflistung der Energiedichten im Laserspot bei fünf verschiedenen gängigen Düsendurchmessern. Deutlich zu erkennen ist hier, dass beispielsweise bei einer 60 μm -Düse die Energiedichte mehr als 2,5-mal so hoch ist wie bei der 100 μm -Düse. Dieser deutlich höhere Energieeintrag in das Substrat, konzentriert auf eine kleinere Fläche, sollte den Materialabtrag im bestrahlten Bereich punktuell erheblich erhöhen.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei einmaligem Überfahren des Substrats

Im praktischen Experiment stieg bei langsamen Fahrgeschwindigkeiten des Substrats die Abtrageffizienz mit kleiner werdendem Düsendurchmesser deutlich an. Bei schnellen Fahrgeschwindigkeiten war diese Tendenz nicht auszumachen. In der Graphik in **Abb. 2.4.3-12** sind die erhaltenen Grabentiefen bei drei verschiedenen Fahrgeschwindigkeiten des x-y-Tisches gegen den Durchmesser der jeweils eingesetzten Düse aufgetragen.

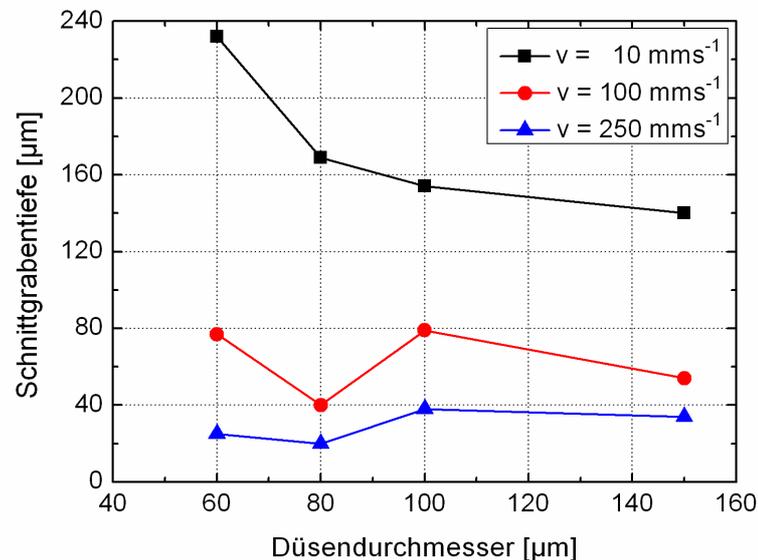


Abb. 2.4.2-12: Schnittgrabentiefe in Abhängigkeit vom Durchmesser der beim Schnittversuch verwendeten Düse bei einmaligem Überfahren des Substrats. Schnittparameter: Laserwellenlänge: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Laserfrequenz: $\nu = 13 \text{ kHz}$; Laserleistung: $P = 61 \text{ W}$; Strahlmedium: H_2O ; Flüssigkeitsdruck: $p = 100 \text{ bar}$.

Der Verlauf der Trends in der Graphik in **Abb. 2.4.2-12** bei hohen Fahrgeschwindigkeiten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf Prozessschwankungen oder große Messfehler zurückzuführen. Darauf lässt die sehr ähnliche Form der Trendlinien bei 100 mms^{-1} und 250 mms^{-1} schließen, die sich dadurch auszeichnet, dass beide ein Minimum bei einem Düsendurchmesser von $80 \mu\text{m}$ aufweisen, bei der $100 \mu\text{m}$ -Düse ihren Maximalwert erreichen, um dann wieder abzufallen. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass unter den gegebenen Bedingungen die Laserleistung weniger entscheidend für die erzielte Grabentiefe ist, als andere Faktoren.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei mehrmaligem Überfahren des Substrats

Bei mehrmaligem Überfahren der Schnittkerbe zeichnen sich hingegen klare Tendenzen zu Gunsten kleinerer Düsendurchmesser ab. Mit $d_{Düse} < 100 \mu\text{m}$ können mit den vorhandenen Lasersystemen Gräben hoher Tiefen mit $h > 1000 \mu\text{m}$ bis hin in den Zentimeterbereich produziert werden, während bei großen Düsendurchmessern mit $d_{Düse} = 100 \mu\text{m}$ bzw. $150 \mu\text{m}$ die Grabentiefe bereits bei einigen hundert Mikrometern stagniert. Dies gilt für wässrige, wie für nichtwässrige Systeme gleichermaßen. Anders als bei einmaligem Überfahren ist hier der Zusammenhang zwischen Düsendurchmesser und Grabentiefe eindeutig und gilt auch bei hohen Vorschüben (mit $v = 100 \text{ mms}^{-1}$ und mehr) des Substrats uneingeschränkt, deutlich erkennbar am Verlauf der Graphiken in **Abb. 2.4.2-13**. Darin ist die Schnittgrabentiefe gegen die Anzahl an Überfahrten bei zwei verschiedenen Düsendurchmessern aufgetragen.

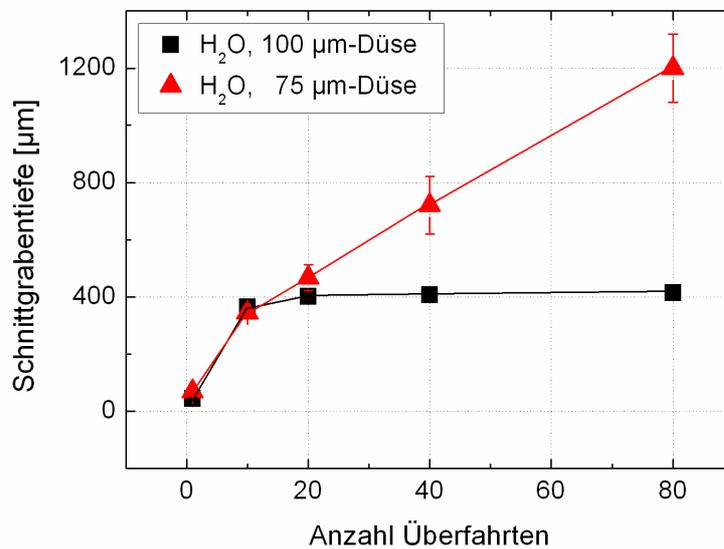


Abb. 2.4.2-13: Schnittgrabentiefe in Abhängigkeit von der Anzahl an Überfahrten bei zwei verschiedenen Düsendurchmessern. Experimentparameter: Laserlichtwellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Laserfrequenz: $\nu = 13 \text{ kHz}$; Laserausgangsleistung $P = 69 \pm 1 \text{ W}$; Fahrgeschwindigkeit des x-y-Tisches: $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; Strahlmedium: H_2O ; Flüssigkeitsdruck: $100 \pm 2 \text{ bar}$.

Während bei der $100 \mu\text{m}$ -Düse die Grabentiefe bereits nach 20 Überfahrten bei einer Tiefe von ca. $400 \mu\text{m}$ stagniert, steigt sie bei einer $75 \mu\text{m}$ -Düse auch noch zwischen 40 und 80 Überfahrten linear an, ohne absehbare Sättigungsgrenze.

Die Erhöhung der Energiedichte erweist sich demnach – ähnlich wie beim Flüssigkeitsdruck – als eine geeignete Maßnahme zum Erreichen tiefer Schnittgräben mit Hilfe des LMJ/ LCP-Verfahrens.

Parallel zum Erreichen höherer Grabentiefen bei der Wahl kleinerer Düsendurchmesser verändert sich auch die Schnittgrabenform von einem

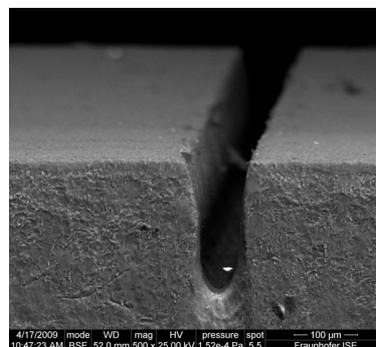


Abb. 2.4.2-14: Schnittkerbe, angefertigt mit einer $75 \mu\text{m}$ -Düse bei 1-maligem Überfahren des Substrats. Prozess-parameter: Strahlmedium: FC-770; $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 69 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$

V-Profil bei der 100 μm -Düse hin zu einem nahezu perfekten U-Profil bei einem Düsendurchmesser von 75 μm (vgl.: **Abb. 2.4.2-14**).

2.4.2.4 Lasermodus und Aggregatzustand des thermisch abgetragenen Materials

Erwarteter Effekt auf den Abtragsprozess

Die Materialabtragsmechanismen bei beiden Lasermodi, dem gepulsten Betrieb und dem cw-Modus, unterscheiden sich grundlegend voneinander. Im cw-Modus gibt die Laserlichtquelle Laserstrahlung konstanter Leistung an das Substrat ab. Die Laserleistung ist hier niedriger als die Pulsspitzenleistung im gepulsten Laserbetrieb. Dies hat für den Materialabtragsprozess folgende Konsequenzen: Im ersten Fall wird der größte Teil des bestrahlten Materials lediglich geschmolzen, während mit gepulstem Laserlicht – insbesondere bei hohen mittleren Laserleistungen – das Material vorwiegend verdampft wird und die Ausdehnung des Schmelzfilms in den Gräben gemessen an jener, die im cw-Betrieb vorliegt, sehr gering ist.

Die Verdampfung des Materials stellt für sich bereits eine aktive Form des Materialabtrags dar, die so nicht gegeben ist, wenn das Material lediglich geschmolzen wird. Im letzteren Fall ist eine zweite Systemkomponente erforderlich, die den Abtransport der Schmelze gewährleistet. Diese Aufgabe kann vom Flüssigkeitsstrahl bewerkstelligt werden. Gleichwohl kann der Flüssigkeitsstrahl aber auch im gepulsten Laserbetrieb den Materialabtrag unterstützen, indem er beispielsweise das verdampfte Material nach der Kondensation an dessen Deponierung in der Schnittkerbe hindert. Anders als im cw-Betrieb ist seine Anwesenheit hier jedoch keine Notwendigkeit, sondern lediglich eine Ergänzung.

Experimentell beobachteter Einfluss bei einmaligem Überfahren des Substrats

Bei Einzelschnitten werden im gepulsten Betrieb bei gleicher mittlerer Laserleistung um ein Vielfaches tiefere Gräben gebildet, als dies im cw-Betrieb der Fall ist (vgl.: **Abb. 2.4.2-15**).

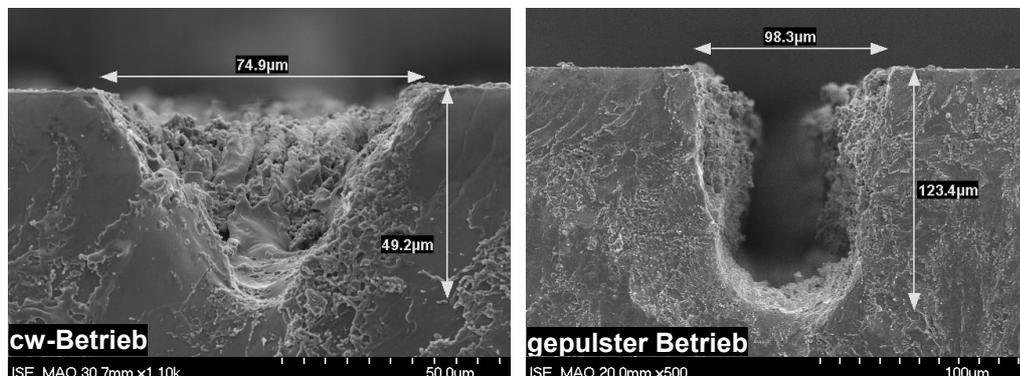


Abb. 2.4.2-15: Schnittgräben bei zwei verschiedenen Lasermodi und mittlerer Laserleistung. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $P = 38 \text{ W}$; Strahlmedium: FC-770; $v = 50 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$; 100 μm -Düse. Pulsfrequenz im gepulsten Betrieb: 13 kHz.

Die Schnittgräben weisen bei niedrigen Laserleistungen im Fall des cw-Betriebs ein ausgeprägtes V-Profil auf und verfügen darüber hinaus über reichlich polykristallin erstarrte Schmelze. Im gepulsten Betrieb sind die Profile der Schnittgräben hingegen U-förmig, d.h., sie verfügen über wesentlich steiler verlaufende Grabenseitenwände und besitzen einen plateauförmigen Grabenboden.

Bei hohen Laserleistungen nähern sich die Tiefen der Gräben, die in beiden Lasermodi produziert wurden, bei einmaligem Überfahren des Substrats einander an. Gleichzeitig verändert sich die Grabenform der mit Laserlicht im cw-Betrieb hergestellten Schnittgräben. Dominierend ist jetzt eine so genannte „Schlüssellochform“, die sich durch eine Verengung des Grabeneingangs relativ zu unteren Bereichen der Schnittkerbe auszeichnet (vgl.: **Abb. 2.4.2-16**).

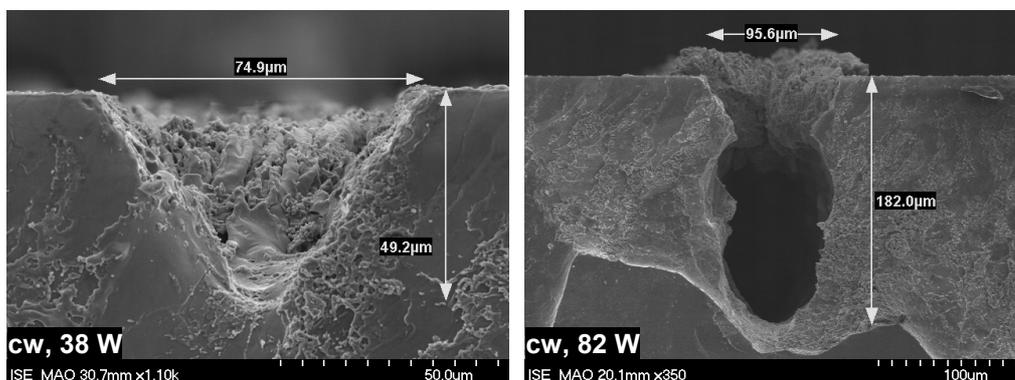


Abb. 2.4.2-16: Im cw-Modus produzierte Schnittgräben bei zwei verschiedenen Laserleistungen. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Strahlmedium: FC-770; $v = 50 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der beiden REM-Aufnahmen.

Die Verengung des Grabeneingangs ist möglicherweise eine Folge der vorzeitigen Kondensation geschmolzenen Materials aus der Schnittkerbe, noch bevor diese verlassen wurde. Das Auftreten dieses „Abschreckeffektes“ ist dort zu erwarten, wo die Schmelze einem erhöhten Kühleffekt, hervorgerufen durch ein drastisches Temperaturgefälle, ausgesetzt ist, was an der Kontaktfläche zum kalten Strahlmedium der Fall ist. In tieferen Regionen des Schnittgrabens liegt hingegen ein kontinuierlicher Abfall der Temperatur zwischen Grabenzentrum und Randbereichen einerseits sowie geschmolzenem und kristallinem Bereich andererseits vor. Die durch den Laserstrahl eingebrachte Energie führt hier zu einem relativ zum Grabeneingang zeitverzögerten Erstarren der Schmelze.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei mehrmaligem Überfahren des Substrats

Das bei den Einzelschnitten beobachtete Verhalten bei der Grabenform setzt sich bei mehrmaligem Überfahren des Substrats mit dem Laser-/ Flüssigkeitsstrahl nahtlos fort (vgl.: **Abb. 2.4.2-17**).

Die im gepulsten Laserbetrieb produzierten Schnittgräben behalten ihr U-Profil bis zu einer gewissen Grabentiefe bei, ab der sich der Schnittgraben dann zuspitzt. Auf der Basis bisheriger Ergebnisse scheint dieser Wendepunkt vom U-Profil zum V-Profil abhängig von der Leistung

des Laserstrahls zu sein, wobei bereits geringe Differenzen eine relativ starke Wirkung entfalten können.

Im cw-Betrieb verstärkt sich mit zunehmender Anzahl an Überfahrten die Schlüssellochformbildung des Schnittgrabens. Sie wirkt noch stärker Tiefen begrenzend als das im gepulsten Betrieb auftretende V-Profil der Gräben. Die maximale Grabentiefe stellt sich bei den cw-Schnitten bereits nach wenigen Überfahrten ein und liegt deutlich unter jener, die im gepulsten Betrieb bei sonst gleichen Prozessbedingungen erreicht wird.

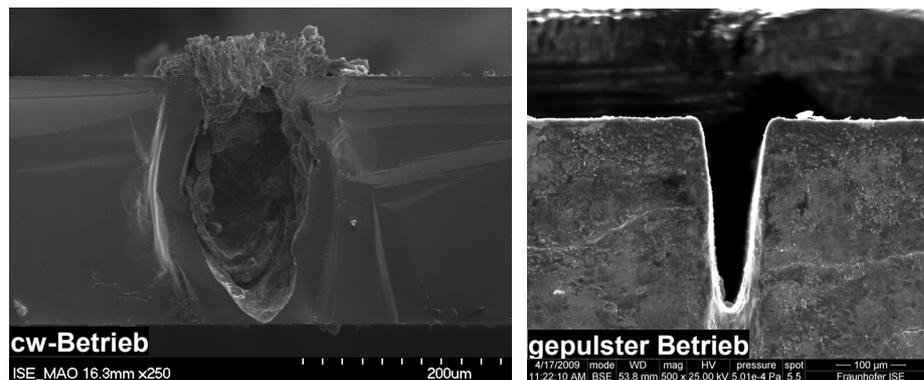


Abb. 2.4.2-17: Bei zwei verschiedenen Lasermodi und mehrfachem Überfahren des Substrats produzierte Schnittgräben. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Strahlmedium: FC-770; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse; Pulsfrequenz im gepulsten Betrieb: 13 kHz ; Anzahl der Überfahrten: 10. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der beiden REM-Aufnahmen.

2.4.2.5 Pulsdauer vs. Pulsspitzenleistung

Ein zentrales Problem, das bei der Analyse von Pulsdauer und Pulsspitzenleistung auf das Abtragsverhalten beim Tiefschneiden auftritt, ist die Tatsache, dass beide Größen bei ein und demselben Lasersystem niemals vollkommen getrennt voneinander variiert werden können. Bei einer Verlängerung der Pulsdauer reduziert sich automatisch die Pulsspitzenleistung und umgekehrt. Eine getrennte Betrachtung der Einzeleinflüsse eines der beiden Prozessparameter, wie es eine wissenschaftliche Analyse der Einflüsse erfordern würde, ist daher ohne erheblichen technischen Mehraufwand – z.B. durch den Einsatz zweier verschiedener Lasersysteme, bei denen nur einer der Parameter variiert – kaum möglich.

Im Folgenden soll daher überprüft werden, ob bei gleicher Laserleistung entweder eine längere Pulsdauer bei gleichzeitig niedrigerer Pulsspitzenleistung oder eine hohe Pulsspitzenleistung bei gleichzeitiger kürzerer Pulsdauer die vorteilhaftere Parameterkonstellation für einen Tiefschneideprozess darstellen. Dem Systemvergleich wird hier gegenüber dem wissenschaftlichen Ansatz ein Vorrang eingeräumt.

Tab. 2.4.2-5 enthält einen Vergleich zweier Schnittversuche, bei denen die Pulse zweier Laser der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ und der mittleren Leistung von $P = 60 \text{ W}$ einmal zeitversetzt und einmal zeitgleich auf das Substrat gerichtet werden.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen hier einen eindeutigen Schluss zu: Bei gleichem Energieeintrag in das Substrat erweist sich eine Verlängerung der Pulsdauer auf Kosten einer niedrigeren Pulsspitzenleistung als sehr förderlich für den Materialabtrag. Dies könnte daran

- 2.4 Der Einfluss verschiedener Parameter auf den Materialabtrag beim Wafering mit Hilfe von LCP
 2.4.2 Der Einfluss verschiedener Anlagenparameter auf die Grabenform und -tiefe

liegen, dass bei längerer Pulsdauer auch die Schmelzzeit verlängert wird und der Flüssigkeitsstrahl dadurch seine Spülwirkung auf die Siliziumschmelze besser entfalten kann.

Zeitlicher Abstand zwischen zwei Pulsen [ns]	Erforderliche Anzahl an Überfahrten	Pulspitzenleistung [W]	Pulsdauer [ns]
0	370	120	160
180	250	60	340

Tab. 2.4.2-5: Anzahl der Überfahrten, die zum Abschneiden einer Probe der Kantenlänge von 1 cm erforderlich sind in Abhängigkeit von der zeitlichen Versetzung der Laserpulse. Laser-Parameter: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\nu = 10 \text{ kHz}$; $P = 2 \times 60 \text{ W}$; Flüssigkeitsdruck: 250 bar; Fahrgeschwindigkeit des x-y-Tisches: $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; 100 μm -Düse.

2.4.2.6 Laserlichtwellenlänge vs. Pulsdauer

Bei der Beurteilung des Einflusses der Laserlichtwellenlänge auf den Abtragsprozess ergeben sich ähnliche Probleme wie bei der Pulslänge und der Pulspitzenleistung: Beide für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Lasersysteme unterscheiden sich nicht nur in der Wellenlänge des Laserlichts, sondern auch in ihrer Pulslänge. Aus diesem Grund ist eine Differenzierung des Einflusses von Laserpuls und Laserwellenlänge an dieser Stelle ebenfalls schwierig. Trotzdem kann unter Berücksichtigung weiterer, innerhalb dieser Arbeit gewonnener Erkenntnisse der Einfluss der Wellenlänge zumindest qualitativ abgeschätzt werden. Zusätzliche, hierfür taugliche Informationen liefern beispielsweise der Vergleich der Schnitte, welche mit unterschiedlichen Pulsdauern (und Pulspitzenleistungen) durchgeführt wurden, als auch die Gegenüberstellung der Grabentiefen, die bei gleicher Laserleistung an der Substratoberfläche, jedoch unterschiedlichen Strahlmedien erzielt wurden.

Abb. 2.4.2-18 enthält eine graphische Auftragung der Schnittgrabentiefen gegen die Anzahl an Überfahrten bei zwei verschiedenen Wellenlängen des Laserlichts. Als Strahlmedien dienten dabei verschiedene Flüssigkeitssysteme.

Obwohl in einem Fall H_2O , im anderen hingegen FC-770 als Strahlmedium eingesetzt wurde, sind die erhaltenen Ergebnisse trotzdem vergleichbar. Wie zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit noch gezeigt werden wird – hier sei auf die Graphik in **Abb. 2.4.4-8** verwiesen – ist der Einfluss des Lösemittels marginal – sofern Effekte, die auf die unterschiedliche Absorption des Laserlichts durch die verschiedenen Medien zurückzuführen sind, ausgeschaltet wurden, was im vorliegenden Fall durch entsprechende Anpassung der Laserausgangsleistung erfolgte.

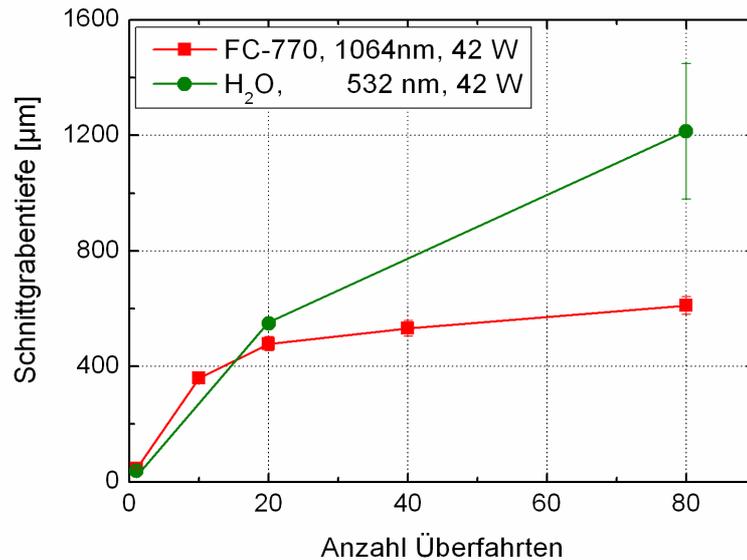


Abb. 2.4.2-18: Auftragung der erzielten Schnittgrabentiefe gegen die Anzahl an Überfahrten bei zwei verschiedenen Wellenlängen und Strahlmedien, aber gleicher Laserleistung an der Substratoberfläche. Prozessparameter: IR-Laser: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; Laserausgangsleistung: $P = 42 \text{ W}$; Pulslänge $\tau = 754 \text{ ns}$. Grüner Laser: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\nu = 20 \text{ kHz}$; Laserausgangsleistung $P = 80 \text{ W}$; Pulslänge $\tau = 155\text{-}160 \text{ ns}$. Vorschub des x-y-Tisches: $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; Flüssigkeitsdruck: $p = 100 \pm 2 \text{ bar}$; Düsendurchmesser $d = 100 \mu\text{m}$. Der im Diagramm angegebene Wert für die Laserleistung entspricht jener Energiemenge, welche an der Substratoberfläche ankommt und nicht der Laserausgangsleistung.

Obwohl die Pulslänge beim grünen Laser mehr als 4,5-mal kürzer ist als beim Infrarotlaser, was für einen Tiefschnitt nachweislich einen eher nachteiligen Umstand darstellt, überragen die Grabentiefen, welche bei gleicher mittlerer Laserleistung mit Hilfe des grünen Lasers gefertigt wurden, jene des IR-Lasers um mehr als das Doppelte. Dies lässt auf einen starken, den Tiefenabtrag fördernden Effekt des Systems mit der kürzeren Wellenlänge schließen, der darauf beruhen könnte, dass kristallines Silizium eine viel höhere Absorption für Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ aufweist, als für Photonen mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ [Jel82], [JelL82], [Jel83], [Jel87]. In der Praxis führt dies beim grünen Laserlicht zu einer stärkeren Konzentration der eingestrahlten Energie am Abtragsherd und somit zum beobachteten effektiveren Abtrag.

2.4.3 Der Einfluss verschiedener Strahlmediumseigenschaften auf die Schnittgrabenform

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die qualitativen Effekte verschiedener Anlagenparameter auf den Schneidprozess untersucht wurden, stehen nun jene Einflüsse auf den Materialabtrag auf dem Prüfstand, welche durch die besonderen Charakteristika des Strahlmediums ausgeübt werden. Dabei wird zwischen fließdynamischen, thermodynamischen, optischen und chemischen Eigenschaften des Strahlmediums unterschieden, wobei auch hier Ähnliches wie bei den Anlagenparametern gilt: Nicht alle Parameter können unabhängig voneinander variiert werden. Eine exakte Analyse der Einflüsse der einzelnen Faktoren wird im Wesentlichen von der Frage bestimmt werden, in wieweit es gelingt, günstige Konstellationen bei den Stoffcharakteristika zu finden, welche generelle Aussagen zum Einfluss einer bestimmten Variablen ermöglichen. Dies wird jedoch bei dem zur Verfügung stehenden Spielraum, der einerseits durch die technischen Bedingungen des Systems und andererseits durch die natürliche Korrelation physikalischer und chemischer Eigenschaften der verwendeten Substanzen vorgegeben ist, nicht immer im gleichen Maße möglich sein.

2.4.3.1 Die Wirkung fließdynamischer Eigenschaften des Strahlmediums

Die Untersuchung des Einflusses fließdynamischer Eigenschaften des Strahlmediums, wie etwa der Viskosität und der Dichte, erweist sich als ein sehr komplexes Unterfangen. Dies hat mehrere Gründe, auf die im Folgenden etwas näher eingegangen wird.

Als Strahlmedien dienen Flüssigkeiten, welche sich nur in jeweils einer der beiden Größen wesentlich voneinander unterscheiden. Diese Medien wurden aus einem Pool verschiedener wässriger und nicht-wässriger Systeme ausgewählt. Als wässrige Systeme dienen Lösungen der Phosphorsäure und des Glycerins; als potenzielle nichtwässrige Medien wurden gängige, unter Standardbedingungen flüssige Substanzen aus der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoffe (Freone), der Hydrofluoroether (HFEs) sowie der perfluorierten Kohlenstoff-Verbindungen (FCs) in Betracht gezogen.

Um beispielsweise den Einfluss der Dichte zu untersuchen, wurden Schnittgräben miteinander verglichen, welche mit zwei Medien angefertigt wurden, die über dieselbe Viskosität verfügten. Analog wurde bei der Flüssigkeitsdichte verfahren, um die Wirkung der Viskosität zu untersuchen. Die Strahlmedien wurden dabei so ausgewählt, dass beim betrachteten Parameter ein möglichst großer quantitativer Unterschied zwischen beiden zu vergleichenden Systemen bestand. Wie aus **Abb. 2.4.3-1** hervorgeht, sind die zur Verfügung stehenden Spielräume bei der Dichte und der Viskosität sehr unterschiedlich ausgeprägt.

Während sich die Werte bei der Viskosität zwischen dem Vertreter mit der geringsten und jenem mit der höchsten Viskosität um mehr als den Faktor 100 voneinander unterscheiden, ist es bei der Dichte gerade einmal der Faktor 1,9, um den der höchste und der geringste Wert variieren.

Bei nahezu gleicher Viskosität stellen Wasser und FC-770 (vgl.: hierzu Linie Nr. 2 in **Abb. 2.4.3-1**) jene Systeme dar, welche über die höchste Differenz bei der Dichte verfügen. Auch einige HFEs und Freone besitzen nahezu identische Viskositäten (vgl.: Linie Nr. 1 in **Abb. 2.4.3-1**); die Unterschiede bei ihren Dichten sind dabei jedoch marginal und daher für die

hier geplanten Untersuchungen kaum geeignet, um daraus Dichteinflüsse auf den Schneidvorgang abzuleiten.

Um von der Laserlichtabsorption herrührende Effekte auf den Abtragsprozess auszuschalten, erfolgte eine Anpassung der Laserausgangsleistung entsprechend des Absorptionsverhaltens eines jeden Mediums dahingehend, dass in allen Fällen die an der Substratoberfläche ankommende Laserleistung konstant war. Durch Variation der Laserleistung kam es jedoch auch zu einer parallel dazu verlaufenden, unerwünschten Änderung der Pulslänge des Systems, die jedoch aufgrund der technischen Gegebenheiten nicht verhindert werden konnte. Dies ist eine offensichtliche Fehlerquelle, die bei der Interpretation berücksichtigt werden muss.

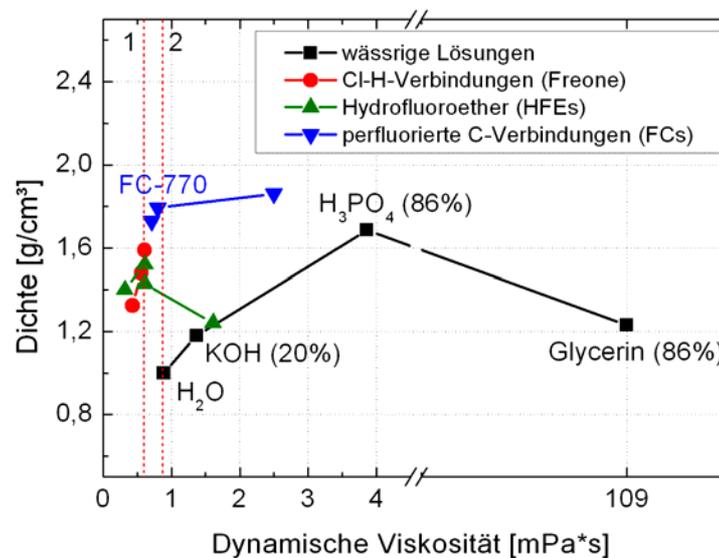


Abb. 2.4.3-1: Korrelationsgraphik der beiden physikalischen Eigenschaften Dichte und Viskosität für einige wichtige Vertreter aus der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoffverbindungen, der Hydrofluoroether, der perfluorierten Kohlenstoffverbindungen sowie einiger gängiger wässriger Systeme. Um den Einfluss der Dichte auf den Abtragsprozess zu variieren, sollten die zu vergleichenden Medien über konstante Viskositäten verfügen. Die beiden gestrichelten Linien markieren dabei Systeme, welche diese Bedingung erfüllen.

Eine weitere Herausforderung, die bei der Wahl passender Strahlmedien auftritt, ist die Tatsache, dass beide hier betrachteten physikalischen Eigenschaften innerhalb einer Verbindungsklasse oder eines Lösemittelsystems in gewissem Umfang miteinander korrelieren, was den Spielraum bei der Systemwahl einschränkt. Hinzu kommt noch eine weitere physikalische Größe, welche einen erheblichen Einfluss auf die Strahlstabilität und dadurch auch auf das Abtragsverhalten besitzt, wie zu einem späteren Zeitpunkt innerhalb dieser Arbeit noch gezeigt werden wird. Dabei handelt es sich um den Siedepunkt der Flüssigkeiten. Liegt er zu niedrig, so leidet darunter die kompakte Strahllänge erheblich. Um diesen Effekt auszuschalten, sollten die miteinander verglichenen Systeme über einander sehr ähnliche Siedepunkte verfügen. Die **Abbildungen 2.4.3-2** und **2.4.3-3** enthalten Korrelationsgraphiken der Eigenschaftspaare Siedepunkt ↔ Viskosität sowie Siedepunkt ↔ Dichte für die wichtigsten Vertreter der oben genannten Systeme.

Wie bereits in der Graphik in **Abb. 2.4.3-1** ansatzweise erkennbar war, so geht auch hier das Paar H_2O ↔ FC-770 als potenziell bestes Vergleichssystem zur Ermittlung des Einflusses der Dichte auf den Abtragprozess hervor.

Zur Untersuchung des Einflusses der Viskosität steht eine Vielzahl von Optionen wässriger Lösungen der Phosphorsäure und des Glycerins zur Verfügung, deren Siedepunkte und Dichten sich durch beliebige Konzentrationsvariation des Additivs nahezu problemlos einstellen lassen.

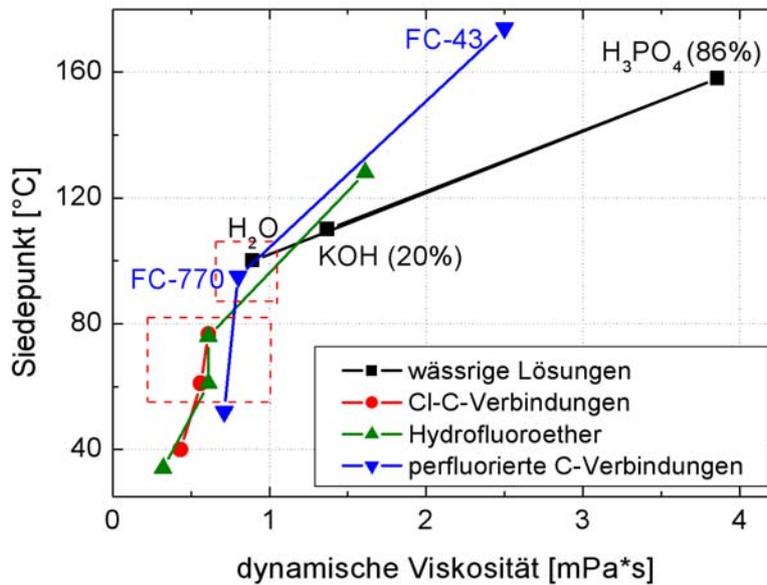


Abb. 2.4.3-2: Korrelationsgraphik der beiden physikalischen Eigenschaften: Viskosität und Siedepunkt für einige wichtige Vertreter aus der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoff-Verbindungen, der Hydrofluoroether, der perfluorierten Kohlenstoffverbindungen sowie einiger gängiger wässriger Systeme. H₂O und FC-770 besitzen einander sehr ähnliche Siedepunkte bei gleicher dynamischer Viskosität. Beide Flüssigkeiten sind daher als Vergleichssysteme geeignet, um den Einfluss der Dichte auf den Abtragsprozess zu analysieren.

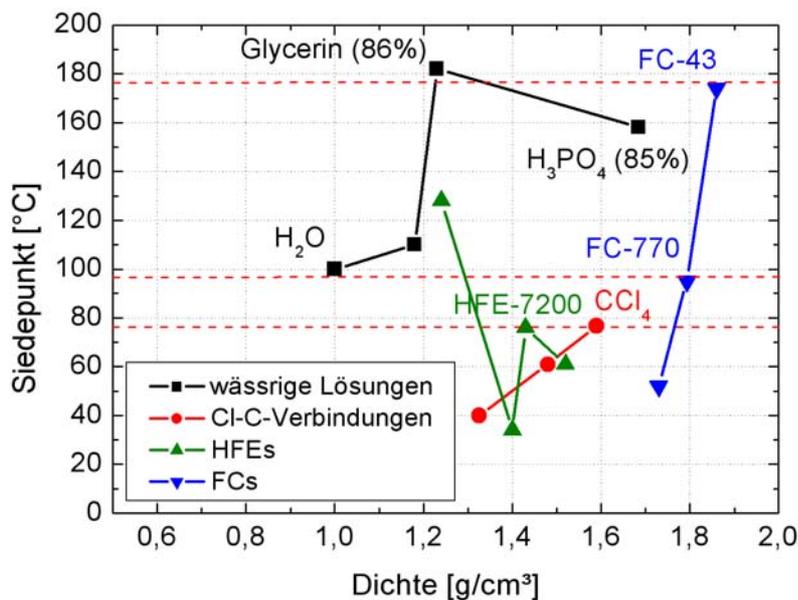


Abb. 2.4.3-3: Korrelationsgraphik der beiden physikalischen Eigenschaften: Dichte und Siedepunkt für einige wichtige Vertreter aus der Reihe der chlorierten Kohlenwasserstoffverbindungen, der Hydrofluoroether, der perfluorierten Kohlenstoffverbindungen sowie einiger gängiger wässriger Systeme. Die roten Linien markieren potenzielle Vergleichskandidaten, um den Einfluss der Dichte zu untersuchen. Auch hier erweist sich H₂O ↔ FC-770 als potenziell bestes Vergleichspaar aufgrund der höchsten Differenz der Werte für die Dichten.

Eine weitere Fehlerquelle basiert auf dem chemischen Verhalten der verschiedenen Medien. Das hier beschriebene Vorgehen setzt voraus, dass die eingesetzten Substanzen – von den beiden betrachteten physikalischen Größen abgesehen – sich völlig identisch verhalten, sowohl hinsichtlich ihrer weiteren physikalischen aber vor allem auch ihrer chemischen Eigenschaften, was vermutlich in der Praxis nicht ganz zutreffend ist. So könnte beispielsweise Phosphorsäure auf der geschmolzenen Substratoberfläche in den Schnittgräben zu Verglasungen führen, welche beim weiteren Überfahren der Schnittkerbe etwas veränderte Reflexionswerte des Substrats im Vergleich zu reinem Silizium zur Folge haben könnten. Im Gegensatz dazu ist beim Glycerin unter den gegebenen Bedingungen eine thermische Zersetzung unter Bildung elementaren Kohlenstoffs möglich, welcher ebenfalls die Absorptionseigenschaften des Substrats verändern würde.

Beim hier gewählten Vorgehen muss jedoch vorausgesetzt werden, dass alle Effekte, die auf weitere, hier nicht berücksichtigte Eigenschaften der Flüssigkeiten beruhen, gegenüber jenen, die hier im Fokus der Untersuchung stehen, minimal sind. Für beide Annahmen gibt es jedoch bisher keine Garantie und nur wenige Erfahrungswerte, welche diese Annahmen eindeutig be- oder widerlegen könnten. Bei der Interpretation der hier dargestellten Ergebnisse sind diese Aspekte stets zu berücksichtigen.

Um den Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Strahlmediums auf die erzielten Ergebnisse bei Schneiden tiefer Gräben auszuschließen, wurden eine wässrige Glycerin-Lösung und eine wässrige Phosphorsäurelösung mit nahezu gleicher Dichte und Viskosität bezüglich ihres Effektes auf die Grabenform und -tiefe miteinander verglichen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in **Abb. 2.4.3-4** und **Tab. 2.4.3-1** dargestellt.

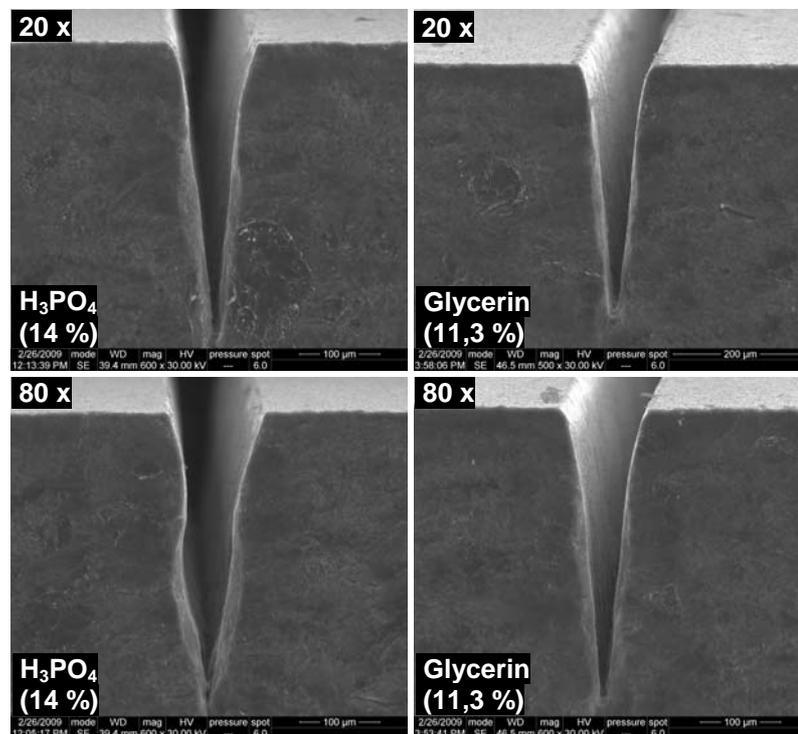


Abb. 2.4.3-4: Mit 14 %-iger H_3PO_4 (links) und 11,3 %-iger Glycerin-Lösung (rechts) produzierte Schnittgräben bei 20-maligem (oben) und 80-maligem (unten) Überfahren des Substrats. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der REM-Aufnahmen.

Medium	H ₃ PO ₄ (14 %)	Glycerin (11,3 %)	Prozentuale Abweichung des höheren Wertes [%]
Dichte [g/cm ³]	1,027	1,08	5,2
Dynamische Viskosität [mPa*s]	1,363	1,364	0,1
20 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	377,31 ±13,02	362,87 ±7,32	4
Grabenbreite [μm]	106,76 ±2,08	105,37 ±5,90	1,3
80 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	381,10 ±13,27	364,66 ±2,47	4,5
Grabenbreite [μm]	112,68 ±5,83	103,43 ±1,98	8,9

gTab. 2.4.3-1: Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Strahlmediums auf die Grabenform bei gleicher Dichte und Viskosität des Mediums Die eingefärbten Felder markieren vorteilhafte Grabeneigenschaften.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen einen relativ klaren Schluss zu: Bei nahezu gleicher Dichte und Viskosität des Strahlmediums liegen Grabentiefe und Grabenbreite der Schnitte beider Medien bei 20 Überfahrten weniger als 5 % und bei 80 Überfahrten immer noch weniger als 10 % auseinander, was ein wichtiger Hinweis dafür sein könnte, dass die chemische Beschaffenheit des Additivs im vorliegenden Fall keine entscheidende Rolle bei der Formbildung des Schnittgrabens spielt. Dadurch wäre das gewählte Vorgehen bei den folgenden Experimenten zumindest teilweise legitimiert.

Immer noch ungeklärt bleibt jedoch die Frage, ob nicht andere physikalische Eigenschaften der Medien mit möglicherweise ebenfalls starken fließdynamischen Effekten, wie etwa die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, dabei in nicht legitimer Weise vernachlässigt werden.

2.4.3.1.1 Viskositätseinflüsse auf den Materialabtragsprozess

Um den Einfluss der Viskosität des Strahlmediums auf den Abtragsprozess zu untersuchen, wurden zwei Schnittexperimente miteinander verglichen, die mit 30 %-iger wässriger Phosphorsäure-Lösung und mit 68,5 %-iger wässriger Glycerin-Lösung angefertigt wurden. Beide Medien besitzen eine nahezu identische Dichte, während die Glycerinlösung eine mehr als 9mal höhere Viskosität aufweist. Die erhaltenen Ergebnisse nach 20maligem und 80maligem Überfahren des Substrats sind in den **Abb. 2.4.3-5** und **Tab. 2.4.3-2** zusammengestellt. In **Tab. 2.4.3-2** ist darüber hinaus vermerkt, um wie viel Prozent der jeweils höhere Wert bei den Eigenschaften des Strahlmediums und den Maßen der damit produzierten Schnittgräben vom niedrigeren Wert abweicht.

Daten bei den Grabenmaßen mit Abweichungen von ≤ 10 % sind aufgrund der statistischen Schwankungen, denen die Systeme unterworfen sind, nicht signifikant. Um tatsächlich von einem gesicherten Zusammenhang zwischen der jeweils betrachteten physikalischen Eigenschaft des Strahlmediums und ihrer Wirkung auf den Abtragsprozess ausgehen zu können, müssen die erzielten Grabentiefen um mehr als 20 % voneinander abweichen.

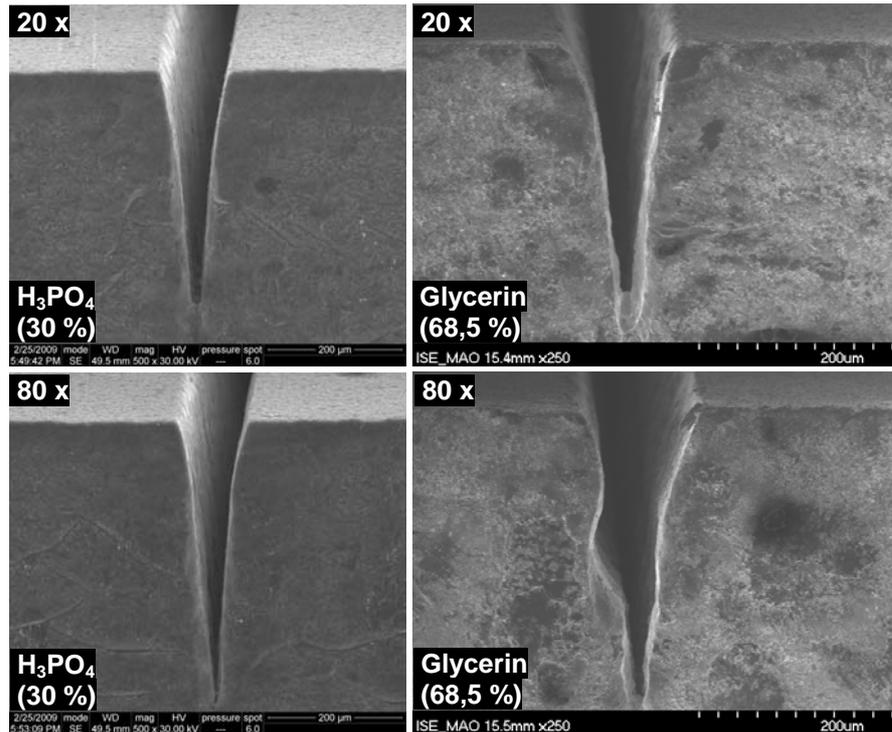


Abb. 2.4.3-5: Mit 30%-iger H_3PO_4 (links) und 68,5%-iger Glycerin-Lösung (rechts) produzierte Schnittgräben bei 20-maligem (oben) und 80-maligem (unten) Überfahren des Substrats. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der REM-Aufnahmen.

Medium	H_3PO_4 (30 %)	Glycerin (68,5 %)	Prozentuale Abweichung des höheren Wertes [%]
Dichte [g/cm^3]	1,18	1,18	/
Dynamische Viskosität [$mPa*s$]	2,163	20,1	929,3
20 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	367,66 $\pm 5,12$	296,4 $\pm 16,39$	24,8
Grabenbreite [μm]	108,30 $\pm 1,68$	120,73 $\pm 1,85$	11,5
80 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	432,44 $\pm 5,92$	312,00 $\pm 18,12$	38,6
Grabenbreite [μm]	108,01 $\pm 2,42$	135,33 $\pm 7,66$	25,3

Tab. 2.4.3-2: Einfluss der Viskosität auf die Grabenform bei gleicher Dichte des Mediums
 Die eingefärbten Felder markieren die im Vergleich vorteilhafteren Grabeneigenschaften.

Die Ergebnisse des Vergleichsexperiments deuten darauf hin, dass eine hohe Viskosität des Schnittmediums nachteilig für das Erreichen hoher Grabentiefen sein könnte, was daran zu erkennen ist, dass nach 20 Überfahrten die Sättigungsgrenze der Grabentiefe beim hoch viskosen Medium Glycerin (68,5 %) bereits erreicht wird. Weiteres Überfahren des Substrats führt lediglich zu einer unerwünschten Schnittverbreiterung. Dieses Verhalten wird beim weniger viskosen Medium H_3PO_4 (30 %) nicht beobachtet. Nach 80 Überfahrten beträgt der Tiefenunterschied zwischen den Gräben der beiden Medien knappe 40 % zu Gunsten der Phosphorsäure, während beim viskosen Medium Glycerin die Grabenbreite gute 25 % höher

liegt. Gleichwohl muss hier erwähnt werden, dass dieser vermeintliche Einfluss der Viskosität nicht besonders ausgeprägt ist, angesichts des hohen Unterschieds bei dieser Größe in beiden betrachteten Fällen. Ein derartig schwacher Effekt bei der Dichte wäre mit dem zur Verfügung stehenden Parameterfenster kaum feststellbar.

2.4.3.1.2 Dichteinflüsse auf den Materialabtragsprozess

Um den Einfluss der Dichte des Mediums zu untersuchen, wurden Schnitte verglichen, die mit reinem Wasser und FC-770 als Strahlmedien angefertigt wurden. Die Ergebnisse sind in **Abb. 2.4.3-6** und **Tab. 2.4.3-3** zusammengestellt. Beide Flüssigkeiten verfügen über einander sehr ähnliche Viskositäten – jene des Wassers liegt nur ca. 11 % höher – und Siedepunkte – 298 K bei H_2O gegenüber 293 K bei FC-770. Aufgrund der im Vergleich zu Wasser sehr geringen Absorption des Lösemittels FC-770 musste hier die Laserausgangsleistung im Vergleich zu Wasser erheblich reduziert werden, was eine bedeutende Verlängerung der Pulsdauer bei den Schnitten mit FC-770 zur Folge hatte, die sich nachweislich positiv auf die Abtragungseffizienz auswirken kann, wie dies bereits gezeigt wurde.

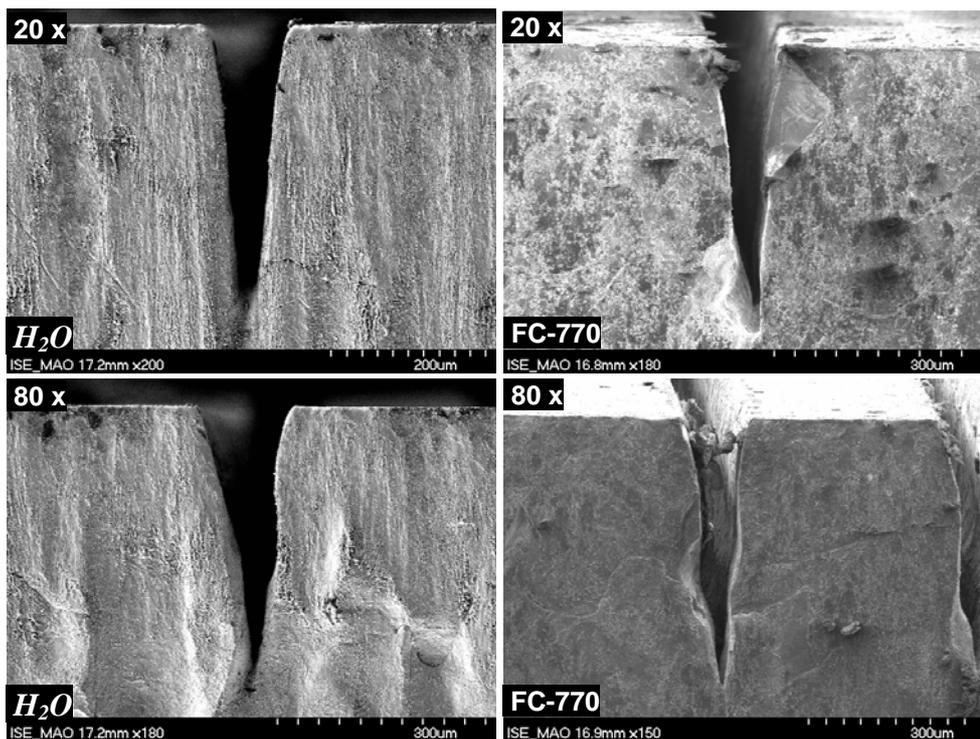


Abb. 2.4.3-6: Mit H_2O (links) und FC-770 (rechts) produzierte Schnittgräben bei 20-maligem (oben) und 80-maligem (unten) Überfahren des Substrats. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der RFM-Aufnahmen

Medium	H_2O	FC-770	Prozentuale Abweichung des höheren Wertes [%]
Dichte [g/cm^3]	1,0	1,793	79,3
Dynamische Viskosität [$mPa*s$]	0,891	0,8	11,4
20 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	364,4 $\pm 2,31$	426,00 $\pm 8,66$	16,9
Grabenbreite [μm]	112,5 $\pm 2,35$	121,33 $\pm 7,77$	7,8
80 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	402,0 $\pm 20,1$	463 ± 12	15,2
Grabenbreite [μm]	137,0 $\pm 6,9$	124,67 $\pm 5,51$	9,9

Tab. 2.4.3-3: Einfluss der Dichte auf die Grabenform bei ähnlicher Viskosität des Mediums Die eingefärbten Felder markieren die im Vergleich vorteilhafteren Grabeneigenschaften.

Zwar liegen hier sowohl nach 20 wie nach 80 Überfahrten die höheren Grabentiefen bei Verwendung von FC-770 vor – gleichwohl sind die Tiefenunterschiede zwischen den mit verschiedenen Strahlmedien erzielten Schnittkerben so gering, dass sie keine eindeutige Aussage zum positiven Einfluss einer höheren Mediumsdichte auf die Grabentiefe zulassen. Auch die Grabenprofile in **Abb. 2.4.3-6** lassen nicht zwingend auf eine deutliche Verbesserung der Schnittqualität bei Verwendung einer Flüssigkeit mit höherer Dichte schließen. Berücksichtigt man nun noch die Vorteile, die dem FC-770-System durch eine Verlängerung der Pulsdauer möglicherweise entstanden sind, so muss der tatsächliche Einfluss der höheren Dichte im nutzbaren Parameterfenster ebenfalls als eher marginal eingeschätzt werden.

2.4.3.2 Der Einfluss thermodynamischer Eigenschaften des Strahlmediums

Aus der Reihe der thermodynamischen Eigenschaften der Strahlmedien wurde der Einfluss der Wärmekapazität und des Siedepunktes auf das Abtragspotenzial des jeweiligen Systems näher betrachtet. Hierfür wurde das Verhalten zweier perfluorierter, heterozyklischer Kohlenstoff-Verbindungen mit jenem des Wassers verglichen. Beide Substanzen verfügen über eine ähnliche Wärmekapazität, deren Wert nur ca. $\frac{1}{4}$ jenes des Wassers beträgt. Der Siedepunkt von FC-770 ist jenem des Wassers sehr ähnlich während er bei FC-3284 nur bei ca. 50°C liegt. Eine Übersicht hierzu bietet **Tabelle 2.4.3-4**, welche die mittleren kompakten Strahlängen der drei Systeme zu ihren thermodynamischen Eigenschaften in Beziehung setzt.

Strahlmedium	Siedepunkt [°C]	Wärmekapazität [kJ*kg ⁻¹ *°C ⁻¹]	Beobachtete mittlere kompakte Strahlänge [cm]
FC-3284	49-52	1,1	3-4
FC-770	95	1,038	8-9
H ₂ O	100	4,18	8-9

Tab. 2.4.3-4 : Einige thermodynamische Eigenschaften der beiden perfluorierten Kohlenstoffverbindungen FC-3284 und FC-770 und des Wassers im Vergleich sowie die erhaltenen kompakten Strahlängen bei Verwendung der Flüssigkeiten als Strahlmedien.

Hier wird deutlich, dass Flüssigkeitsstrahlen bestehend aus FC-770 praktisch dieselbe kompakte Strahlänge besitzen, wie wässrige Systeme. Dies gilt jedoch nicht für FC-3284, dessen Strahlänge deutlich kürzer ist.

Die ausgewählten Perfluorkohlenstoffverbindungen sind, von den hier im Fokus stehenden Eigenschaften abgesehen, einander sehr ähnlich. Ihre Moleküle unterscheiden sich lediglich in der Länge ihrer Kohlenstoffseitenkette (vgl. hierzu die in **Kapitel 2.3.2** angegebenen molekularen Strukturen der beiden Substanzen). Chemisch gesehen ist ihr Verhalten kaum unterscheidbar. Auch das Absorptionsverhalten beider Stoffe bei den hier relevanten Laserlichtwellenlängen ist praktisch gleich (vgl.: **Tab. 2.3.2-3** in **Kapitel 2.3.2**).

Die Wärmekapazitäten beider Stoffe sind nahezu identisch – mit einem minimalen Vorteil auf der Seite von FC-3284 (vgl.: **Tab. 2.4.3-4**). Sie können demnach nicht der entscheidende Faktor für die höhere Strahlstabilität von FC-770 gegenüber FC-3284 sein. Hingegen scheint der Siedepunkt der Substanzen die Gemeinsamkeiten beim Verhalten zwischen FC-770 und H₂O besser erklären zu können. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Dampfdruck bei den perfluorierten Kohlenstoffverbindungen bereits vor Erreichen des Siedepunktes sehr hoch ist, weil zwischen den durchgehend unpolaren Molekülen – wie bei allen perfluorierten Kohlenwasserstoffen – nur schwache Anziehungskräfte wirksam sind. Dieser Effekt betrifft FC-3284 in einem viel stärkeren Maße, weil sein Siedepunkt nur 30°C über Raumtemperatur liegt, was bei FC-770 nicht der Fall ist. Schon geringe Temperaturerhöhungen im System können sich daher bei FC-3284 viel gravierender auswirken.

Der starke Einfluss der Strahlstabilität auf das Abtragspotenzial eines Systems, selbst dann, wenn bei nur geringem Abstand zwischen Düse und Substrat gearbeitet wird, verdeutlicht der Vergleich verschiedener Schnittgräben, die mit Hilfe beider Systeme produziert wurden und in **Abb. 2.4.3-7** gezeigt sind.

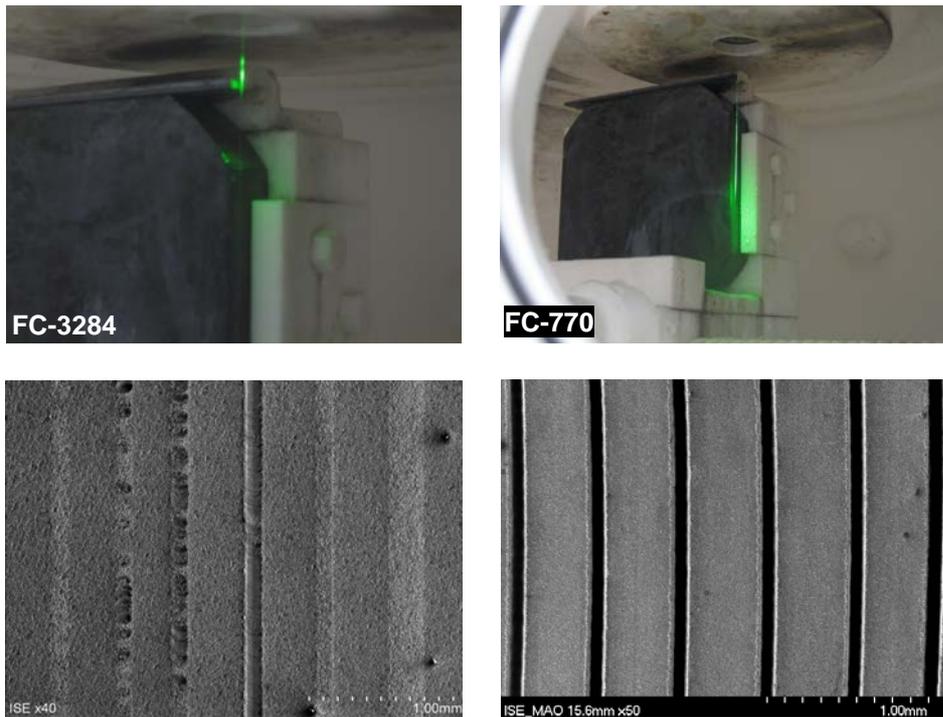


Abb. 2.4.3-7: Kompakte Strahlängen zweier verschiedener perfluorierter Verbindungen sowie Schnittgräben, die mit dem jeweiligen System produziert wurden. Der Arbeitsabstand zwischen Düse und Substrat betrug 2 cm. Der Strahl verliert dort seine kompakte Länge, wo das intensivste Leuchten des eingekoppelten Laserlichts auftritt, das auf eine Auskopplung der Laserstrahlung an dieser Stelle hinweist, die dann eintritt, wenn der Flüssigkeitsstrahl seine Fähigkeit als flüssiger Lichtleiter einbüßt.

Die Tiefen der mit FC-770 produzierten Schnittgräben überragen jene, die mit FC-3284 gefertigt wurden bei praktisch allen getesteten Experimentparametern, sowohl bei Einzel- wie bei Mehrfachüberfahrten des Substrats. Dieses Ergebnis trifft für beide, in dieser Arbeit getesteten Laserlichtwellenlängen gleichermaßen zu. Überhaupt sind mit FC-3284 bei Raumtemperatur selbst bei einem relativ geringen Arbeitsabstand von 2 cm zwischen Düse und Substrat nur Schnitte sehr begrenzter Tiefe möglich, während FC-770 gegenüber wässrigen Systemen bei beiden Laserlichtwellenlängen mindestens gleichwertige, im Falle von 1064 nm Laserwellenlänge sogar deutliche bessere Schnittergebnisse liefert.

2.4.3.3 Der Einfluss optischer Eigenschaften des Strahlmediums

Erwarteter Effekt der optischen Eigenschaften auf den Materialabtragsprozess

Unter den optischen Eigenschaften wird in den praktischen Experimenten der Fokus der Untersuchung auf den Absorptionskoeffizienten des Lösemittels gelegt. Dieser hat einen direkten Einfluss auf die an der Substratoberfläche ankommende Laserlichtintensität.

In **Kapitel 2.4.2** wurde bereits gezeigt, dass eine hohe Laserlichtintensität essenziell für das Erreichen tiefer Schnittgräben ist. Bei gegebener Laserausgangsleistung kann eine Erhöhung der Intensitätsdichte im Laserspot auf unterschiedlichem Wege erreicht werden; eine

- 2.4 Der Einfluss verschiedener Parameter auf den Materialabtrag beim Wafering mit Hilfe von LCP
 2.4.3 Der Einfluss verschiedener Strahlmediumparameter auf Grabenform und -tiefe

Verkleinerung des Düsendurchmessers ist dabei nur eine von mehreren Optionen. Eine weitere Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, stellt die Reduktion der Intensitätsverluste im Flüssigkeitsstrahl dar, welche etwa durch Absorption des Laserlichts durch das Strahlmedium hervorgerufen werden. Hierzu müssen Flüssigkeiten als Strahlmedien eingesetzt werden, welche über eine deutlich geringere Absorption für die betreffende Laserlichtwellenlänge verfügen, als dies beispielsweise bei Wasser der Fall ist.

Letztgenannter Ansatz besitzt gegenüber erstgenanntem den Vorteil, dass hier parallel zur Erhöhung der Leistungsdichte keine Reduktion der kompakten Strahllänge erfolgt. Dieser Effekt könnte dann eine Rolle spielen, wenn Gräben mehrerer Zentimeter Tiefe geschnitten werden sollen.

Experimentell beobachteter Einfluss der Laserlichtabsorption bei mehrmaligem Überfahren des Substrats durch den Laser/ Flüssigkeitsstrahl

Tab. 2.4.3-6 enthält die Absorptionskoeffizienten von H_2O und FC-770 bei den zwei verschiedenen, in dieser Arbeit verwendeten Laserlichtwellenlängen.

Strahlmedium	Absorptionskoeffizient bei 532 nm [cm ⁻¹]	Absorptionskoeffizient bei 1064 nm [cm ⁻¹]
H_2O	$4,45 \times 10^{-4}$	$1,43 \pm 0,01 \times 10^{-1}$
FC-770	$6,9 \pm 4,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \pm 1,1 \times 10^{-2}$

Tab. 2.4.3-6: Absorptionskoeffizienten von H_2O und FC-770 bei 532 nm und 1064 nm.

Demnach liegt bei 1064 nm der Vorteil auf Seiten des perfluorierten Lösemittels, das hier eine ca. 10mal geringere Absorption als das Wasser aufweist. Bei 532 nm drehen sich die Verhältnisse um, allerdings sind hier die Absorptionen beider Flüssigkeiten bereits so gering, dass sie im praktischen Experiment vermutlich keinen unterscheidbaren Effekt beim Abtragsprozess mehr hervorrufen können, weil sie von anderen, wesentlich dominanteren Einflüssen überlagert werden. Auf jeden Fall brächte der Einsatz von FC-770 als Strahlmedium bei Verwendung eines grünen Lasers als Abtragsinstrument keinen entscheidenden Vorteil gegenüber Wasser, was bei NIR-Lasern klar der Fall ist. Dies geht aus der graphischen Auftragung der erzielten Grabentiefen gegen die Anzahl an Überfahrten mit beiden flüssigen Systemen bei gleicher Laserausgangsleistung in **Abb. 2.4.3-8** hervor.

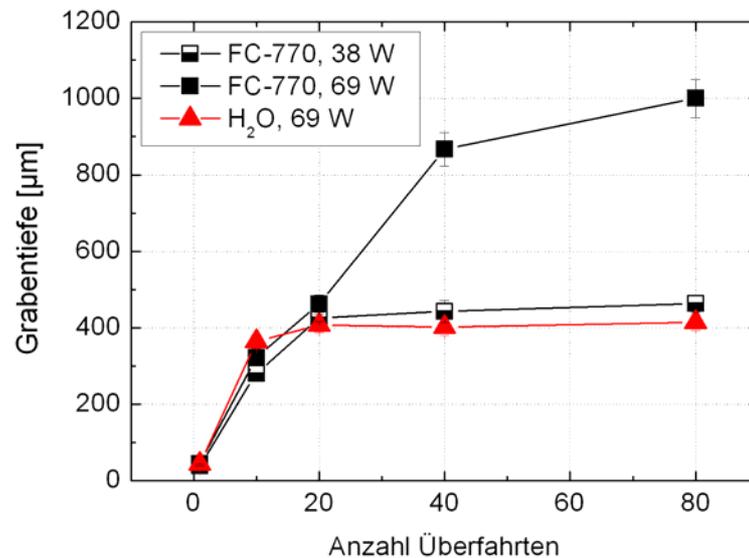


Abb. 2.4.3-8: Auftragung der erzielten Grabentiefen gegen die Anzahl an Überfahrten bei Verwendung zweier verschiedener Lösemittel mit unterschiedlichem Absorptionskoeffizient für das betreffende Laserlicht bei gleicher Laserausgangsleistung und gleicher Laserleistung an der Substratoberfläche. Experimentparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 100 \text{ bar}$; Düsendurchmesser: $100 \text{ }\mu\text{m}$; Arbeitsabstand Düse \leftrightarrow Substratoberfläche: 2 cm .

Bei 69 W Ausgangsleistung des Lasers beträgt bei wässrigen Systemen die Restleistung an der Substratoberfläche gerade einmal 38 W , während bei gleichem Arbeitsabstand bei Verwendung von FC-770 als Strahlmedium die Verluste in der Laserleistung auf dem Weg zur Substratoberfläche vernachlässigbar sind. Um hier ebenfalls 38 W Restleistung auf der Substratoberfläche zu erzielen, muss eine entsprechende Ausgangsleistung eingestellt werden. Diese Tatsachen berücksichtigend macht die Graphik in **Abb. 2.4.3-8** zwei Dinge deutlich:

1. Bei gleicher Laserausgangsleistung liegen die Vorteile nicht nur theoretisch klar auf der Seite des Lösemittels mit der geringeren Absorption für die verwendete Laserstrahlung, weil hier auch im praktischen Experiment deutlich tiefere Schnittgräben erzielt wurden.
2. Bei praktisch gleicher Restleistung der Laserstrahlung an der Substratoberfläche sind die Unterschiede in der Schnittgrabentiefe marginal. Die Einflüsse der restlichen, zum Teil sehr unterschiedlichen Eigenschaften, vor allem der fließdynamischen, wie etwa die höhere Dichte von FC-770 oder die Oberflächenspannung, welche wiederum beim Wasser um ein Vielfaches höher ist, treten hier klar in den Hintergrund.

2.4.3.4 Der Einfluss chemischer Eigenschaften des Strahlmediums

Besondere Aufmerksamkeit gilt im Rahmen dieser Arbeit der Wirkung, welche eine Variation der chemischen Zusammensetzung des Flüssigkeitsstrahls auf den Abtragsprozess ausüben kann. In diesem Zusammenhang werden folgende Variablen näher untersucht:

1. der molekulare Aufbau neuer potenzieller Lösemittel. Hierbei werden verschiedene Flüssigkeiten mit unterschiedlicher molekularer Struktur als Strahlmedien getestet.
2. die Beschaffenheit des Ätzsystems. Verglichen werden hier ein wässriges System mit Zusätzen von Kaliumhydroxid als Ätzmittel für das Silizium und ein nichtwässriges System mit FC-770 als Lösemittel und Chlorgas als Ätzreagenz.
3. die Ätzmedienkonzentration. Hierbei wird die Chlorgaskonzentration in FC-770 variiert und die dabei erhaltenen Grabenstrukturen miteinander abgeglichen.

2.4.3.4.1 Die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit des Lösemittels für die System-Stabilität und den Abtragsprozess

Um den Einfluss des molekularen Aufbaus der Lösemittelmoleküle auf die Funktionalität des LMJ/ LCP-Systems, vor allem auf dessen Strahlstabilität zu ermitteln, wurden fünf verschiedene Flüssigkeiten als Strahlmedien eingesetzt, die zusammen alle drei in **Tabelle 2.3.2-2** in **Kapitel 2.3.2** aufgelisteten Lösemittelklassen abdecken: Freon 30 (Dichlormethan), HFE-7100, HFE-7500, FC-3284 und FC-770.

Die Moleküle der verschiedenen flüssigen Substanzen verfügen über unterschiedliche Bindungstypen mit zum Teil stark voneinander abweichender, thermodynamischer Stabilität. Freon 30 enthält *C-H*- und *C-Cl*-Bindungen, die schwächsten hier auftretenden Bindungstypen, HFE-7500 und HFE-7100 besitzen jeweils in einer Seitenkette des Moleküls ebenfalls *C-H*-Bindungen, darüber hinaus *C-C*- und *C-F*-Bindungen während die Moleküle von FC-3284 und FC-770 keine *C-H*-Bindungen enthalten, dafür aber über thermodynamisch außerordentlich stabile *C-N*- und *C-O*-Bindungen im Ring verfügen. Die Bindungsenthalpien der einzelnen Bindungstypen wurden bereits in **Tab. 2.3.2-4** in **Kapitel 2.3.2** vorgestellt.

Im praktischen Versuch konnten nur mit den beiden perfluorierten heterozyklischen Kohlenstoffverbindungen FC-3284 und FC-770 Schnittexperimente durchgeführt werden. Bei Freon 30 und den beiden Hydrofluoroethern HFE-7100 und HFE-7500 führte der Versuch einer Einkopplung des Laserlichts der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ und Laserausgangsleistung $P = 40 \text{ W}$ in den Flüssigkeitsstrahl zu einer augenblicklichen Zerstörung von Düse und Fenster zwischen der Kollimator-Linse und der Druckkammer der Einkopplungseinheit (vgl.: **Abb. 2.4.3-9**).

Die sofortige Prozessunterbrechung beim ersten Laserpuls, welche sich in einer Verstopfung der Düse und einem massiven Druckerhöhung in Leitungssystem und Pumpe äußerte, die schließlich zum automatischen Abschalten des Systems führte, verlief bei Freon 30 und den beiden HFEs ähnlich:

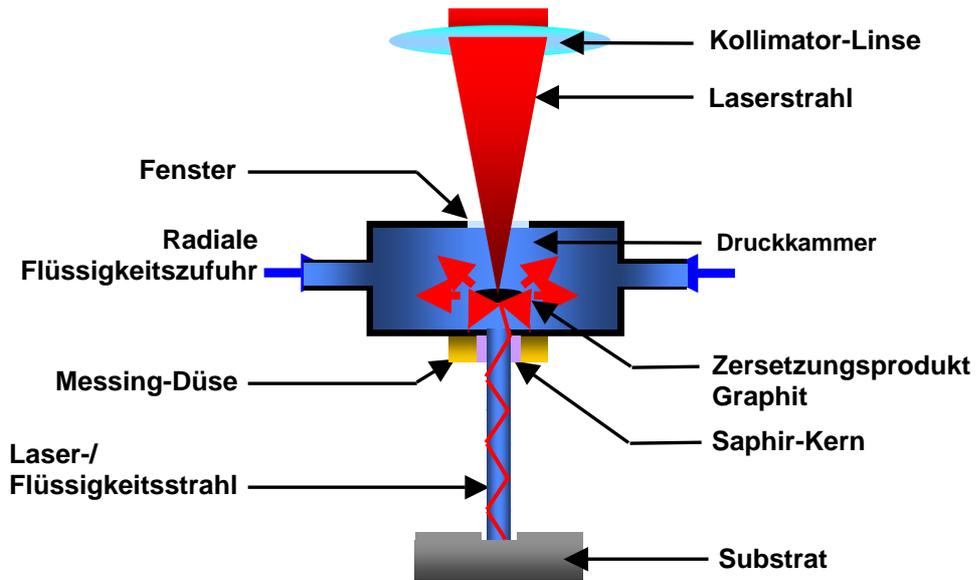


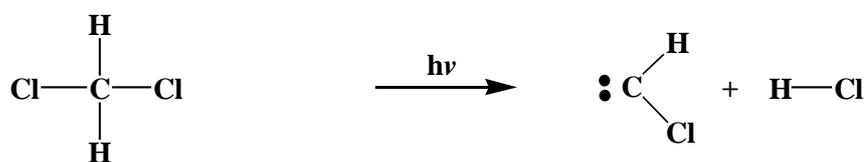
Abb. 2.4.3-9: Schematische Darstellung der Bildung von Graphit im Einkopplungsmodul des LMJ-Systems.

Die Verstopfung der Düse wurde durch eine massive Bildung eines schwarzen Feststoffes – aller Voraussicht nach Graphit – hervorgerufen, der in Abwesenheit von Sauerstoff als das Endprodukt der Zersetzung der Lösemittelmoleküle und der damit einhergehenden Polymerisation von Zwischenprodukten des Zersetzungsprozesses aufgefasst werden kann.



Abb. 2.4.3-10: Intakte (links) und „verkohlte“ (rechts) Edelstahl-Düse, nach dem Versuch einer Einkopplung von Laserlicht in den Flüssigkeitsstrahl bestehend aus FC-770 (links) Dichlormethan CH_2Cl_2 (rechts).

Ein möglicher Prozessverlauf ist in der folgenden Abbildung für die Zersetzung von Dichlormethan gezeigt:



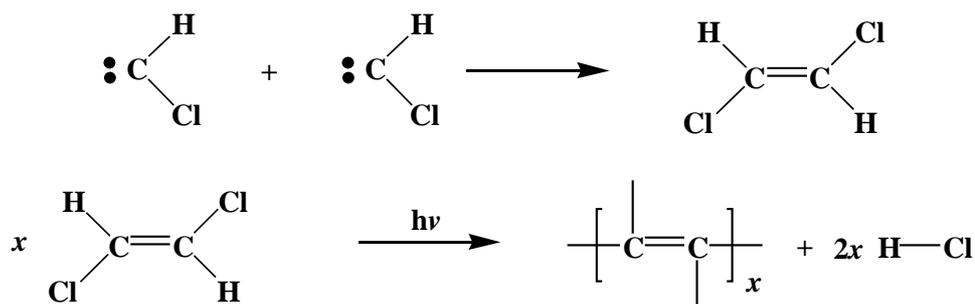
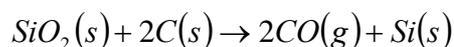


Abb. 2.4.3-11: Möglicher Reaktionsverlauf bei der photolytischen Zersetzung von Dichlormethan während der Einkopplung des Laserstrahls in den Flüssigkeitsstrahl.

Mögliche Zwischenprodukte der Photolyse von Dichlormethan sind beispielsweise Chlorcarben-Einheiten ($\cdot\text{CHCl}$), die durch Abspaltung der guten, flüchtigen Abgangsgruppe Chlorwasserstoff (HCl) aus dem Dichlormethan-Molekül gebildet werden und schließlich zu 1,2-Dichlorethen ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$) dimerisieren. Die Doppelbindung des 1,2-Dichlorethens macht dieses zu einem noch besseren Absorber für das Laserlicht, als dies beim Ausgangsstoff der Fall war; die Folge ist ein weiteres Aufheizen des Stoffgemisches verbunden mit weiterer Abspaltung von Chlorwasserstoff und der Ausbildung neuer π -Bindungen zwischen den C-Atomen. Mit jeder neu hinzugekommenen π -Bindung steigt wiederum die Absorptionsefähigkeit des Gemisches für Laserstrahlung weiter an. Die photolytische Zersetzung des Chlorkohlenwasserstoffes wird damit zu einem sich selbst katalysierenden Prozess, der bei kontinuierlicher Lasereinstrahlung dann erst unterbrochen wird, wenn keine Abspaltung flüchtiger Abgangsgruppen mehr erfolgen kann. Dies ist der Fall, wenn nur noch Kohlenstoff vorliegt.

Der aufgeheizte Graphit ruft schließlich eine carbothermische Reduktion des Siliziumdioxids der Abdeckglasscheibe hervor ebenso wie des Saphir-Kerns der Düse, was letztendlich zur Defokussierung des Laserstrahls und zur Zerstörung des Einkopplungssystems führt:

RG 2.4.3-1:



RG 2.4.3-2:

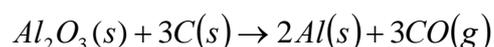
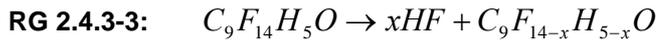


Abb. 2.4.3-12: Zerstörte Fenster bei Verwendung eines Hydrofluoroethers HFE-7500 (links) und Dichlormethan CH_2Cl_2 (rechts).

Der bei den HFES zum Teil zusätzlich beobachtete, stärkere Angriff des Abdeckglases der Hochdruckkammer (vgl.: **Abb.**

2.4.3-12) ist vermutlich auf den zusätzlichen Ätzeffekt sich bildenden Fluorwasserstoffs zurückzuführen, der nach Angaben des Herstellers 3M bei der thermischen Zersetzung der HFES in Spuren freigesetzt wird:



Einen vergleichbaren Ätzeffekt auf Glas kann das bei der Zersetzung von Dichlormethan freigesetzte Chlorwasserstoffgas nicht entfalten. Daher beschränken sich hier die Störeffekte auf die Kohlenstoffbildung in der Einkopplungseinheit

Bei den beiden perfluorierten Kohlenstoffverbindungen ist ein analoger Zersetzungsmechanismus nicht möglich. Die Bildung von Graphit müsste hier unter anderem über die intermediäre Abspaltung elementaren Fluors erfolgen. Dieser Reaktionspfad besitzt jedoch aufgrund der enormen Reaktivität des Fluors – und der damit verbundenen Begünstigung der Rückreaktion des Abspaltvorgangs – eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit.

2.4.3.4.2 Der Einfluss verschiedener Ätzmediensysteme auf den Schneidprozess

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei der im theoretischen Teil in **Kapitel 2.3.1** vorgestellten, potenziellen Ätzsysteme für Silizium im praktischen Experiment getestet: das *KOH-H₂O*-System und das *Cl₂-FC-770*-System, wobei erstgenannte Substanz jeweils das Ätzmittel, letztere das Lösemittel darstellt. Von der Verwendung der dritten Option, *HNO₃-HF-H₂O*-Gemischen, wurde aus bereits im einleitenden Teil dieses Kapitels geschilderten Gründen Abstand genommen.

Die praktischen Vorzüge beider Ätzsysteme sind bereits in **Kapitel 2.3.1** hinlänglich erläutert worden und sollen daher hier nur kurz erwähnt werden: Vorteilhaft an der Kalilauge als Ätzmedium ist die Tatsache, dass hier *H₂O* als Lösemittel verwendet werden kann und das Gefahrenpotenzial und die technischen Ansprüche an die Anlage unter allen drei Optionen am geringsten sind. Als Nachteil könnte sich die geringe Ätzrate der Lösungen erweisen, ebenso wie die Tatsache, dass nur begrenzt wasserlösliche Produkte – *SiO₂* und Silicate – entstehen, die beim Abtransport eines flüssigen Mediums bedürfen.

Chlor als Ätzmedium besitzt hingegen sehr hohe Ätzraten und bildet gasförmige Produkte, erfordert aber ein vollkommen wasserfreies Milieu, chemisch resistente Lösemittel und hoch korrosionsbeständige Anlagenkomponenten.

2.4.3.4.2.1 Alkalische wässrige Systeme auf der Basis von *KOH* als Ätzmedium

Erwarteter Effekt auf den Abtragsprozess

Angesichts der niedrigen Ätzrate von *KOH* erscheint es fraglich, ob während der sehr kurzen Zeit der Bestrahlung des Substrats mit Laserlicht überhaupt ein nennenswerter Ätzangriff durch die *KOH* stattfinden kann. Der erwartete Einfluss des basischen Ätzmittels auf den Abtragsprozess sollte daher eher gering ausfallen, da die in der Literatur angegebene Ätzrate von ca. 15 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf geschmolzenem Silizium vor dem Hintergrund des starken Abtrags durch Verdampfung des Materials oder durch das Ausspülen der Schmelze mit Hilfe des Flüssigkeitsstrahls kaum ins Gewicht fallen sollte.

Wässrige *KOH*-Lösungen könnten allerdings durch Nachätzeffekte einen Teil der beim thermischen Abtragsprozess entstandenen Materialablagerungen und kristallinen Schädigungen in den Schnittgräben abtragen und auf diese Weise zu einer Verbesserung der Schnittqualität beitragen.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei einmaligem Überfahren des Substrats

Vor dem Hintergrund der begründeten Zweifel an einer generellen Beeinflussung der Ätzwirkung der *KOH* durch die sehr kurzen Laserpulse relativ zur Ätzgeschwindigkeit des alkalischen Mediums soll in einem ersten Schritt zunächst überprüft werden, ob eine derartige, durch den Laserstrahl hervorgerufene, Forcierung des Ätzabtrags in der Praxis *überhaupt* erfolgt. Hierzu werden in einem entsprechenden Experiment zunächst all jene Effekte ausgeschaltet, die auf einem thermischen Abtrag durch Verdampfung oder Ausspülen der Schmelze basieren könnten. Am besten gelingt dies, wenn Laserparameter gewählt werden, welche im Siliziumsubstrat eine Temperatur knapp unterhalb der Schmelzgrenze hervorrufen. Der Materialabtrag ist dann chemisch dominiert und wird durch die vom Laserlicht hervorgerufene Temperaturerhöhung im Substrat beschleunigt.

Abb. 2.4.3-13 zeigt hierzu Aufnahmen einer Laserspур, die unter den geschilderten Bedingungen produziert wurde.

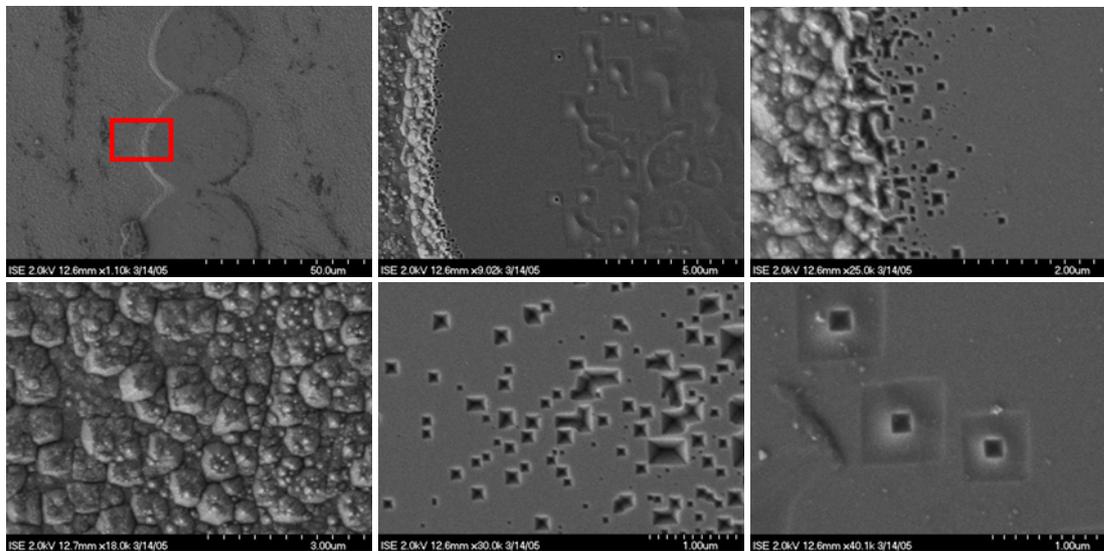


Abb. 2.4.3-13: Typische, durch *KOH*-Zusätze hervorgerufene Ätzmuster an einer Laserspур (oben links), die mit Laserparametern knapp unterhalb der Schmelzgrenze des Siliziums produziert wurde. Die runden Verformungen der Substratoberfläche in Bild 1 (oben links) sind die Folge einzelner Laserpulse. Ihre Anzahl entspricht nicht der eingestellten Pulsfrequenz, da im niedrigen Laserleistungsbereich aufgrund der Instabilität des Systems unter diesen Bedingungen nur noch wenige Pulse vom Laser abgegeben werden. Der rot umrandete Bereich in Bild 1 stellt jene Zone der Laserspур dar, die in den folgenden Aufnahmen näher betrachtet wurde. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 7,8 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 250 \text{ bar}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse; Strahlmedium: 2%-ige *KOH*-Lösung.

Die gezeigten Bereiche der Laserspур weisen typische Muster eines chemischen Angriffs kristallinen Siliziums auf, wie sie in der Literatur beschrieben werden [Bog67]. Die Tatsache, dass sie nur jeweils in bestimmten Regionen des mit dem Laser bestrahlten Bereichs auftreten, wobei jede Region des Laserspots ihr eigenes Ätzmuster aufweist, während der Bereich des Substrats um die Laserspур herum kaum beeinflusst wird, spricht klar für eine Aktivierung des Ätzprozesses durch den Laserstrahl, die entweder thermischer oder photochemischer Natur sein kann. Auf jeden Fall belegt die geschilderte Beobachtung die Tatsache, dass die *KOH* durch Laserstrahlung selbst in der sehr kurzen Belichtungszeit chemisch aktiviert werden kann. In wieweit dieser Vorgang jedoch für eine Optimierung des Schneidprozesses im Sinne einer Beschleunigung der Schneidgeschwindigkeit, einer Erhöhung der Grabentiefe oder einer Verbesserung der Schnittqualität genutzt werden kann, wird noch zu klären sein.

Vor allem gilt es dabei zu prüfen, ob der beobachtete Effekt bei schwachen Laserleistungen auch bei hohen Laserlichtintensitäten auftritt. **Abb. 2.4.3-14** enthält einen Vergleich zweier Schnittgräben, die bei sonst gleichen Prozessparametern bei hohen Laserleistungen einmal mit reinem Wasser und einmal mit 10%-iger *KOH*-Lösung hergestellt wurden. In beiden Fällen verweilte die Probe nach dem eigentlichen Schnitt noch ca. 5 min. (bis zur Vollendung des vollständigen Schnittprogramms) in der Schneidlösung:

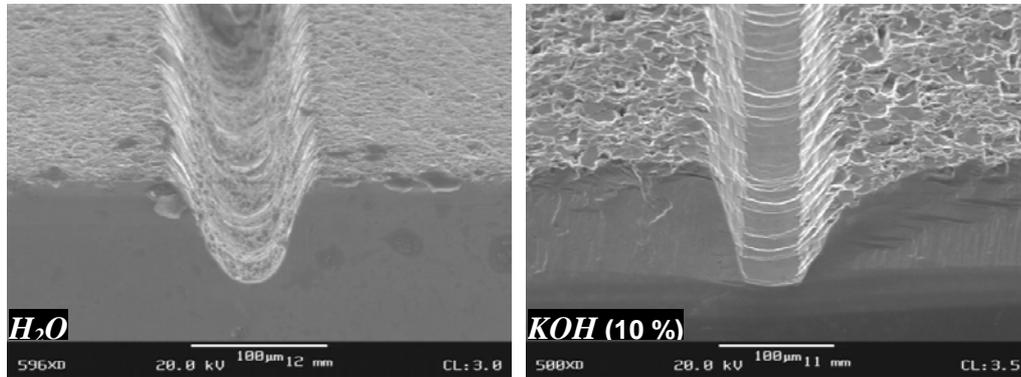


Abb. 2.4.3-14: Schnittkerben, die einmal mit rein wässriger Lösung (links) und 10%-iger *KOH*-Lösung (rechts) hergestellt wurden. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 86,1 \text{ W}$; $v = 50 \text{ mm s}^{-1}$; 100 μm -Düse; Anzahl der Überfahrten: 1x.

Beide Gräben unterscheiden sich in zwei grundlegenden Details voneinander:

1. der Beladung der Schnittgräben mit Ablagerungen des Schneidprozesses: Im Falle des Wassers ist die Schnittkerbe, insbesondere deren Boden mit Partikeln bedeckt, während die mit *KOH* hergestellte Kerbe keinerlei Ablagerungen aufweist.
2. das Profil des Schnittgrabens: Es besitzt im Falle der *KOH* eine deutliche U-Form, die beim Wasser nicht beobachtet wird.

Die erhaltenen Ergebnisse sprechen klar für einen aus prozesstechnischer Sicht positiv zu bewertenden Einfluss der *KOH* auf den Abtragsprozess; allerdings ist aus der gegebenen Versuchsanordnung nicht ersichtlich, ob die beobachteten Effekte parallel zur Lasereinwirkung („in situ“) oder danach verursacht wurden.

Die Klärung dieser Frage liefern die folgenden Experimente, bei denen eine schnelle Entfernung der *KOH* vom Substrat nach dem Schneidvorgang gewährleistet war – umfangreiche Nachätzefekte also ausgeschlossen werden können.

Abb. 2.4.3-15 enthält einen Vergleich zweier Einzelschnitte, die unter den besagten Bedingungen einmal mit reinem Wasser als Strahlmedium und einmal mit 20%-iger *KOH* hergestellt wurden:

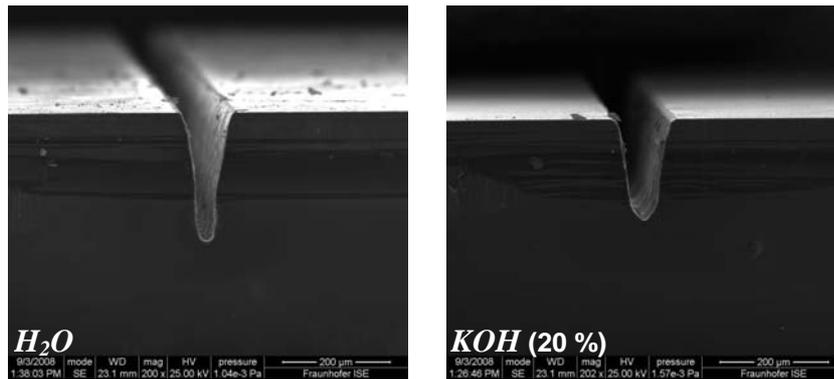


Abb. 2.4.3-15: Schnittgräben, die bei einmaligem Überfahren des Substrats bei hoher Laserleistung einmal mit reinem Wasser (links) und einmal mit 20%-iger KOH (rechts) produziert wurden. Das Substrat wurde unmittelbar nach dem Schneidvorgang vom Schneidmedium getrennt. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 70 \pm 2 \text{ W}$; $v = 50 \text{ mms}^{-1}$; $p = 100 \text{ bar}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse.

Demnach führt der Einsatz von *KOH*-Zusätzen in der Schneidlösung zwar zu einer Verbreiterung der Schnittkerbe die darüber hinaus noch über ein etwas stärker ausgeprägtes U-Profil als bei den mit *H₂O* geschnittenen Gräben verfügt; gleichzeitig besitzt die mit *KOH* produzierte Schnittkerbe aber eine deutlich geringere Tiefe. Dieses Ergebnis muss die Folge eines, noch zu deutenden insitu-Eingriffes der *KOH* in den thermischen Abtragsprozess sein. Die Grabenverbreiterung allein mag noch mit einem gewissen Nachätzeffekt erklärbar sein; gleichzeitig ist es jedoch mit diesem Deutungsansatz nicht nachvollziehbar, warum die mit der *KOH*-Lösung hergestellten Gräben dann nicht die gleiche Grabentiefe aufweisen wie die Wasserschnitte. Die Grabenverbreiterung muss bereits bei der Grabenentstehung stattfinden und auf Kosten der Tiefe des Grabens erfolgen und kann aus diesem Grund nicht das Ergebnis eines Nachätzeffektes sein.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei mehrmaligem Überfahren des Substrats

Abb. 2.4.3-16 zeigt Schnittgräben, die mit *H₂O* und 20%-iger *KOH* nach 20maligem Überfahren der Schnittkerbe erhalten wurden:

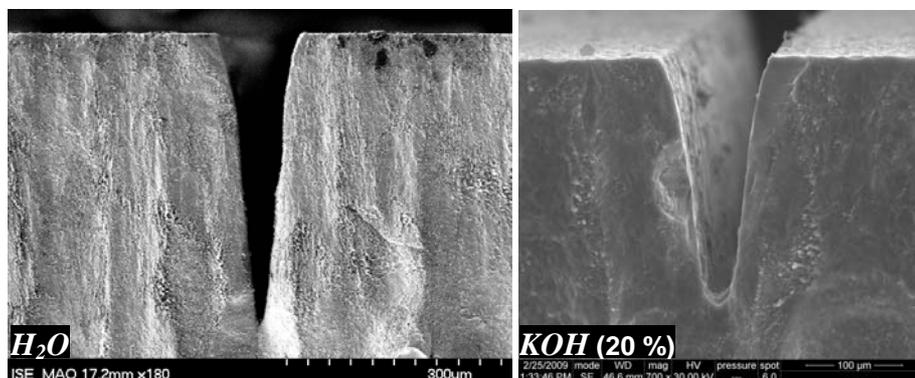


Abb. 2.4.3-16: Tiefschnitte, die einmal mit Wasser (links) und einmal mit 20%-iger KOH (rechts) als Strahlmedium nach 20maligem Überfahren des Substrats angefertigt wurden. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 69 \pm 2 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 100 \text{ bar}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der beiden Aufnahmen.

Tab. 2.4.3-7 enthält hierzu einen Vergleich der Maße der Schnittgräben, die mit H_2O und mit KOH -Lösung durch 20maliges und 80maliges Überfahren des Substrats hergestellt wurden.

Medium	H_2O	KOH 20 %	Prozentuale Abweichung des höheren Wertes [%]
Dichte [g/cm^3]	1,0	1,18	18
Dynamische Viskosität [$mPa \cdot s$]	0,891	1,37	53,8
20 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	364,4 $\pm 2,31$	262,26 7,95	38,9
Grabenbreite [μm]	112,5 $\pm 2,35$	113,41 $\pm 1,64$	0,8
80 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	402,0 $\pm 20,1$	310,28 $\pm 10,48$	29,6
Grabenbreite [μm]	137,0 $\pm 6,9$	118,37 $\pm 5,35$	15,7

Tab. 2.4.3-7: Grabentiefen und -breiten der Schnittgräben, die bei 20maligem und 80maligem Überfahren des Substrats mit H_2O und mit KOH (20 %) bei sonst gleichen Prozessparametern (vgl.: Abb. 2.4.4-17) erzielt wurden. Die eingefärbten Felder markieren die im direkten Vergleich vorteilhafteren Grabeneigenschaften.

Klar zu erkennen ist hier, dass sich die aus den Einzelschnitten beobachteten Verhaltensweisen auch bei tieferen Gräben fortsetzen. Die mit KOH gefertigte Schnittkerbe weist eine Abflachung des Bodens auf, die so beim Wasser nicht auftritt. Die Schnitttiefe ist ebenfalls bei der KOH nach wie vor geringer (vgl.: **Abb. 2.4.3-17**).

Allerdings nehmen auch die mit der KOH gefertigten Schnittgräben ab einer gewissen Tiefe ein den Wasserschnitten äquivalentes Profil an und tendieren zur gleichen Sättigungstiefe wie die Wasserschnitte. Der Einsatz von KOH als Ätzmedium im Flüssigkeitsstrahl bringt demnach im hier getesteten Parameterraum keinen entscheidenden Prozessvorteil bezüglich erzielter Abtragungsgeschwindigkeit und maximaler Grabentiefe.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, worauf die Unterschiede im Abtragsverhalten der KOH gegenüber Wasser basieren könnten. Eine Möglichkeit sind die veränderten fließdynamischen Eigenschaften der wässrigen KOH -Lösung, wie etwa deren Dichte und Viskosität (vgl.: **Tab. 2.4.3-7**), eine andere ist deren chemisches Verhalten.

Wie bereits im Kapitel zum Einfluss der fließdynamischen Eigenschaften auf den Abtragsprozess gezeigt wurde, besitzen diese sehr wohl einen, wenn auch nur schwachen Effekt auf die Grabenform, auch wenn sie die maximal erreichbaren Grabentiefen nicht wesentlich beeinflussen können. Angesichts des sehr geringen Unterschieds in der Dichte der beiden verwendeten flüssigen Medien scheidet diese Variable als wahrscheinlicher Grund für das beobachtete Verhalten aus. Anders verhält es sich mit der Viskosität, die bei der 20%-igen KOH -Lösung um über 50% über jener des reinen Wassers liegt.

Um auszuschließen, dass das beobachtete Verhalten auf rein fließdynamische Effekte zurückführbar ist, wurde das Schneidverhalten der 20%-igen KOH -Lösung mit jenem einer weiteren wässrigen Lösung verglichen, welche über die gleiche Viskosität und eine der KOH -Lösung sehr ähnliche Dichte verfügt. Diese Bedingungen sind bei ca. 14%-iger Phosphorsäure-Lösung erfüllt. Die erhaltenen Ergebnisse sind **Abb. 2.4.3-17** und **Tab. 2.4.3-8** dargestellt.

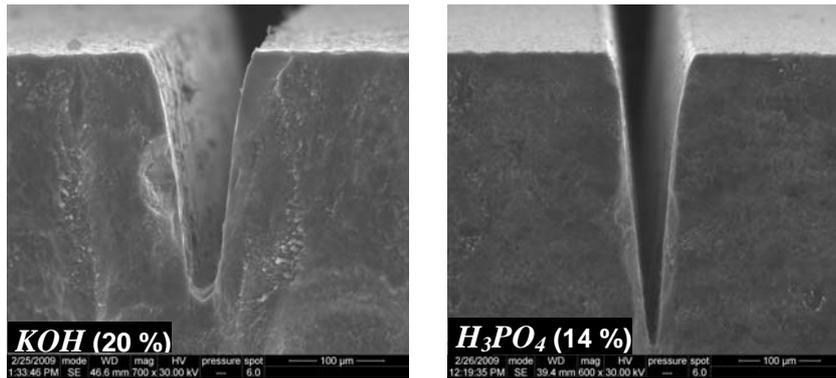


Abb. 2.4.3-17: Schnittgräben die einmal mit 20%-iger *KOH* und einmal mit 14%-iger *H₃PO₄* bei 20maligem Überfahren des Substrats hergestellt wurden. Beide Lösungen verfügen über eine identische Viskosität und eine annähernd gleiche Dichte. Prozessparameter: siehe **Tab. 2.4.4-8**.

Medium	<i>KOH</i> (20 %)	<i>H₃PO₄</i> (14 %)	Prozentuale Abweichung des höheren Wertes [%]
Dichte [g/cm ³]	1,18	1,08	9,3
Dynamische Viskosität [mPa*s]	1,37	1,364	0,4
20 Überfahrten			
Grabentiefe [µm]	262,26 ±7,95	362,87 ±7,32	38,4
Grabenbreite [µm]	113,41 ±1,64	105,37 ±5,90	7,6
80 Überfahrten			
Grabentiefe [µm]	310,28 ±10,48	364,66 ±2,47	17,5
Grabenbreite [µm]	118,37 ±5,35	103,43 ±1,98	14,4

Tab. 2.4.3-8: Tiefen und -breiten von Gräben, die mit Hilfe 20%-iger *KOH* und einem weiteren flüssigen Medium mit etwa ähnlicher Dichte und gleicher Viskosität produziert wurden. Die eingefärbten Felder markieren die vorteilhafteren Grabeneigenschaften. Verwendete Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 38 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 100 \text{ bar}$; 100 µm-Düse.

Beim Abgleich der Grabenformen und -tiefen kann festgestellt werden, dass trotz der ähnlichen fließdynamischen Eigenschaften die Grabentiefen der Phosphorsäureschnitte jene der *KOH* bei 20 Überfahrten um fast 40 % überragen, was nicht mehr allein auf statistische Schwankungen zurückgeführt werden kann. Sie verfügen darüber hinaus über ein streng V-förmiges Profil, während die *KOH*-Gräben, wie dies bereits geschildert wurde, einen plateauförmigen Grabenboden besitzen. Dichte und Viskosität scheiden demnach als dominierende Faktoren bei der Formgebung der Schnittgräben aus.

Eine weitere fließdynamische Eigenschaft, der bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ist die Oberflächenspannung des Strahlmediums. Polare Flüssigkeiten besitzen in der Regel hohe Oberflächenspannungen, die durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe (Tenside) stark reduziert werden können. Im folgenden Experiment erfolgte dieser Schritt bei der *KOH*-Lösung durch Zugabe des Tensids p-Toluolsulfonsäure. Die erhaltenen Ergebnisse der Schnittversuche sind **Tab. 2.4.3-9** und **Abb. 2.4.3-18** dargestellt.

Medium	KOH (20%)	KOH (20%) K-Tos (7%)	Prozentuale Abweichung des höheren Wertes [%]
Dichte [g/cm^3]	1,18	1,06	11,3
Dynamische Viskosität [$mPa*s$]	1,37	1,25	9,6
20 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	262,26 $\pm 7,95$	361,9 $\pm 23,64$	38,5
Grabenbreite [μm]	113,41 $\pm 1,64$	121,73 $\pm 2,52$	7,3
80 Überfahrten			
Grabentiefe [μm]	310,28 $\pm 10,48$	394,67 $\pm 4,51$	27,2
Grabenbreite [μm]	118,37 $\pm 5,35$	123 ± 1	3,9

Tab. 2.4.3-9: Tiefen und -breiten von Schnittgräben, die mit Hilfe 20%-iger KOH mit und ohne Zusätze eines Tensids hergestellt wurden. Die eingefärbten Felder markieren die im direkten Vergleich vorteilhafteren Grabeneigenschaften. Verwendete Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 38 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 100 \text{ bar}$; $100 \mu m$ -Düse.

Die Reduktion der Oberflächenspannung führte demnach zu zwei entscheidenden Effekten auf die Beschaffenheit des Schnittgrabens: 1. Die Grabentiefe wurde signifikant erhöht und 2. das Profil des Schnittgrabens erhielt eine stärker ausgeprägte V-Form; das abgeflachte Plateau am Boden des Schnittgrabens verschwand.

Trotzdem sind auch durch bloße Erniedrigung der Oberflächenspannung des Strahlmediums keine entscheidenden Impulse für größere Schnitttiefen zu erwarten, weil auch hier die Grabentiefe zwischen 20 und 80 Überfahrten gerade einmal um $33 \mu m$ zunimmt, was für ein baldiges Erreichen der Sättigungstiefe des Grabens spricht.

Um Aufschlüsse über einen aus chemischer Sicht veränderten Abtragsmechanismus bei der KOH gegenüber rein wässrigen Systemen zu erhalten, wurde eine Untersuchung der elementaren Zusammensetzung von Partikeln vorgenommen, die beim Abtragsprozess mit beiden Systemen produziert wurden. Die Ergebnisse sind **Tab. 2.4.3-10** dargestellt.

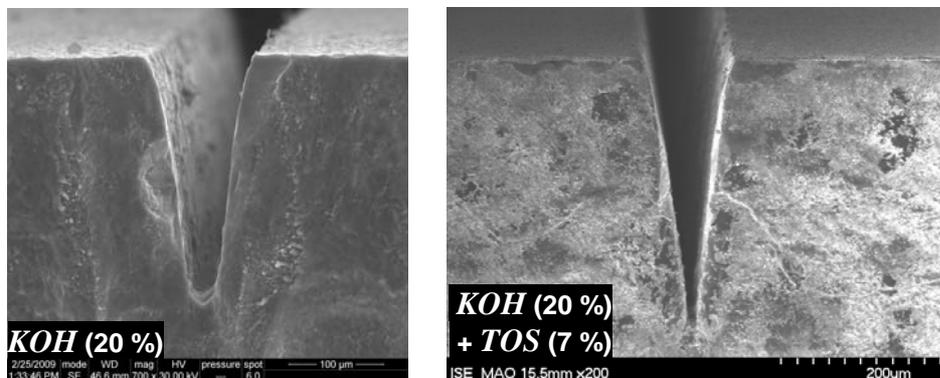


Abb. 2.4.3-18: Schnittgräben die bei 20maligem Überfahren des Substrats mit 20%-iger KOH mit (rechts) und ohne (links) Zusätze des Tensids p-Toluolsulfonsäure (TOS) hergestellt wurden. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 38 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 100 \text{ bar}$; $100 \mu m$ -Düse.

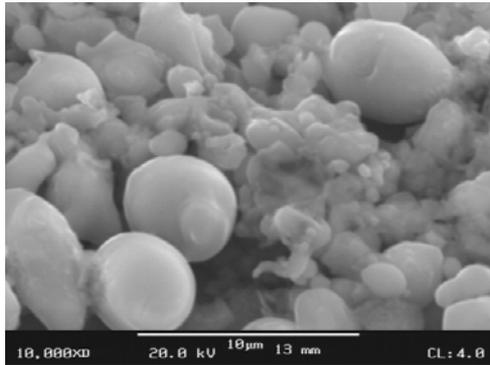


Abb. 2.4.3-19: Siliziumpartikel, aus einer Schnittkerbe, die mit 20%-iger KOH-Lösung gefertigt wurde. Durch die hohe Oberflächen-Spannung des Siliziums nehmen viele der Schmelzpartikel im wässrigen Milieu eine nahezu perfekte Kugelform an.

Element	H ₂ O	20%-ige KOH-Lösung
Si	66	60
O	32	32
Al	---	6
Mg	---	1
Fe und andere Metalle	< 2	< 1

Tab. 2.4.3-10: Elementare Zusammensetzung von Partikeln (siehe Abb. 2.4.4-19), welche aus Schnittgräben isoliert wurden, die mit H₂O und 20%-iger KOH-Lösung hergestellt wurden.

Die Partikel entstammen Schneidexperimenten, bei denen verschiedene Prozessparameter zum Einsatz kamen. Sie wurden aus dem Abfluss der Prozesskammer herausgefiltert, mit deionisiertem Wasser gewaschen und gemeinsam in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Auf diese Weise sollte gewährleistet werden, dass beide Proben gegebenenfalls die gleiche Restfeuchtigkeit bei der Messung aufweisen. Die erhaltenen Ergebnisse enthalten zwei wichtige Informationen zum Abtragsprozess wässriger Lösungen:

1. Beide Partikelsorten enthalten einen praktisch identischen Sauerstoffanteil. Die An- bzw. Abwesenheit des basischen Ätzmittels in der wässrigen Lösung hat folglich keinerlei quantitativen Einfluss auf den Oxidationsprozess des Siliziums während des LMJ-/ LCP-Prozesses. Dies erscheint auf der Basis der erhaltenen Ergebnisse mit hoher Wahrscheinlichkeit zu gelten. Auch die Umsetzung des gebildeten Oxids mit KOH zu wasserlöslichen Silicaten, welche dann durch den Mediumsfluss leichter vom Reaktionsherd abtransportiert werden könnten als das wasserunlösliche SiO₂ scheint unter den gegebenen Bedingungen keine Rolle zu spielen.
2. Der hohe Sauerstoffgehalt in beiden Fällen legt den Schluss einer deutlichen Reaktion des Lösemittels mit der Siliziumschmelze nahe, da er nicht allein mit der Anwesenheit eines auf dem Substrat vorhandenen, nativen Oxids begründet werden kann. Dieses besitzt auf einer Siliziumoberfläche eine maximale Schichtdicke von ca. 4 nm. Berücksichtigt man die Tatsache, dass viele der Partikel einen Durchmesser zwischen 5 und 10 µm besitzen, so wird rein rechnerisch der oben erwähnte hohe Sauerstoffanteil nicht annähernd erreicht. Selbst reines Wasser erweist sich vor diesem Hintergrund als ein sehr aktiver Reaktionspartner des Siliziums und keineswegs als passives Medium, dessen Rolle sich in der Ausübung der Laserlicht leitenden Funktion oder der Spülung der Schnittgräben erschöpft. Dies ist vor dem Hintergrund der am Reaktionsherd herrschenden Temperaturen auch wenig erstaunlich; es kann mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass unter den gegebenen Bedingungen ein nicht unwesentlicher Teil der Wassermoleküle unter Bildung sehr reaktiven Sauerstoffes atomisiert wird, der dann als Oxidationsmittel des Siliziums

fungieren kann. Der Aluminiumgehalt des mit *KOH*-Lösung prozessierten Siliziums ist auf chemisch abgetragene Rückstände der Substrathalterung zurückzuführen¹: Der verwendete Chuck bestand aus einer Aluminium-Legierung, die von der *KOH*-Lösung, nicht jedoch vom Wasser angegriffen wurde. Die Präsenz des Aluminiums im Produktgemisch unterstreicht die Notwendigkeit vollkommen resistenter Anlagenkomponenten gegen chemischen Angriff, selbst in jenen Fällen, in denen lediglich mit *KOH* verwendet wird.

2.4.3.4.2.2 Wasserfreie Systeme auf der Basis von Chlor als Ätzmedium

Chlor stellt als sehr aggressives, stark oxidierendes Reagenz höchste Ansprüche an die verwendeten Apparaturen, insbesondere in punkto Korrosionsbeständigkeit. Trotz Umrüstung der Anlage konnte diese an die technischen Systeme gestellte Bedingung mit den vorhandenen Mitteln jedoch nur begrenzt erfüllt werden. Aus diesem Grund betrug die höchste Chlorkonzentration, die zum Schneiden tiefer Gräben mit einer hohen Anzahl an Überfahrten des Substrats eingesetzt werden konnte, ca. $0,04 \text{ mol/L}$. Dies entspricht etwa $1/4$ der maximalen Löslichkeit des Chlorgases im verwendeten Lösemittel FC-770, welche bei $0,145 \text{ mol/L}$ liegt. Mit höchsten Chlorkonzentrationen waren hingegen bisher nur wenige Einzelschnitte möglich. Dieses unvermeidbare Vorgehen schränkt die Erkenntnisgewinnung bei der Frage nach dem Einfluss des Chlors auf den Abtragsprozess ein und macht eine exakte Interpretation der Abläufe schwierig.

Erwarteter Effekt auf den Abtragsprozess

Die Reaktion zwischen Chlor und Silizium ist ein stark exothermer Prozess, der jedoch einer hohen Aktivierungsenergie bedarf. Diese Energie kann im vorliegenden Fall durch den Heizeffekt des Laserstrahls ohne weiteres erbracht werden, wodurch eine Reaktion zwischen Chlor und Silizium theoretisch denkbar ist.

Die Produkte der Ätzreaktion – niedere Chlorsilane – sind in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen (Standardbedingungen) thermodynamisch stabil. Da sie exotherme Verbindungen sind, wird jedoch ihre erneute Zersetzung in die Ausgangsstoffe immer wahrscheinlicher, je höher die Temperatur ansteigt. Aufgrund der Vielfalt der Wärmetönungen, die durch den kontinuierlichen Abfall der Temperatur ausgehend von den heißesten Zonen des Laserspots hin zu den randständigen Bereichen auftreten, sollte die Laserspür mit hoher Wahrscheinlichkeit über Areale verfügen, in denen optimale Bedingungen für die Ätzreaktion zwischen Silizium und Chlor herrschen.

Die Ätzrate des Chlors auf kristallinem Silizium, etwa an den unbeheizten Bereichen der Wände des Schnittgrabens oder gar jenseits der Schnittkerbe ist mit Werten von ca. 100 nm/min praktisch vernachlässigbar (vgl. hierzu Kapitel 2.3.1 und Quellen darin); sie dürfte beim Schneidvorgang keine Rolle spielen und entsprechend auch zu keinerlei unerwünschten Nebeneffekten, z. B. einer Verbreiterung der Schnittkerbe durch starkes Flankenätzen führen. Auf flüssigem Silizium können hingegen viel höhere Abtragsraten erzielt werden. Selbst eine Ätzrate von $100.000 \text{ } \mu\text{m/min}$, wie sie von [Blo92], [Mül95] oder [Dra01] berichtet wurde (vgl.

¹ Aluminium ist nicht laugenresistent und bildet in basischer wässriger Lösung mit Hydroxid-Ionen wasserlösliches $Al(OH)_4^-$

hierzu die Ausführungen in Kap. 2.3.1), würde aber in der sehr kurzen Schmelzzeit von ca. 20 μs gerade einmal einen Materialabtrag von 0,03 μm verursachen. Auch dieser Effekt fällt relativ zu den hohen thermischen Abtragsraten praktisch nicht ins Gewicht. Angesichts der sehr geringen Stoffmengen, welche in den Experimenten zu dieser Arbeit in der Schneidlösung eingesetzt wurden, im Vergleich zu den zitierten Quellen, ist jedoch keineswegs damit zu rechnen, dass die dort angegebenen Ätzraten überschritten werden. Die genannten Aspekte berücksichtigend, dürfte der Einfluss des Ätzmittelzusatzes neben dem thermisch-mechanischen Abtrag durch Ausspülen der Schmelze und Verdampfen des Siliziums praktisch kaum wahrnehmbar sein.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei einmaligem Überfahren des Substrats

Beim Vergleich zweier Schnittmedien – FC-770 mit und ohne Zusatz von Chlor – wurden im mittleren Laserleistungsbereich im gepulsten Betrieb des Lasers in **Abb. 2.4.3-20** dargestellte Ergebnisse erzielt.

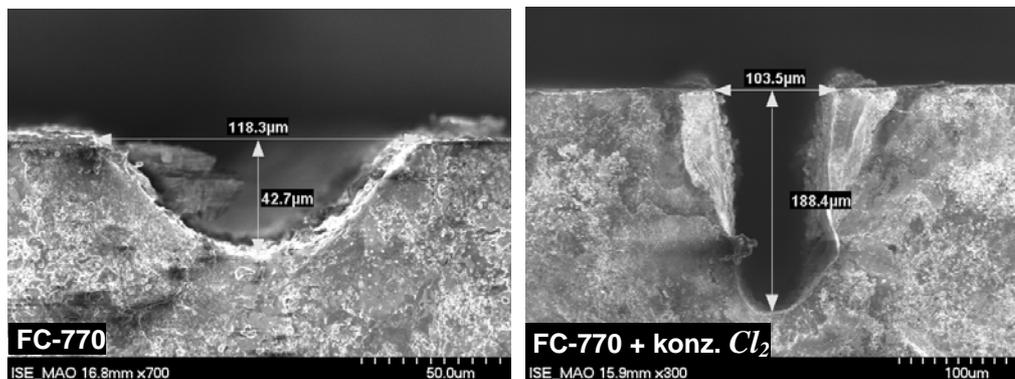


Abb. 2.4.3-20: Schnittgräben hergestellt bei einmaligem Überfahren des Substrats mit FC-770 ohne Zusätze von Chlor (links) und mit voller Chlorkonzentration $c(\text{Cl}_2) = 0,145 \text{ mol/L}$ (rechts) im gepulsten Betrieb. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$, $P = 38 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$, 100 μm -Düse. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab beider Rasterelektronenmikroskopaufnahmen.

Bei Zusatz des Ätzmittels in der höchsten möglichen Konzentration wurde die Abtragsrate bei sonst gleichen Prozessparametern gegenüber dem reinen Lösemittel mehr als vervierfacht. Die beobachtete Grabentiefe besitzt den höchsten Wert, der unter allen im Rahmen dieser Arbeit getesteten Parametern erreicht werden konnte und liegt mehr als dreimal so hoch, wie jener, der beim maximaler Laserleistung mit geringeren Zusätzen des Ätzmittels erhalten wurde. Parallel zur Grabentiefe veränderte sich die Grabenform von einem halbkreisförmigen hin zu einem nahezu perfekten U-Profil.

Ein tendenziell ähnliches Ergebnis wird beim Vergleich zweier Schnittgräben erhalten, die bei hoher Laserleistung ebenfalls einmal mit und ein zweites Mal ohne Zusätze des Ätzmittels Chlor produziert wurden (vgl.: **Abb. 2.4.3-21**). Die Chlorkonzentration betrug im vorliegenden Fall ein Viertel jener aus Experiment 1.

Zwar liegt die Tiefenzunahme in Anwesenheit des Ätzmittels hier nur bei 30 % im Gegensatz zum vorhergehenden Versuch, wo sie über 300 % betrug – trotzdem ist dies bereits ein erstaunlich hoher Wert, angesichts der geringen Stoffmenge des Chlors und der damit eingangs geschilderten Erwartungen an die Wirkung des Ätzmittels.

Auch hier beschränken sich die Unterschiede nicht nur auf die erzielten Grabentiefen, sondern beinhalten auch die Grabenform, die in Abwesenheit von Chlor im Strahl halbkreisförmig ist, während schon bei relativ geringer Chlorkonzentration bereits nach einmaligem Überfahren eine sich ausbildende U-Form in Ansätzen erkennbar wird, die wesentlich steilere Flanken als im Fall der Verwendung reinen Lösemittels aufweist.

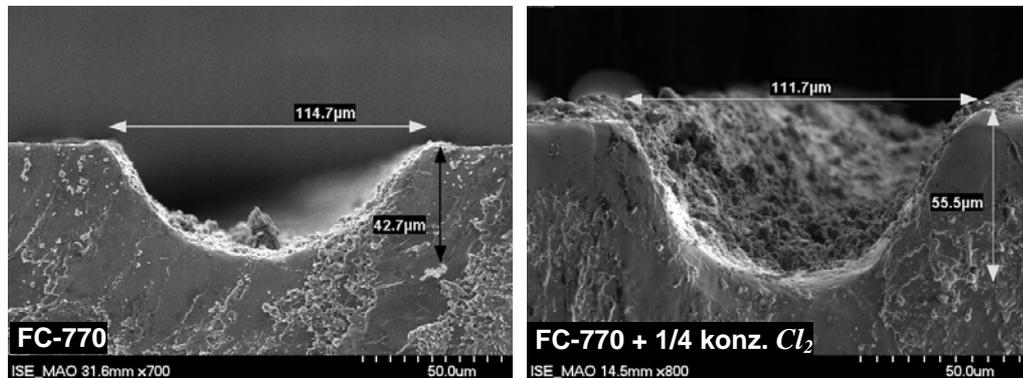


Abb. 2.4.3-21: Schnittgräben hergestellt bei einmaligem Überfahren des Substrats mit FC-770 ohne Zusätze von Chlor (links) und mit geringer Chlorkonzentration bei voller Laserleistung ($67 \pm 2 \text{ W}$) im gepulsten Betrieb. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 69 \pm 2 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse.

Experimentell beobachtetes Verhalten bei mehrmaligem Überfahren des Substrats

Die bei den Einzelschnitten beobachteten Tendenzen im gepulsten Betrieb setzen sich beim Schneiden tieferer Gräben nahtlos fort und verstärken sich zum Teil noch. **Abb. 2.4.3-22** enthält einen Vergleich vierer verschiedener Gräben, die bei 10fachem Überfahren des Substrats mit verschiedenen Strahlmedien erhalten wurden.

Unübersehbar ist dabei die sich mit zunehmender Chlorkonzentration ausbildende U-Form des Grabenprofils, die bei 1/4-konzentrierter Lösung schließlich in Perfektion vorhanden ist. Was allerdings auch dabei auffällt, ist die Tatsache, dass diese Entwicklung bereits in Abwesenheit des Ätzmittels im Flüssigkeitsstrahl beim bloßen Wechsel des Lösemittels von Wasser zu FC-770 beginnt, gekennzeichnet durch eine Verbreiterung des Schnittgrabens und einer Abflachung des Grabenbodens wie es von den Experimenten mit *KOH* als Ätzmedium her bekannt ist.

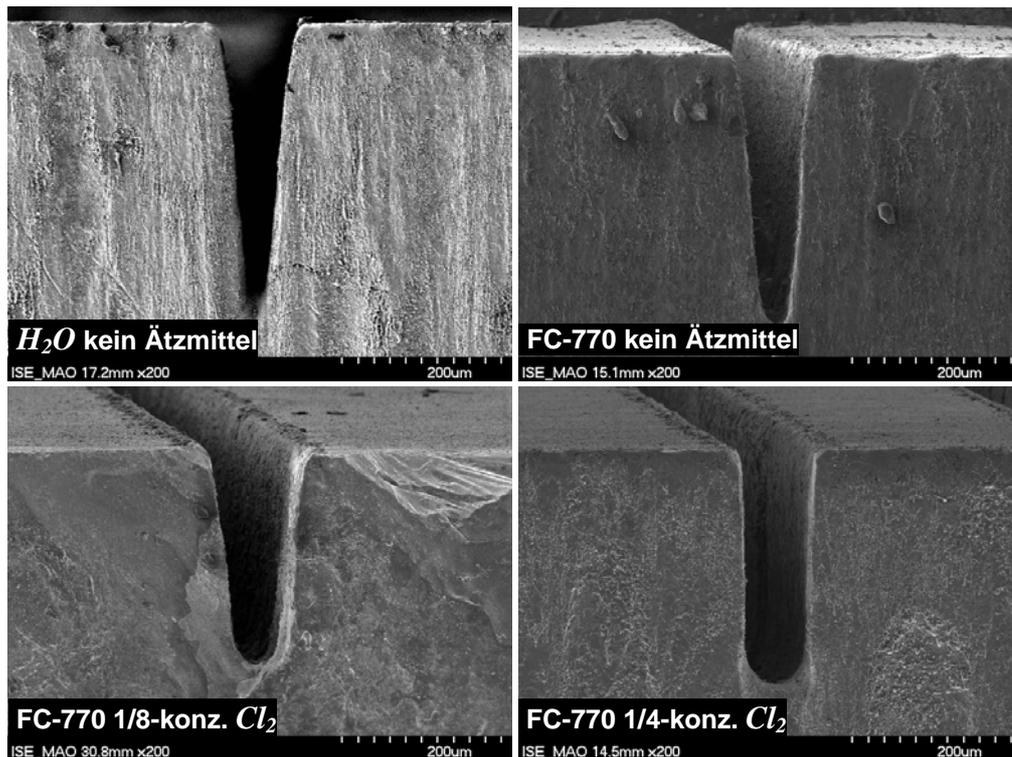


Abb. 2.4.3-22: Schnittgräben hergestellt bei zehnmaligem Überfahren des Substrats mit H_2O , sowie mit FC-770 mit und ohne Zusätze von Chlor bei voller Laserleistung ($67 \pm 2 \text{ W}$) im gepulsten Betrieb. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 67 \pm 2 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse.

Hier soll noch einmal erwähnt werden, dass eine perfekte U-Form des Schnittgrabens kein spezifisch chemisches Phänomen ist, wie es nur beim Zusatz des Ätzmittels Chlor zum Flüssigkeitsstrahl erreicht werden kann. Ähnlich formvollendete Grabenstrukturen wurden bereits bei der Erhöhung der Intensitätsdichte des Laserstrahls durch Reduktion des Düsendurchmessers erhalten (vgl.: Abb. 2.4.3-23).

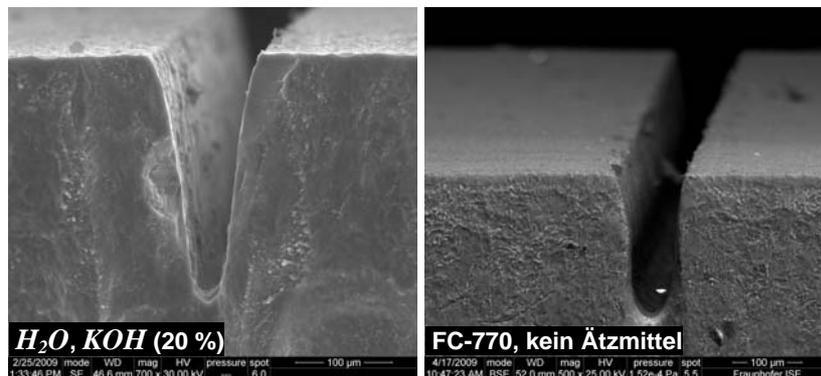


Abb. 2.4.3-23: Den Chlorschnitten ähnliche Grabenstrukturen, die mit anderen Prozessparametern erhalten wurden. Links: Abflachung des Grabenbodens und Verbreiterung der Schnittkerbe beim Einsatz von 20%-iger KOH -Lösung. Rechts: Nahezu perfekte U-Form des Schnittgrabens bei Erhöhung der Intensitätsdichte des Laserstrahls durch Verkleinerung des Düsendurchmessers bei konstanter Laserausgangsleistung. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 67 \pm 2 \text{ W}$; $p = 103 \text{ bar}$. KOH-Schnitt: $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $100 \mu\text{m}$ -Düse. FC-770-Schnitt: $v = 50 \text{ mms}^{-1}$; $75 \mu\text{m}$ -Düse.

Ein weiteres auffallendes Merkmal ist die Tatsache, dass mit einer Verbreiterung der Schnittkerbe und einer damit einhergehenden zunehmenden Ausprägung des U-Profiles auch eine anfängliche Reduktion der Grabentiefe erfolgt, die sich jedoch bei Fortsetzung des Schneidvorgangs als bessere Konstellation zum Erreichen tieferer Schnittgräben erweisen sollte.

Charakteristisch für die mit chlorhaltigen Medien angefertigten Schnittgräben ist auch ihre höhere Reinheit (in den Abbildungen nicht erkennbar), gekennzeichnet durch kaum noch vorhandene Partikelablagerungen auf dem Grabenboden, die hier – anders als bei der *KOH* – keineswegs erst durch Nachätzeffekte entfernt, sondern bereits während des Schneidvorgangs abgetragen wurden. Angesichts der extrem niedrigen Ätzzraten des Chlors auf erstarrtem Silizium ist hier ein ex-situ-Abtrag der Ablagerungen praktisch ausgeschlossen.

Abb. 2.4.3-24 enthält eine graphische Auftragung der Entwicklung der Grabentiefe in Abhängigkeit von der Anzahl an Überfahrten des Substrats, wobei FC-770 mit und ohne Zusätze von Chlor als Strahlmedium diente.

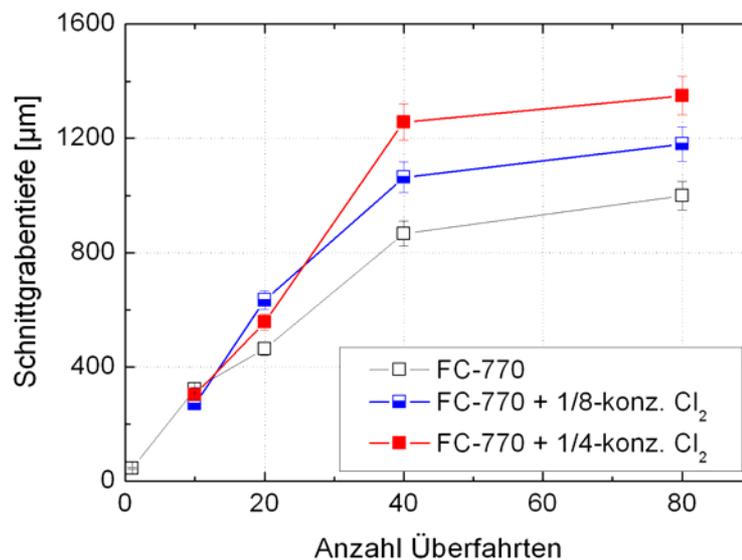


Abb. 2.4.3-24: Entwicklung der Grabentiefe mit zunehmender Anzahl an Überfahrten bei FC-770-Lösungen mit variabler Chlorkonzentration. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 67 \pm 2 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse.

Nach mehr als 20 Überfahrten steigt die Grabentiefe bei allen drei Medien parallel an, d. h., die Trendgeraden besitzen nahezu dieselbe Steigung unabhängig von der Chlorkonzentration im Lösemittel.

Die Kurve, welche beim Einsatz reinen Lösemittels FC-770 erhalten wurde, kann dabei als ein den weiteren Trend dominierender Sockelwert angesehen werden, wobei sich die Graphen für die beiden chlorhaltigen Systeme daraus durch Parallelverschiebung in Richtung höherer Grabentiefen ergeben.

Ein derartiger Verlauf könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich der Abtragsmechanismus in Anwesenheit geringer Stoffmengen des Chlors nicht grundlegend ändert – also nach wie vor größtenteils auf einem thermischen Herauslösen des abgetragenen Materials aus dem Kristall beruht. Chlor wirkt – diesem Deutungsschema folgend – beim Materialabtrag lediglich unterstützend.

Bis zu einer Anzahl von 40 Überfahrten verläuft der Anstieg der Grabentiefe annähernd linear. Zwischen 40 und 80 Überfahrten weisen die Kurven einen Knick auf, der angesichts der geringen Anzahl der zur Verfügung stehenden Messwerte jedoch nicht exakt lokalisiert werden kann. Dieser Kontinuitätsbruch könnte ein starker Hinweis darauf sein, dass sich die Schnitte ihrer Sättigungstiefe nähern, die jedoch nach 80 Überfahrten noch nicht erreicht sein muss.

Ein Vergleich der Grabentiefen bei mehrmaligem Überfahren der Schnittkerbe mit Lösungen zweier verschiedener Chlorkonzentrationen und Laserleistungen soll nun prüfen, welcher der beiden Faktoren den höheren Einfluss auf die maximal erzielbare Grabentiefe ausüben könnte. Er liefert einen Beleg für die untergeordnete Rolle des Chlors gegenüber der Laserleistung im niedrigen Konzentrationsbereich des Ätzmittels (vgl.: **Abb. 2.4.3-25**).

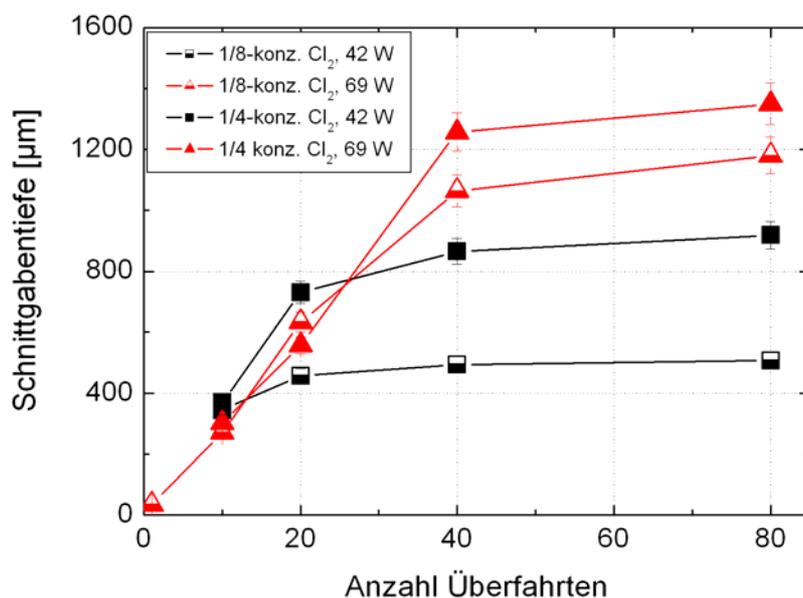


Abb. 2.4.3-25: Entwicklung der Grabentiefe mit zunehmender Anzahl an Überfahrten bei FC-770-Lösungen mit zwei verschiedenen Chlorgaskonzentration bei zwei Laserleistungen. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$, $100 \mu\text{m}$ -Düse.

Wie im vorangegangenen Experiment so stellt sich auch hier nach einer bestimmten Anzahl an Überfahrten eine Abflachung der Trendgeraden ein, welche von der Laserleistung und nicht vom Chlorgasgehalt des Strahlmediums abhängt. Bei 42 W setzt diese Abflachung bereits nach 20 Überfahrten ein, bei 69 W erst nach 40. In beiden Fällen verläuft dieser Trend unabhängig von der Chlorgaskonzentration.

Eine Erhöhung der Laserleistung um knapp $2/3$ des Ausgangswertes hat dabei einen viel stärkeren Einfluss auf die erzielten Grabentiefen als eine Verdoppelung der Chlorgaskonzentration im Flüssigkeitsstrahl.

Auf der Basis dieser Beobachtung liegt die Vermutung nahe, dass die Laserleistung und der damit verbundene thermische Abtrag den beobachteten Trend dominieren, indem sie den Sockelwert der Trendgeraden bestimmen, während die Ätzmittelzusätze lediglich in einem kleineren Rahmen unterstützend wirken.

Die Abflachungen der Kurven deuten auch hier auf das Annähern der Grabentiefen an einen Sättigungswert hin, der mit geringen Chlorzusätzen scheinbar zwar hinausgezögert, nicht aber vermieden werden kann. Dieses Verhalten fällt bei den maximal erzielbaren Grabentiefen bei niedrigeren Laserleistungen stärker ins Gewicht als bei hohen Leistungen.

Der hier in Zahlen gefasste Verlauf bei der Entwicklung der Grabentiefe in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration soll im Folgenden mit der Entwicklung der Grabenform abgeglichen werden (vgl.: **Abb. 2.4.3-26**).

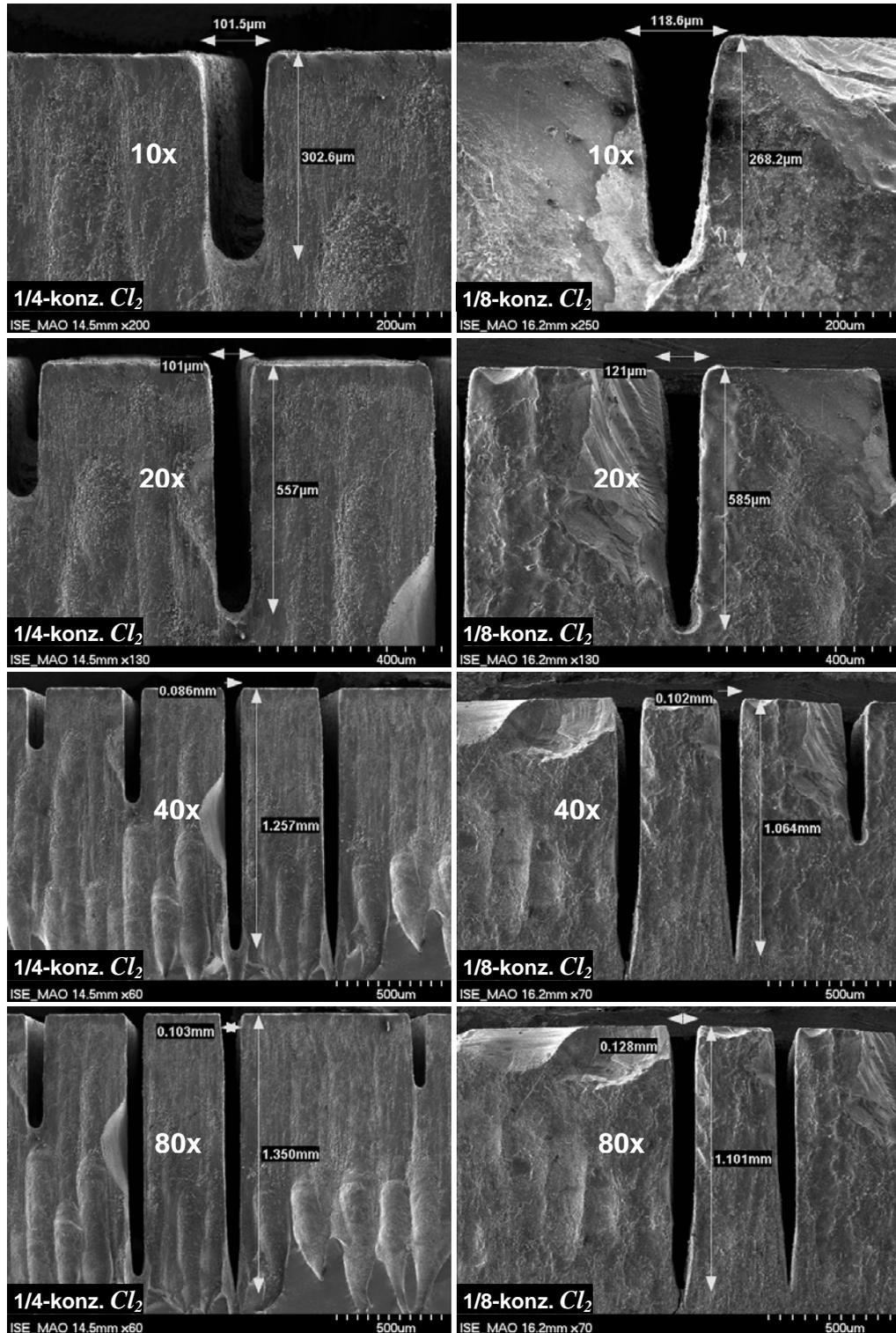


Abb. 2.4.3-26: Entwicklung der Grabenform und Tiefe mit zunehmender Anzahl an Überfahrten bei zwei verschiedenen Chlorgaskonzentrationen im Lösemittel. Prozessparameter: Chlorgaskonzentration: links: 1/4-konzentriert; rechts: 1/8-konzentriert; $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 69 \pm 2 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$, $100 \mu m$ -Düse. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der einzelnen Aufnahmen.

Auffallend ist dabei, dass bei höherer Chlorgaskonzentration der Schnittgraben seine U-Form länger beibehält als bei niedrigeren Konzentrationen. Allerdings kann mit der hier getesteten höheren Chlorkonzentration auch nicht verhindert werden, dass der Schnittgraben nach 80 Überfahrten eine Zuspitzung erfährt, die sich nachteilig auf die weitere Abtragseffizienz auswirkt. In niedrigen Konzentrationen dem Lösemittel zugesetzt, kann Chlor allein das Problem des sich ungünstig verändernden Grabenprofils mit zunehmender Grabentiefe nicht lösen, sondern lediglich verzögern.

Aufgrund der technischen Gegebenheiten konnte nicht getestet werden, in wie weit eine weitere Erhöhung der Chlorkonzentration, bis hin zu gesättigter Lösung das Profilproblem beeinflussen kann. Aufgrund der beobachteten Ergebnisse ist jedoch zu erwarten, dass mit ihr das Beibehalten des U-Profiles verlängert werden könnte. Die überdimensional starke Tiefenzunahme der Grabentiefe beim Einzelschnitt mit gesättigter Chlorkonzentration legt eine solche Annahme nahe.

Im cw-Betrieb ist an der Schmelzgrenze der Einfluss des Chlorgehaltes höher als bei hohen Laserleistungen, wo praktisch keine Erhöhung der Abtragseffizienz mit höherer Cl_2 -Konzentration auftritt (vgl.: **Abb. 2.4.3-27**). Auch hier dominiert demnach die Laserleistung bei der Einstellung der Grabenform und -tiefe gegenüber jenem der durch den Ätzmittelzusatz hervorgerufen wird.

Bereits nach 10 Überfahrten hat sich hier ein den weiteren Abtrag begrenzendes V-Profil ausgebildet, das größere Schnitttiefen als $200 \mu m$ unmöglich macht. Zusätze von Chlor verändern nicht diese Tendenz bei der Grabenformbildung, die im Rahmen dieser Arbeit bereits bei chlorfreien Systemen beobachtet und beschrieben wurde.

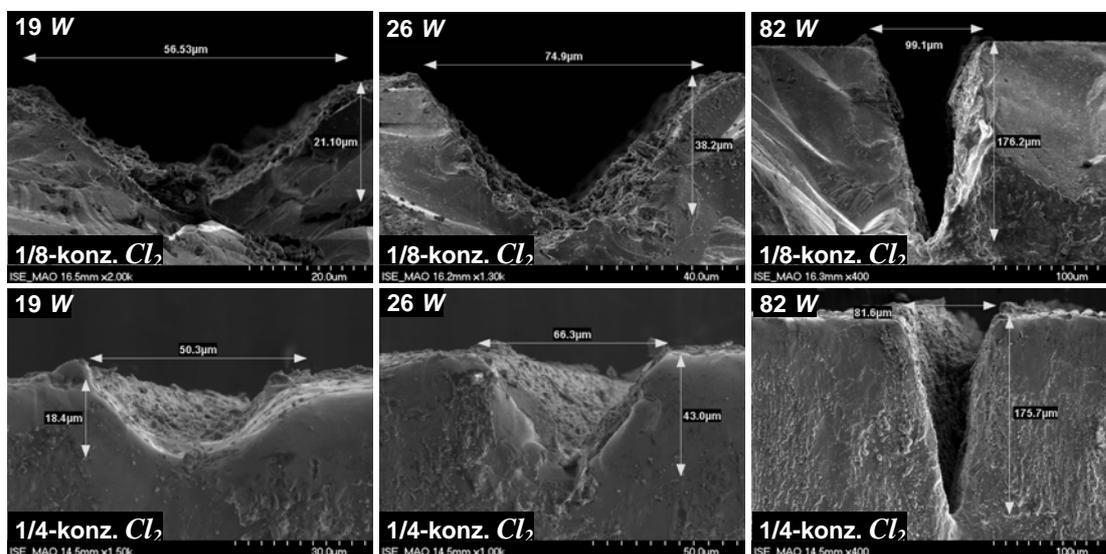


Abb. 2.4.3-27: Schnittgräben hergestellt bei zehnmaligem Überfahren des Substrats mit 1/8-konzentrierter Chlor-Lösung (oben) und 1/4-konzentrierter-Chlor-Lösung (unten) an der Schmelzgrenze und bei voller Laserleistung (82 W) im cw-Betrieb. Prozessparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 82 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mm s}^{-1}$; $p = 103 \text{ bar}$; $100 \mu m$ -Düse. Man beachte den unterschiedlichen Maßstab der einzelnen Aufnahmen.

Untersuchung der Schnittkerben auf Reaktionsprodukte des Siliziums mit dem Strahlsystem anhand von EDX

Wie bei den Experimenten mit der *KOH* so soll auch hier abschließend überprüft werden, in wiefern das Ätzsystem messbare Kontaminationen in den Schnittkerben hinterlässt, die auf die Reaktion des Lösemittels mit dem geschmolzenen Silizium zurückzuführen sind.

Hierzu wurden zwei Schnittgräben verglichen, die mit reinem Wasser und mit FC-770 mit Zusätzen elementaren Chlors hergestellt wurden. Die Ergebnisse hierzu sind in **Tabelle 2.4.3-11** zusammengestellt. Die **Abbildungen 2.4.3-28a-d** zeigen jeweils den Oberflächenausschnitt, an dem die Elementanalyse mittels EDX durchgeführt wurde.

Lösemittel	Silizium-Gehalt [Atom-%]	Fremdstoffe Sauerstoff oder Kohlenstoff [Atom-%]
<i>H₂O</i> ohne Zusätze	91,22	8,78 (Sauerstoff)
FC-770 mit Zusätzen von <i>Cl₂</i>	100,00	---

Tab. 2.4.3-11: Ergebnisse der EDX-Analyse, zweier Bereiche von Schnittgräben, bei deren Anfertigung unterschiedliche Strahlmedien eingesetzt wurden.

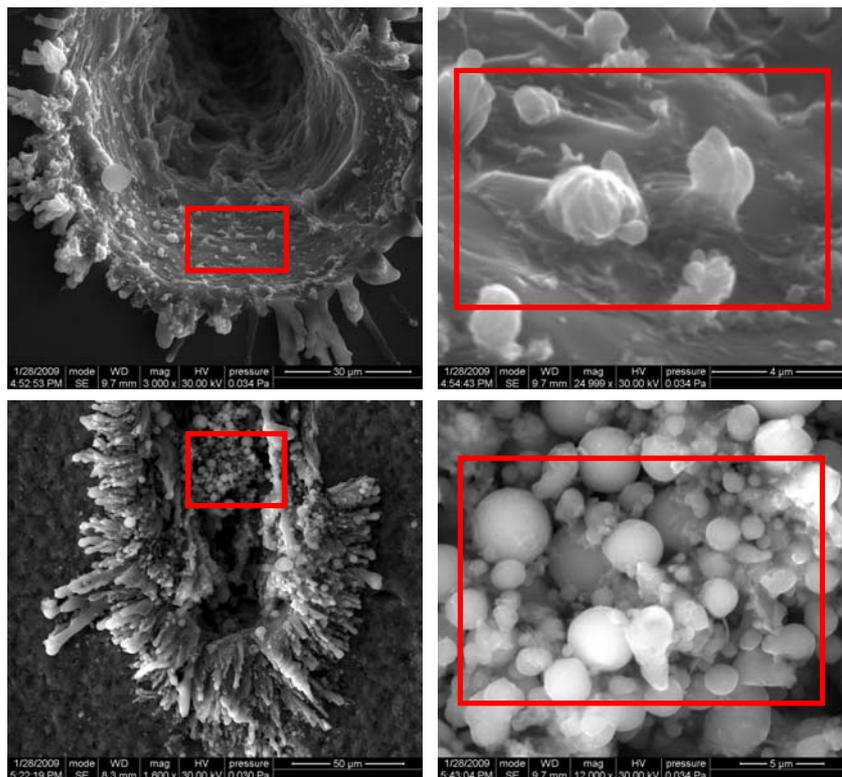


Abb. 2.4.3-28: Mit Hilfe von EDX analysierte Bereiche von Schnittgräben wobei reines, deionisiertes Wasser (oben) und FC-770 mit Zusätzen von Chlor (unten) als Strahlmedien dienten. Die rot umrandeten Bereiche wurden bei der Messung abgerastert. Schneidprozessparameter: *H₂O*-Schnitt: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Lasermodus: cw; $P = 86 \text{ W}$; $v = 30 \text{ mms}^{-1}$; $p = 50 \text{ bar}$. FC-770-Schnitt: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Lasermodus: cw; $P = 82 \text{ W}$; $v = 200 \text{ mms}^{-1}$; $p = 161 \text{ bar}$. Zwar lag die Laserausgangsleistung beim Wasser-Schnitt höher als bei jenem mit FC-770; berücksichtigt man jedoch die Absorptionsverluste bei Wasser im Flüssigkeitsstrahl, so war die an der Substratoberfläche noch vorhandene Restleistung des Lasers bei FC-770 sogar noch höher.

Für die Analyse wurden in beiden Fällen Bereiche ausgesucht, die über eine bedeutende Ansammlung von Schmelzablagerungen verfügen. Dies sind jene Zonen, in denen am ehesten thermische Zersetzungsprodukte des Lösemittels zu erwarten sind.

Während die mit H_2O als Strahlmedium gefertigte Schnittkerbe nach Experiment 1 erwartungsgemäß über eine gewisse Menge gebundenen Sauerstoffs verfügt, liefert der mit dem perfluorierten Lösemittel erzeugte Schnittgraben keinerlei Hinweise auf eine mögliche Zersetzung der Verbindung; es werden praktisch keine Rückstände elementaren Kohlenstoffs gefunden, welche die Annahme eines solchen Vorgangs nahe legen würden.

Vor dem Hintergrund der extrem hohen, am Laserspot herrschenden Temperaturen ist dies trotz der anhand der Angaben des Herstellers 3M erwartungsgemäß hohen chemischen und thermischen Beständigkeit der perfluorierten Kohlenstoffverbindung ein erstaunliches Ergebnis.

Die hier erhaltenen Ergebnisse bedürfen jedoch einer weiter vertieften, systematischen Untersuchung, bevor aus ihnen generelle Schlüsse abgeleitet werden können. Vor allem wird dabei noch zu prüfen sein, ob das hier beobachtete Verhalten von FC-770 für sämtliche Parameterbereiche gleichermaßen gilt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es trotz der niedrigen Absorption des Stoffes für Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm eine obere Leistungsgrenze für einsetzbare Laserstrahlung gibt, ab der eine Zersetzung des Lösemittels eintritt. Da anhand der bisher durchgeführten Experimente jedoch noch nicht abschließend geklärt ist, über welche Leistungsfähigkeit die eingesetzten Lasersysteme tatsächlich verfügen müssen, um damit Schnittgräben von mehr als 125 mm Tiefe zu produzieren, ist der finale Beweis für die Tauglichkeit von FC-770 als Strahlmedium noch nicht vollständig erbracht.

Trotzdem lassen obige Ergebnisse auf die potenzielle Möglichkeit eines praktisch 100-prozentigen Recyclings des sehr kostenintensiven Lösemittels hoffen, das erheblich zur Wirtschaftlichkeit eines Wafering-Prozesses auf der Basis von LMJ/ LCP mit FC-770 als Strahlmedium beitragen könnte.

Deutungsansätze zum Einfluss des Chlors auf den Abtragsprozess

Vor der Präsentation möglicher Erklärungsansätze für das Verhalten des Chlors bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit sollen hier noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse zum Verhalten des Ätzmittels kurz zusammengefasst werden:

1. Gemessen an den geringen eingesetzten Konzentrationen des Chlors sind die dadurch hervorgerufenen Effekte auf den Abtragsprozess erstaunlich stark ausgeprägt. Dies gilt insbesondere für die getesteten verdünnten Chlurlösungen.
2. Die wichtigsten Einflüsse, welche durch Chlorzusätze hervorgerufen werden, sind:
 1. eine Erhöhung der maximal erreichbaren Grabentiefe und der Abtragsrate gegenüber dem reinen Lösemittel bei sonst gleichen Prozessparametern
 2. eine Veränderung der Grabenform mit steigender Chlorkonzentration hin zu einem perfekten U-Profil mit flachem Grabenboden und steilen Flanken.
3. Zwischen maximal erreichbarer Grabentiefe und Grabenprofil scheint bei den Chlorexperimenten eine Korrelation vorzuliegen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Grabentiefe umso höher ausfällt, je länger der Graben seine U-Form beibehält. Das

Auftreten eines solchen Grabenprofils ist kein typisch chemisches Phänomen – es wird auch bei hohen Leistungsdichten beobachtet, etwa wenn die maximale Intensitätsdichte des Laserlichts durch Reduktion des Düsendurchmessers weiter erhöht wird.

4. Fast ausnahmslos werden im gepulsten Betrieb des Laserlichts bessere Abtrageffizienzen erzielt als im cw-Modus. Das Ätzen der Siliziumschmelze durch das Chlorgas scheint demnach nicht der alleinige Schlüsseffekt beim Erzielen höherer Abtragsraten in Anwesenheit des Chlors zu sein.
5. Der Einfluss des Ätzmittels im Flüssigkeitsstrahl folgt keinem linearen Trend: Im gesamten Konzentrationsbereich des Ätzmediums steigt zwar die Ätzrate mit zunehmender Konzentration des Ätzmittels im Strahl an; während bei niedriger Chlorkonzentration eine Verdopplung des Ätzmittelgehaltes nur einen vergleichsweise moderaten Anstieg der Schnittgrabentiefe zur Folge hat, führt der Einsatz gesättigter Chlorkonzentration zu einer Vervielfachung der Schnitttiefen gegenüber den Experimenten mit reinem Lösemittel.
6. Im niedrigen Konzentrationsbereich des Ätzmittels ist die Laserlichtintensität wesentlich bedeutender für das Erzielen höherer Grabentiefen als der Ätzmittelgehalt im Strahl. Letzterer kann die Einstellung der Sättigungstiefe nur geringfügig hinauszögern.

Im Zentrum der Deutungen des beobachteten Verhaltens des Chlors wird die Frage stehen, wie es möglich ist, dass so geringe Stoffmengen des Ätzmittels, wie sie in den Experimenten dieser Arbeit eingesetzt wurden, in der Lage sind, eine so starke Wirkung auf den Materialabtrag zu entfalten. Dabei gilt es auch zu berücksichtigen, dass die beobachteten Effekte keineswegs typisch chemische sind, wie etwa das Auftreten des U-Profiles bei der Grabenform. Angesichts des oben geschätzten, maximalen chemischen Materialabtrags während der sehr kurzen Zeitspanne, in der das Substrat geschmolzen vorliegt, erscheint es wenig glaubhaft, dass dieser Vorgang die makroskopisch beobachteten Phänomene erklären kann. Diese Einsicht legt die Vermutung nahe, dass es möglicherweise „indirekte“ physikalische Begleiteffekte sein könnten, welche die beschriebenen Ergebnisse hervorrufen und nicht allein der bessere Abtransport der flüchtigen Silan-Verbindungen, welche als gasförmige Reaktionsprodukte bei der quantitativen Umsetzung des thermisch abgetragenen Siliziums gebildet werden. Zu diesen so genannten „indirekten“ Effekten zählen optische Phänomene, thermische Vorgänge und fließdynamische Effekte, welche begleitend zur chemischen Reaktion zwischen Chlor und Silizium möglicherweise auftreten.

Gleichwohl ist hier zu vermerken, dass im gegenwärtigen Stadium der Untersuchung die im Folgenden dargestellten Thesen in hohem Maße spekulativ sind und ihre endgültige Be- oder Widerlegung noch eingehender Analysen des Abtragsprozesses bedarf.

Modell 1: Optische Phänomene als Auslöser für eine Erhöhung der Abtrageffizienz und der Grabentiefe

Der Abgleich der Grabentiefen mit den jeweils dazugehörigen Grabenformen führte zum Schluss, dass beide Größen miteinander korrelieren, weil – wie dies bereits erwähnt wurde – die maximal erreichbare Grabentiefe umso höher ist, je länger der Graben sein U-Profil

beibehält. Die U-Form muss dabei die Folge eines verstärkten Abtrags der Ränder des Grabenbodens relativ zum Grabenzentrum sein im Vergleich zu jenem Zustand, bei dem sich ein V-Profil ausbildet.

Das Auftreten des V-Profiles wirkt – sofern es sich einmal eingestellt hat – selbstverstärkend und erhöht kurzzeitig die Abtragungsgeschwindigkeit im Zentrum der Kerbe relativ zu den seitlichen Bereichen, weil der Laserstrahl im Zentrum senkrecht auf die Substratoberfläche trifft und dort in hohem Maße absorbiert wird, während die schrägen Flanken einen hohen Anteil der auftreffenden Laserstrahlen reflektieren. Mit zunehmender V-Formbildung erhöht sich jedoch auch die Oberfläche des Substrats, über welche sich der Laserspot erstreckt. Dies hat eine kontinuierliche Reduktion der Intensitätsdichte im Laserspot beim V-Profil zur Folge, die schließlich zum Abbruch des thermischen Abtrags führt.

An dieser Stelle wirft sich die Frage auf, inwiefern Zusätze von Chlor zum Strahlmedium auf optischem Wege die Ausbildung eines U-förmigen Schnittgrabens fördern können. Hierzu ist es erforderlich, sich den Zustand des Substrats in der Schnittkerbe zwischen zwei Laserpulsen zu vergegenwärtigen.

Im gepulsten Betrieb ist das Zentrum der Schnittkerbe mit einer Dampfwolke, möglicherweise sogar einem Plasma, bedeckt, was im cw-Betrieb nicht der Fall ist. Die gasförmige Phase schirmt das Zentrum gegenüber der Laserstrahlung ab und zwar umso mehr, je dichter und je höher die Beständigkeit der Dampf- oder Plasma-Blase ist. Besteht sie lediglich aus reinem Silizium, so führt bereits ein leichtes Abkühlen zu einem Kollabieren des Dampfes bereits vor dem nächsten Laserpuls, bedingt durch die Kondensation des Siliziums, dessen Siedepunkt über 2600°C liegt – einer Temperaturschwelle, die nur sehr kurzzeitig überschritten wird.

Anders verhält es sich, wenn der Dampf partiell auch aus Chlorsilanen besteht, die noch bei Raumtemperatur zum Teil gasförmig vorliegen können. Die Dampf- oder Plasma-Blase wirkt als eine Art Reflektor, an dem das ankommende Laserlicht nach unten abgeschirmt und zu den Seiten hin gestreut wird (vgl.: **Abb. 2.4.3-29**). Auf diese Weise erfahren die randständigen Bereiche in Anwesenheit von Chlor einen gegenüber dem Zentrum bevorzugten Abtrag, der zur Ausbildung der U-Form führt, die – wie bereits angedeutet – nach diesem Theorieansatz Voraussetzung für das Schneiden tiefer Gräben ist.

Aufgrund der viel geringeren Spitzenleistung des Lasers im cw-Betrieb tritt hier die oben beschriebene Dampf- oder Plasma-Blase über der Schmelze nicht auf – Abschirmeffekte bleiben aus und mit ihnen die sich ausbildende U-Form des Schnittgrabens.

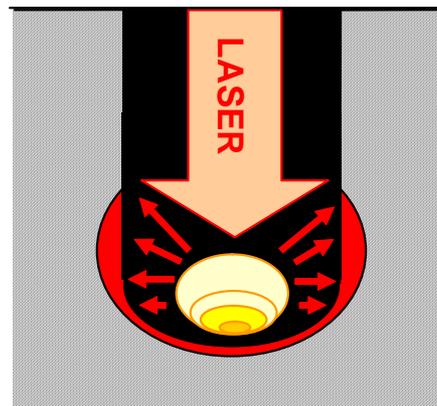


Abb. 2.4.3-29: Abschirmung des Grabenbodens gegen Laserstrahlung sowie Streuung des Laserlichts seitlich zu den Flanken durch die sich beim thermischen Abtrag aufbauende Dampf- oder Plasma-Blase.

Modell 2: Thermische Effekte der chemischen Reaktion als Auslöser für eine Erhöhung der Abtrageffizienz und der Grabentiefe

Wie bereits mehrfach im Rahmen dieser Arbeit erwähnt wurde, ist die Reaktion zwischen Silizium und Chlor ein stark exothermer Vorgang. Eine chemische Umsetzung sämtlichen thermisch abgetragenen Siliziums mit Chlor zu $SiCl_4$ würde bedeutende Mengen an Wärmeenergie freisetzen, welche es sogar ermöglichen könnte, die Erstarrung des durch den Laserstrahl geschmolzenen Siliziums etwas hinauszuzögern. Auf diese Weise könnte das Zeitfenster für das mechanische Ausspülen der Schmelze durch den Flüssigkeitsstrahl erweitert werden, womit der verbesserte Materialabtrag in Anwesenheit des Chlors im Strahl erklärbar erscheint. Deutlich wird dies bei der Betrachtung des folgenden theoretischen Rechenbeispiels:

Zum Schmelzen von Silizium wird eine Grenzenergiedichte von ca. $0,4 \text{ J/cm}^2$ benötigt (vgl.: [Low83]). Nur wenn bei der Reaktion zwischen dem dabei thermisch abgetragenen Silizium und dem zur Reaktion zur Verfügung stehenden Chlor Wärmeenergie in derselben Dimension freigesetzt wird, ist mit einem entsprechenden thermischen Effekt, hervorgerufen durch die chemische Reaktion, zu rechnen.

Bei einem Laserpuls der Dauer $\tau = 0,667 \mu\text{s}$, der mittleren Leistung $P = 69 \text{ W}$ und einem Düsendurchmesser $d = 100 \mu\text{m}$ werden ca. $6,38 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ Si}$ thermisch abgetragen. Dies entspricht einer Stoffmenge von $4,782 \times 10^{-9} \text{ mol}$.

Bei einer Flussrate von 47 ml/min , die bei einer $100 \mu\text{m}$ -Düse mit einem anliegenden Flüssigkeitsdruck von 100 bar erreicht wird, werden in $20 \mu\text{s}$ ca. $1,566 \times 10^{-5} \text{ mL}$ der Ätzlösung bestehend aus FC-770 und darin gelöstem Chlor am fokussierten Bereich vorbeigeführt. Geht man von der maximalen Chlorgaskonzentration von $0,145 \text{ mol/L}$ aus, so würden im zur Verfügung stehenden Zeitfenster $2,27 \times 10^{-9} \text{ mol Cl}_2$ dem Silizium als Reaktionspartner zur Verfügung stehen.

Unter der Annahme einer vollständigen Reaktion dieser Chlormenge könnte bei einer Reaktionsenthalpie $\Delta H = 662 \text{ kJ/mol}$ für die Reaktion zwischen einem mol Si und zwei mol Cl_2 zu $SiCl_4$ eine Wärmeenergiemenge von $0,75 \text{ mJ}$ freigesetzt werden. Dieser Wert ist fast doppelt so hoch wie jener, der zum Schmelzen von Silizium benötigt wird und würde definitiv ausreichen, um die Schmelzzeit des Siliziums bedeutend zu verlängern.

Dieses in seinem Ergebnis scheinbar eindeutige Gedankenexperiment setzt jedoch einige Annahmen voraus, für deren Geltung es bisher jedoch keinerlei Belege gibt, etwa die vollständige Umsetzung des mit dem Flüssigkeitsstrahl auf die Probe geschickten Chlors sowie die praktisch uneingeschränkte Bildung von $SiCl_4$ als Endprodukt. Höhere Chlorsilane, die zweifellos mit zur Produktpalette gehören können, führen zur Freisetzung niedrigerer Energiemengen, als dies bei der Entstehung von $SiCl_4$ der Fall ist. Auf diese Weise könnten die erforderlichen Energiebeträge in der Praxis leicht erheblich unterschritten werden.

Wenn überhaupt taugt der hier vorgestellte Ansatz lediglich als Erklärungsgrundlage für konzentrierte Chlorklösungen; die mit verdünnten Medien beobachteten Effekte sind angesichts der geringen Mengen des darin enthaltenen Ätzmittels – und der damit bei der Reaktion mit dem Silizium möglicherweise freigesetzten Wärmeenergie – kaum begründbar.

Selbst der Einfluss einer längeren Schmelzdauer auf den Abtragsprozess ist nicht völlig eindeutig. Wäre sie allein der ausschlaggebende Faktor für hohe Abtragsraten, so müssten diese entsprechend im cw-Betrieb am höchsten sein, weil hier die Schmelzdauer ca. dreimal länger ist, als im gepulsten Betrieb. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt demonstriert, als beide Lasermodi bezüglich ihrer Wirkung auf den Abtragsprozess verglichen wurden, wobei im gepulsten Betrieb deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden konnten. Allerdings wurde in einem weiteren in diesem Kapitel vorgestellten Experiment auch gezeigt, dass bei kurzen Laserpulsen (zwischen 100 und 2000 ns) eine Verlängerung der Pulszeit sehr effektiv auf die Steigerung der Abtragseffizienz wirken kann.

Ein weiterer, vermeintlich wichtiger thermischer Effekt neben dem Hinauszögern des Erstarrungsprozesses ist der stark selektive Angriff des Chlors auf dem durch den Laserstrahl beheizten Substrat. Die Reaktionsprodukte – niedere Chlorsilane – sind in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen (Standardbedingungen) thermodynamisch stabil. Da sie exotherme Verbindungen sind, wird jedoch ihre erneute Zersetzung in die Ausgangsstoffe immer wahrscheinlicher, je höher die Temperatur ansteigt. Daher sollte sich ihre Thermolyse auf jeden Fall im Plasmaspot aber auch teilweise im heißen Siliziumdampf vollziehen. Dies hätte zur Folge, dass Chlor an den heißesten Stellen des Reaktionsspots – im Zentrum des Schnittgrabens – nicht in der Lage ist, Silizium in flüchtige Reaktionsprodukte zu überführen, während in den weniger heißen Randbereichen des Schnittgrabens sogar ein thermisch aktiviertes Ätzen des Siliziums durch das Chlor erfolgt (vgl.: **Abb. 2.4.3-30** mit dazu angegebenen Reaktionsgleichungen). Mit diesem Vorgang wäre die sich ausprägende U-Form des Grabens in Anwesenheit von Chlor erklärbar, die in dieser Theorie letztlich darauf zurückzuführen ist, dass die Randbereiche des Schnittgrabens gegenüber dem Zentrum vom Chlor bevorzugt geätzt werden, während sich im Zentrum ein Teil des bereits verdampften Siliziums bei der Kondensation redeponiert und kristallisiert, weil es – anders als in den Randbereichen der Kerbe – nicht als flüchtige Verbindung abtransportiert wird.

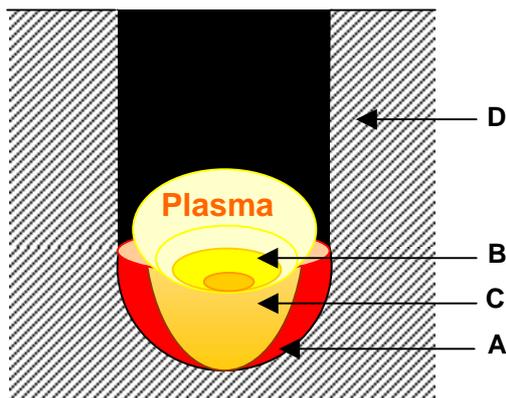
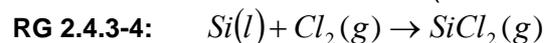
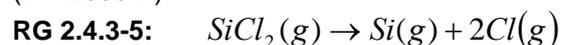


Abb. 2.4.3-30: Schematische Darstellung der thermischen Wirkung des Plasmas auf den Abtragsprozess.

Zone A: Reaktion von Cl mit Si -Schmelze am kühleren Rand des Grabenbodens ($T \approx 1483\text{ K}$):



Zone B: Atomisierung jeglicher Verbindungen an heißester Stelle des Schnittgrabens (im Plasma) ($T > 2630\text{ K}$):

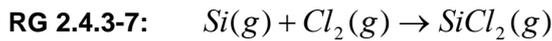


Zone C: Deponierung kondensierten Siliziums nach Kollabierung des Plasmas ($1483\text{ K} < T < 2630\text{ K}$):



Auch dieser Erklärungsansatz besitzt jedoch eine wichtige Schwachstelle: Er geht von der Anwesenheit eines thermodynamischen Gleichgewichts im Schnittgraben aus, bei dem die thermodynamische Stabilität der vorhandenen Spezies eine Rolle spielt. Genau ein solcher Zustand liegt jedoch während des Materialabtrags in der Schnittkerbe nicht vor. Die sich

spontan bildende Dampf- oder Plasma-Wolke beispielsweise verursacht kurzzeitig lokal einen sehr hohen Druckanstieg im System, welcher einen bedeutenden Zwang auf das System ausübt, dahingehend, dass er die Bildung von Produkten begünstigt, welche weniger Volumen beanspruchen. Auf diese Weise könnte sich trotz thermodynamisch ungünstiger Voraussetzungen das Stoffgleichgewicht zu Gunsten der Produktbildung verschieben, weil bei der Bildung von $SiCl_2$ oder $SiCl_4$ als Endprodukt eine Volumenkontraktion erfolgt, bei der im Falle von $SiCl_2$ aus zwei Mol Gasmolekülen der Ausgangsstoffe ein Mol Gasmoleküle des Produktes gebildet werden, entsprechend der Reaktion:



Darüber hinaus befinden sich sämtliche Reaktionspartner in einer ständigen Bewegung, hervorgerufen durch den vom Flüssigkeitsstrahl verursachten Medienstrom, welche ebenfalls eine Gleichgewichtseinstellung schwierig macht. Diese Faktoren könnten möglicherweise thermodynamischen Voraussetzungen am Abtragsherd eine nur untergeordnete Rolle einräumen. Als gesicherte Annahme kann diese These jedoch nicht gelten.

Modell 3: Fließdynamische Effekte als Auslöser für eine Erhöhung der Abtragseffizienz und der Grabentiefe

Ein zentrales Problem bei der Deutung der Wirkung des Chlors auf den Abtragsprozess ist die sehr geringe Stoffmenge des Ätzmittels im System, welche die Annahme einer quantitativen Umsetzung des Chlors mit dem Großteil des thermisch abgetragenen Siliziums zu monomeren Chlorsilanen, $SiCl_2$ oder $SiCl_4$, die etwa für einen deutlich verbesserten Abtransport der Produkte verantwortlich gemacht werden könnte, rein rechnerisch unmöglich macht.

Ein weiterer Aspekt, der kontraproduktiv bei der bisherigen Theoriebildung wirkt, ist die Thermodynamik der Reaktion zwischen Silizium und Chlor, welche eine quantitative Umsetzung gasförmigen Siliziums mit Chlorgas bei Temperaturen weit oberhalb des Siedepunktes des Halbleiters unwahrscheinlich erscheinen lässt, angesichts der Tatsache, dass die Bildung der Produkte selbst stark exotherm verläuft.

Da jedoch im gepulsten Betrieb die viel besseren Abtragsraten erzielt werden, wo doch gerade bei Verwendung dieses Laser-Modus der Großteil des thermisch abgetragenen Siliziums verdampft wird, muss es einen Effekt geben, bei dem diese Problematik scheinbar keine Ausschlag gebende Rolle spielt.

Diese Umgehung könnte in einer Reaktion des Chlors mit zum Teil wieder erstarrtem Silizium liegen. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits ausführlich erläutert wurde, ist Chlor aufgrund der Größe seiner Atome nicht in der Lage, in tiefere Schichten des Siliziumkristalls einzudiffundieren [Bäu00]. Die Reaktion des Chlors mit kristallinem Silizium bleibt daher auf die Grenzfläche des Siliziumsubstrats beschränkt, an der sich – je nach herrschenden Prozessbedingungen – eine mehr oder weniger dicht gepackte Monolage aus $Cl-Si$ -Bindungen ausbildet [Wij97], [Nak99].

Si-Cl-Bindungen sind bei niedrigen Temperaturen gegenüber Bindungen zwischen zwei Silizium-Atomen thermodynamisch begünstigt, wie aus den in **Tab. 2.4.3-12** aufgeführten Bindungsenergien beider Bindungstypen hervorgeht. Aus diesem Grund werden sie in Anwesenheit von Chlor bevorzugt gebildet. Dies bedeutet wiederum, dass die Präsenz des Halogens die schrittweise Ausbildung geschlossener Atomlagen des Siliziums bei dessen Kondensation behindert und somit auch die spätere Kristallisation des Halbleiters.

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]
<i>Si – Si</i>	326 ± 10
<i>Si – Cl</i>	456 ± 42

Die Wirkung des Chlors ist dabei jener eines Tensids in wässriger Lösung vergleichbar. Die zunächst sehr kleinen Tröpfchen kondensierten Siliziums und die sich bei weiterem Abkühlen daraus bildenden mikro- bis nanokristallinen Feststoffpartikel werden mit einer dichten Monolage an *Si-Cl*-Bindungen überzogen, ähnlich einem Tensid-Film auf organischen Fremdstoffpartikeln in wässriger Lösung. Auf diese Weise bleiben sie im Fluid der Schnittkerbe mobil und beteiligen sich nicht am Kristallwachstum an den Wänden und dem Boden der Schnittgrabens, das stattdessen die Neuknüpfung von *Si-Si*-Bindungen voraussetzt. Der elektrostatische Doppelschichtcharakter ihrer Oberflächen, wie er unter Verweis auf [Fla90], [Ogr88] und [Ogr90] in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, unterstützt ihre Mobilität zusätzlich, weil er zu gegenseitigen Abstoßeffekten zwischen den gleich geladenen, nach außen gerichteten Chloratomen führt (vgl.: **Abb. 2.4.3-31**).

Tab. 2.4.3-12: Bindungsenergien der *Si-Si*- sowie der *Si-Cl*-Bindung nach [Ker81]

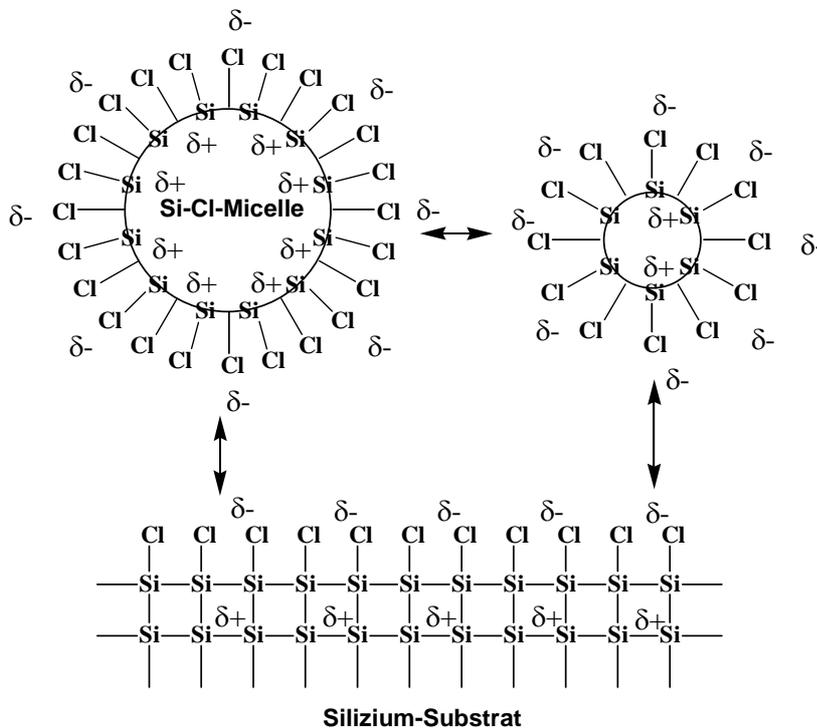


Abb.: 2.4.3-31: Schematische Darstellung der abstoßenden Effekte zwischen Substratoberfläche und *Si-Cl*-„Micellen“ bedingt durch gleichsinnige Ladung an der Phasengrenze. Die Doppelpfeile kennzeichnen eine elektrostatische Abstoßung der einzelnen Atomverbände. Einer besseren Übersicht wegen sind nicht alle Partialladungen an den betreffenden Atomen eingezeichnet. Die *Si-Cl*-Micellen können Größen bis zu einigen Mikrometern erreichen.

Makroskopisch hat der hier beschriebene Effekt eine starke Versprödung des thermisch abgetragenen Siliziums zur Folge, die zu einem sehr feinkörnigen Zerbröseln der erstarrenden Schmelze führt. Dadurch kann diese sehr leicht aus der Schnittkerbe gespült werden, wodurch auch die zunehmende Partikelfreiheit der Schnittgräben mit steigender Chlorkonzentration – trotz geringster Stoffmengen des Ätzmittels – erklärbar wäre.

Dieser Theorieansatz besitzt gegenüber den anderen weiter oben dargestellten Thesen einen entscheidenden Vorteil: Um den besagten Effekt hervorzurufen, sind vergleichsweise wenige Chloratome erforderlich, weil das Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis bei den kugelförmigen Schmelztröpfchen für den beschriebenen Vorgang außerordentlich günstig ist.

Im Vergleich zu den anderen Erklärungsansätzen findet hier eine Umdeutung der Korrelation zwischen Grabentiefe und U-Form-Bildung sowie der Entstehung dieser Grabenform statt. Die U-Form ist hier nicht mehr nur eine Voraussetzung für höhere Grabentiefen, sondern auch eine von deren Folgen. Sie wird nicht aktiv durch einen gegenüber dem Zentrum begünstigten Abtrag der Ränder des Grabenbodens hervorgerufen, sondern passiv durch eine Verhinderung der Abscheidung kondensierten oder geschmolzenen Materials besonders an den Flanken des Schnittgrabens, welche zu einer V-Form führt.

Diese Materialabscheidung ist an den Flanken ausgeprägter als im Zentrum der Kerbe, weil die Schmelze durch fließdynamische Effekte des Flüssigkeitsstrahls dorthin abgedrängt wird, wo sie erstarrt, was wiederum deswegen der Fall ist, weil im Zentrum des Flüssigkeitsstrahls dessen mechanischer Impuls am größten ausfällt.

Die hier beschriebene quasi-passive Bildung der U-Form erklärt auch, warum zu ihrer Entstehung nicht zwingend Chlor im Strahlmedium erforderlich ist, sondern höhere Laserlichtintensitäten ebenso wirksam sind: Auch sie zögern die Kristallisation kondensierten Siliziums hinaus und verlängern dadurch das Zeitfenster, innerhalb dessen das Material aus der Kerbe gespült werden kann.

2.4.4 Unerwünschte Effekte beim Tiefschneiden

Es gibt eine Reihe von Phänomenen, die während des Schneidens mit Hilfe des LMJ/ LCP-Systems auftreten und nicht in die gängigen Deutungsansätze passen. Derlei Effekte wirken sich in der Regel hinderlich auf den Abtragsmechanismus aus, indem sie beispielsweise zu einer Verbreiterung oder einer Deformation des Schnittgrabens führen. Im Folgenden sollen zwei Beispiele hierzu genannt werden. Sie sind in **Abbildung 2.4.4-1** dargestellt.

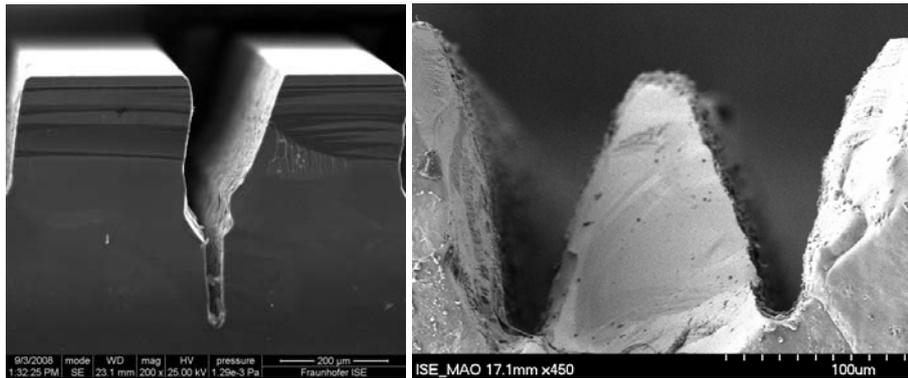


Abb. 2.4.4-1: Störende Nebeneffekte, die beim Schneiden mit Hilfe von LCP auftreten. a (Links): Deformation des Schnittgrabens beim Schneiden mit einem viskosen Strahlmedium; Prozessparameter: Laserlichtwellenlänge: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; Pulsfrequenz $\nu = 13 \text{ kHz}$; Laserleistung $P = 70 \text{ W}$; Fahrgeschwindigkeit des Substrats: $\nu = 50 \text{ mms}^{-1}$; Flüssigkeitsdruck $p = 100 \text{ bar}$; 200 Überfahrten; b (Rechts): Verdoppelung der Laserspuren beim Schneiden mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser. Prozessparameter: Laserlichtwellenlänge: $\lambda = 532 \text{ nm}$; Pulsfrequenz $\nu = 20 \text{ kHz}$; Laserleistung $P = 40 \text{ W}$; Fahrgeschwindigkeit des Substrats: $\nu = 200 \text{ mms}^{-1}$; Flüssigkeitsdruck $p = 134 \text{ bar}$; 10 Überfahrten.

Die bogenförmige Schnittverbreiterung in **Abb. 2.4.4-1a** wurde vermutlich hervorgerufen durch nichtlineare, fließdynamische Effekte, z. B. stationär auftretende unsymmetrische Wirbel des Flüssigkeitsstrahls in der Schnittkerbe.

Eine Erklärung für die Verdoppelung der Laserspuren in **Abb. 2.4.4-1b** könnte das Auftreten eines stabilen periodischen Zustands sein, bei dem vermutlich der Flüssigkeitsstrahl mit der Anregungsfrequenz des Laserstrahls schwingt und auf diese Weise eine Doppelspur verursacht.

2.4.5 Fazit des Kapitels „Wafering mit Hilfe des LCP-Verfahrens“

Es gibt eine Reihe von Faktoren, welche als potenzielle Maßnahmen zur Steigerung der Abtragseffizienz und der maximal erreichbaren Grabtiefe beim Schneiden mit LMJ/LCP in Frage kommen. Dazu zählen sowohl einige der im Rahmen der gegebenen technischen Möglichkeiten gewählten Anlageneinstellungen als auch verschiedene getestete physikalische und chemische Eigenschaften des Strahlmediums.

Es handelt sich dabei um Maßnahmen, die sowohl auf die thermischen als auch auf die mechanischen und die chemischen Abtragseigenschaften des Laser-/ Flüssigkeitsstrahls abzielen. Auch die Beschaffenheit des Siliziums, etwa sein Aggregatzustand im Moment des Auftreffens des Laser-/ Flüssigkeitsstrahls, scheint eine wichtige Rolle für den Abtragsprozess zu spielen.

Im Folgenden soll ein kurzer Abriss zu den wichtigsten Erkenntnissen bezüglich der Wirkung der verschiedenen Faktoren auf den Schneidprozess gegeben werden, die sich im Laufe dieses Kapitels herauskristallisiert haben. Begonnen wird dabei – wie bei den experimentellen Ausführungen – mit den Einflüssen der verschiedenen Anlageneinstellungen des Systems.

Jene Prozessgröße, welche mit geringsten Konsequenzen für die Funktionalität des Gesamtsystems über einen relativ weiten Wertebereich im praktischen Experiment variiert werden konnte, war der Vorschub des Substrathalters. Schnelle **Vorschübe** erhöhten zwar bei einmaligem Überfahren des Substrats die Abtragseffizienz, konnten bedauerlicherweise aber bei Tiefschnitten die maximal erreichbare Grabtiefe gegenüber langsamen Vorschüben nicht erhöhen. Aus diesem Grund ist eine Variation des Vorschubs als Maßnahme zur Unterstützung des LMJ/ LCP-Prozesses nicht geeignet.

Hingegen ist der positive Einfluss des **Flüssigkeitsdruckes** und der damit korrelierenden **Fließgeschwindigkeit** des Strahlmediums auf den Abtragsprozess erheblich: Hohe Drücke erhöhen – vermutlich durch ihren höheren mechanischen Impuls – die Abtragseffizienz im gepulsten Betrieb und zwar auch bei größeren Schnitttiefen mit einigen Zentimetern Länge. Im cw-Betrieb dominiert hingegen der Kühleffekt des Flüssigkeitsstrahls bei hohen **Fließgeschwindigkeiten** des Strahlmediums, der hier das Abtragspotenzial des LMJ/ LCP-Systems sogar reduziert.

Einen der stärksten positiven Effekte auf den Abtragsprozess verursacht eine Erhöhung der Intensitätsdichte durch **Reduktion des Düsendurchmessers** bei gleich bleibender Laserleistung. Dieser Effekt wird auch dann erreicht, wenn die Absorptionsverluste des Laserlichts im Flüssigkeitsstrahl verringert werden, indem **Wasser als Strahlmedium durch andere Flüssigkeiten** mit vorteilhafteren optischen Eigenschaften **ausgetauscht** wird. Eine Erhöhung der Intensitätsdichte um ca. 80 % brachte hier einen Anstieg in der Grabtiefe bei 80 Überfahrten um mehr als 100 %. Ein ähnlich starker Effekt wurde lediglich bei Verwendung konzentrierter Chlorklösung als Strahlmedium oder dem Wechsel der Laserlichtwellenlänge erreicht.

Bezüglich der Wahl des **Lasermodus** kann festgehalten werden, dass im cw-Betrieb keine Schnitte produziert werden konnten, deren Tiefen über einige hundert Mikrometer hinausreichten und dies, obwohl in weiteren Experimenten gezeigt wurde, dass **im gepulsten Betrieb** eine **längere Schmelzzeit** des Substrats – wie sie im cw-Betrieb in einem noch viel größeren Maße vorliegt – für den Abtragsprozess eigentlich förderlicher ist, als hohe Pulsspitzenleistungen, die zu einem vermehrten Verdampfen des Siliziums führen und für den

gepulsten Betrieb typisch sind. Diese Beobachtung spricht für die Komplexität des Abtragsmechanismus, der vermutlich nicht mit einigen wenigen vereinfachenden Annahmen gedeutet werden kann.

Ein sehr starker Anstieg bei der Abtragseffizienz wird auch bei gleich bleibender Laserleistung beim Wechsel der **Wellenlänge des Laserlichts** von 1064 nm nach 532 nm erreicht, die – wie dies in den Experimenten gezeigt wurde – weder auf die Energiedichteerhöhung des Laserlichts auf der Substratoberfläche zurückgeführt werden kann, welche von einer geringeren Absorption dieser Wellenlänge durch das Strahlmedium herrühren könnte, noch von der Pulslänge, die im Fall des grünen Lasers sogar deutlich kürzer – das heißt: ungünstiger – ausfiel.

Bei den Strahlmediumseigenschaften erwiesen sich die fließdynamischen Eigenschaften **Dichte** und **Viskosität** als eher schlechte Faktoren zur gezielten Beeinflussung der Abtragseffizienz während die **Oberflächenspannung** in basischer Ätzlösung einen stark Grabenprofil formenden Effekt zeigte, von dem jedoch auf der Basis bisheriger Ergebnisse noch nicht klar ist, ob er in der Praxis tatsächlich für eine Verbesserung des Schneidverhaltens des Laser-/ Flüssigkeitsstrahls eingesetzt werden kann.

Höhere Viskositäten als jene des Wassers führten zu einer Verringerung der Schnittkerbe gegenüber den Wasserschnitten, allerdings ist der beobachtete Einfluss gemessen am Ausmaß der Erhöhung des Viskositätswertes eher gering. Die sich abzeichnende Tendenz spräche allerdings dafür, Lösungen mit niedrigerer Viskosität als jene des Wassers zu verwenden, was jedoch angesichts der Korrelation zwischen Siedepunkt und Viskosität eines Stoffes schwierig ist. Beide Größen entwickeln sich bei den getesteten Lösemittelklassen synchron – **niedrige Siedepunkte**, wie etwa jener von FC-3284, der nur bei ca. 50 °C liegt, erwiesen sich jedoch als schwerwiegender **Nachteil für die Strahlstabilität**.

Der positive Einfluss einer **hohen Dichte** der Strahlflüssigkeit auf den Abtragsprozess ist indes keineswegs als gesichert anzusehen. Zwar wird mit höherer Dichte eine Zunahme der Grabentiefe festgestellt, welche jedoch aufgrund der Geringfügigkeit ihres Ausmaßes keinen eindeutigen Schluss bzgl. der positiven Wirkung dieser Maßnahme auf die Schnitttiefe zulässt. Sollte ein solcher Effekt dennoch existieren, so ist er so gering, dass er für eine merkliche Förderung der Schnittgeschwindigkeit und der Abtragseffizienz in der Praxis nicht ausreicht, weil bei der Dichte der potenziellen Flüssigkeiten – anders als bei deren Viskosität – nur geringfügige Spielräume bestehen, die in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten bereits stark ausgereizt wurden.

Der die **Oberflächenspannung** des Systems reduzierende Zusatz eines **Tensids** führte in basischer wässriger Lösung zu partikelärmeren und tieferen Schnittgräben im Vergleich zu reiner *KOH*-Lösung, dem Referenzsystem ohne Tensid-Zusatz. Allerdings zeichnete sich dabei aber auch eine Vervollkommnung des V-Profiles des Schnittgrabens ab, welche möglicherweise auf eine baldige Absättigung der Grabentiefe hindeutet, die in anderen Experimenten stets bei der Beobachtung einer solchen Grabenform auftrat.

Die **chemische Beschaffenheit des Lösemittels** ist ein Ausschlusskriterium für den Einsatz einer Flüssigkeit als Strahlmedium. Der Kreis der hierfür in Frage kommenden Substanzen jenseits wässriger Systeme ist sehr exklusiv: Die Anwesenheit von *C-H*- und *C-Cl*-Bindungen in den Molekülen des Lösemittels war vermutlich der Grund für deren Zersetzung bei Einwirkung von Laserlicht hoher Intensität, wie es jedoch für das Schneiden tiefer Gräben erforderlich ist. Damit schränkte sich der Kreis möglicher Optionen bei der Strahlmedienwahl auf die Gruppe der perfluorierten Substanzen ein, die über besagte Bindungstypen nicht verfügen.

Mit Vertretern dieser Stoffklasse konnte in ersten Experimenten gezeigt werden, dass sie keine nennenswerte Reaktion mit geschmolzenem Silizium eingehen, die zur Deponierung von Zersetzungsprodukten in der Schnittkerbe und zum allmählichen Verbrauch des sehr kostspieligen Lösemittels führen würden. Durch die Vermeidung dieses unerwünschten Vorgangs ist überhaupt erst eine spätere kommerzielle Anwendung dieser Stoffe als Schneidstrahlmedien beim LCP-Prozess denkbar.

Unter den getesteten **Ätzmedien** erwiesen sich **KOH-Lösungen** als wenig förderliche Systeme zur Verbesserung der Schneideigenschaften des LCP-Systems. Ihr Einsatz führte zu keinen signifikanten Fortschritten beim Erzielen tiefer Schnittgräben und hoher Abtragseffizienzen.

In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, dass Zusätze des basischen Ätzmittels im Flüssigkeitsstrahl unter den gegebenen Bedingungen zu keiner tiefgreifenden Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Produktpalette führten. Sie wirkten scheinbar weder unterstützend noch hemmend auf die Hauptreaktion – den Oxidationsprozess des Silizium durch das Lösemittel Wasser. Diese Annahme wurde aus einem praktisch gleich bleibenden Sauerstoffgehalt in den Partikeln der Schnittgräben bei An- und Abwesenheit des Ätzmittels **KOH** abgeleitet.

Ein vollkommen konträres Verhalten zu jenem der **KOH** wurde bei den auf **Chlor als Ätzmedium** basierenden Systemen beobachtet: Zusätze des Halogens führten bereits in sehr geringen Konzentrationen im Flüssigkeitsstrahl zu einem Anstieg der Abtragseffizienz relativ zum reinen Lösemittel ebenso wie zu einer deutlich sichtbaren Veränderung der Grabenform weg von einem V-Profil und hin zu einem perfekten U-Profil.

In verdünnten Lösungen vermag Chlor jedoch die sich abzeichnende Sättigungstiefe bei den Schnittgräben nur geringfügig hinauszuzögern aber nicht zu unterbinden. Mit konzentrierten Chlorklösungen könnte dieses Ergebnis anders ausfallen. Ihr Einsatz in Einzelschnitten führte zu einer Vervierfachung der Grabentiefe relativ zu den Schnitten mit reinem Lösemittel und stellt somit den stärksten beobachteten Effekt dar, welcher bei allen im Rahmen dieser Arbeit getesteten Parametertests beobachtet werden konnte. Damit übertrifft er im Ausmaß auch jene Fortschritte, die mit anderen, auch bei Tiefschnitten bereits als sehr effektiv nachgewiesenen Maßnahmen, erzielt werden konnten, etwa dem Wechsel der Wellenlänge von 1064 nm nach 532 nm oder der Erhöhung der Intensitätsdichte der Laserstrahlung auf der Substratoberfläche. Umfassendere Tests, welche diesen positiven Einfluss konzentrierter Chlorsysteme auf den Abtragsprozess, vor allem beim Schneiden tiefer Gräben, belegen könnten, stehen noch aus.

Selbst die in konzentrierter Chlorklösung vorhandene Stoffmenge des Halogens ist immer noch so gering, dass eine quantitative Umsetzung des durch den Laserstrahl thermisch abgetragenen Siliziums mit dem im Flüssigkeitsstrahl zur Verfügung gestellten Chlor als Erklärung für die beobachteten Phänomene kaum tauglich erscheint. Aus diesem Grund wurden Deutungsansätze präsentiert, welche dieses Problem umgehen, und die fördernde Wirkung des Chlors auf den Abtragsprozess eher als eine Folge vorwiegend physikalischer Effekte sehen, für deren Auftreten schon sehr geringe Stoffmengen des Halogens ausreichen könnten.

2.5 Ein Vergleich der Qualität gelaserter Substrate mit drahtgesägten Oberflächen

Die Topographie der Oberfläche eines Wafers bestimmt wesentlich, welcher Materialabtrag erforderlich ist, damit der größte Teil der beim Wafering-Prozess eingebrachten Schädigung in das Substrat während der auf das Wafering folgenden Ätzschritte beseitigt wird. Besonders kritisch sind dabei kristalline Schädigungen im Wafer, die unterhalb der Oberfläche liegen und zu denen das Ätzmittel keinen direkten Zugang besitzt, etwa durch Risse, die von der Oberfläche bis zur Schädigung reichen. Besonders raue Oberflächen, die jedoch nur über eine geringe Tiefenschädigung verfügen, sind hingegen weniger problematisch für die Weiterverarbeitung des Wafers, weil die rauen Areale aufgrund ihrer – relativ zu ebenen Bereichen – vergrößerten Oberfläche während des Ätzangriffs schnell eingeebnet werden. Im Folgenden wurden die Oberflächenrauigkeiten und Schädigungstiefen drahtgesägter und mit zwei verschiedenen Lasersystemen geschnittener Wafer bestimmt und miteinander verglichen. Die dabei erhaltenen Informationen zur Substratbeschaffenheit dienen als Grundlage bei der Planung und der Interpretation der nasschemischen Experimente in Abschnitt 3 dieser Arbeit.

2.5.1 Bestimmung der Oberflächenrauigkeit prozessierter Wafer

Die Bestimmung der Rauigkeit R_a der Wafer-Oberfläche erfolgte mit Hilfe eines Oberflächen-Profilometers, Typ MicroProf[®] der Firma Fries Research & Technology GmbH. Das Gerät greift bei der Messung des Abstands zwischen Objektiv und Probe auf das Phänomen der chromatischen Aberration zurück, der gezielten Aufspaltung weißen Lichtes in seine unterschiedlichen Wellenlängen mittels einer dazu geeigneten Optik (vgl.: **Abb. 2.5.1-1**).

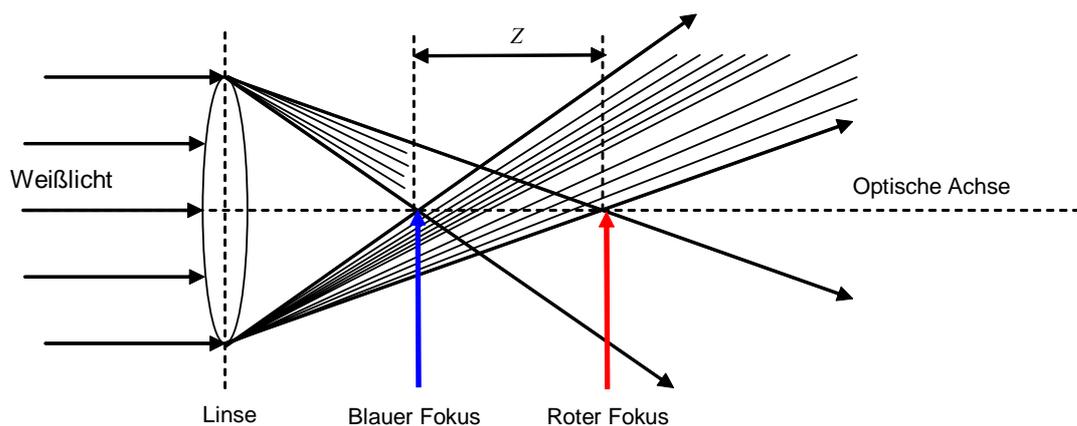


Abb. 2.5.1-1: Prinzip der chromatischen Aberration. Am Fokuspunkt des blauen Lichtes wird das rote Licht gestreut, während am Fokuspunkt des roten Lichtes die blaue Komponente defokussiert ist. Am Ausmaß der Defokussierung der einzelnen Lichtkomponenten kann der Abstand zwischen Linse und Probenoberfläche bestimmt werden. „Z“ markiert den Messbereich des Systems. Dieser liegt zwischen den Fokuspunkten der längsten und der kürzesten Wellenlänge des eingesetzten Lichtes.

Aus dem Ausmaß der Aufspaltung und der damit hervorgerufenen Streuung der einzelnen Komponenten des weißen Lichts wird eine räumliche Information gewonnen.

Die wesentlichen Komponenten des Systems sind ein x-y-Tisch, auf dem die zu analysierende Probe während der Messung schwingungsfest positioniert werden kann, eine Halogenlampe der Strahlleistung $P = 20 \text{ W}$ als weiße Lichtquelle mit einer passiven Fokussieroptik sowie ein Miniaturspektrometer als optischer Sensor (Typ: CHR 150). Das vertikale Auflösungsvermögen des optischen Sensors beträgt 10 nm , sein laterales wird hingegen durch die Größe des Lichtfleckes auf der Probe bestimmt, dessen Durchmesser zwischen 1 und 2 Mikrometern beträgt.

Bei der Messung wird ein weißer Lichtstrahl auf einen Fixpunkt der Substratoberfläche ausgerichtet. Die passive Optik fächert dabei das Licht aufgrund ihrer starken chromatischen Aberration vertikal in Fokuspunkte verschiedener Farbe und somit Höhe auf. Der optische Sensor detektiert die Farbe des an der Oberfläche reflektierten Lichtes und ermittelt anhand einer Kalibrierungstabelle die Lage des Fokuspunktes und somit die Position der Probenoberfläche (vgl.: **Abb. 2.5.1-2**). Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Unabhängigkeit der Messung von Intensitätsschwankungen des Lichts, weil lediglich die Wellenlänge des reflektierten Lichts erfasst wird.

Die Auswertung der Messdaten erfolgt anhand der Software FRT Mark III[®] Version 3.6. Sie ermöglicht wahlweise eine zwei- oder dreidimensionale Ausgabe des Oberflächenprofils.

Die Oberflächenrauigkeit R_a ist definiert als der mittlere Abstand eines beliebigen Punktes der Substratoberfläche zur gemittelten Oberfläche der zu vermessenden Probe (vgl.: **Abb. 2.5.1-2**):

$$\text{GL 2.5.1-1: } R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |r_n|$$

N ist dabei die Anzahl der Messungen und r der einzelne Abstand des Sensors zur ermittelten mittleren Oberflächenhöhe.

Abb. 2.5.1-2 zeigt schematisch die Lage der mittleren Oberflächenhöhe X relativ zu den Unebenheiten der Substratoberfläche.

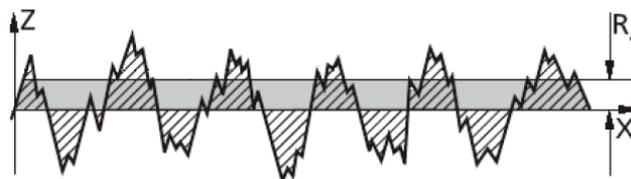


Abb. 2.5.1-2: Schematische Darstellung der Oberflächenrauigkeit R_a und der mittleren Oberflächenhöhe X an einer unebenen Substratoberfläche [Schu97] nach: Norm EN ISO 4287:1997, Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren (1997).

Die Oberflächenrauigkeit dreier verschiedener Wafer-Oberflächen wurde mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahrens bestimmt. Als Substrate dienten ein Wafer, der nach dem klassischen Schneidverfahren mit Hilfe der Multidrahtsäge hergestellt wurde, einer, der anhand eines IR-Lasers geschnitten wurde und einer, bei dessen Fertigung ein grüner, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser als thermisches Abtragsinstrument diente.

Dabei sollte zum einen überprüft werden, inwieweit Laserschneidverfahren in der Lage sind, Oberflächenrauigkeiten gegenüber dem klassischen Wafering-Prozess zu minimieren, zum anderen interessiert aber auch die Frage, welchen Einfluss verschiedene Lasersysteme bei rein thermischem Abtrag auf das Oberflächenprofil der damit gefertigten Substrate haben können.

Die zweidimensionalen Oberflächenprofile der drei besagten Substrate sind in der Graphik der **Abb. 2.5.1-3** dargestellt. Die Abrasterung der Oberflächen erfolgte in einer Linie, die senkrecht zur Vorschubrichtung des Schnittdrahtes bzw. des Laserstrahls während des Schneidprozesses steht.

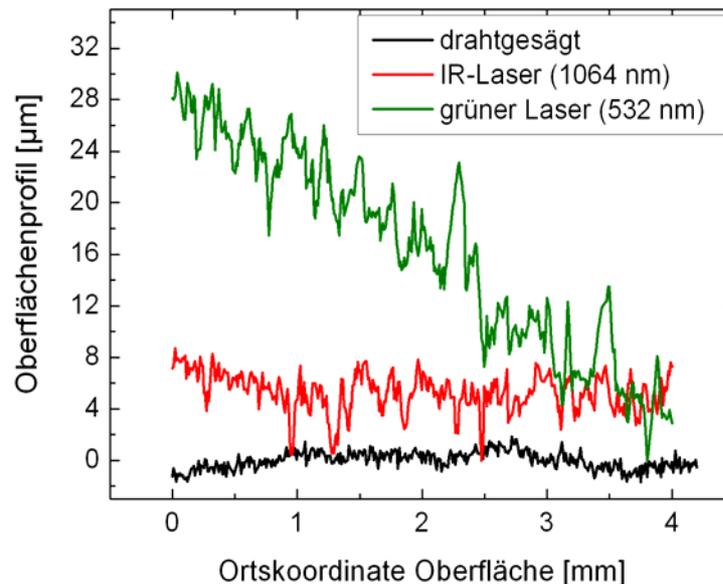


Abb. 2.5.1-3: Oberflächenprofile von Substraten, die mit Hilfe der Multidrahtsäge und zwei verschiedenen Lasersystemen geschnitten wurden.

Prozessparameter beim IR-Laser: Laserparameter: $\lambda = 1064 \text{ nm}$; $\nu = 13 \text{ kHz}$; $P = 69 \text{ W}$ (Laser-Ausgangsleistung); Strahlparameter: $50 \mu\text{m}$ -Düse; $p = 400 \text{ bar}$; x-y-Tisch: $v = 50 \text{ mm s}^{-1}$.

Prozessparameter beim grünen Laser: Laserparameter: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\nu = 10 \text{ kHz}$; $P = 120 \text{ W}$ (Laser-Ausgangsleistung); Strahlparameter: $80 \mu\text{m}$ -Düse; $p = 400 \text{ bar}$; x-y-Tisch: $v = 200 \text{ mm s}^{-1}$.

Die jeweiligen Werte für die Oberflächenrauigkeit R_a sind in **Tab. 2.5.2-1** zusammengestellt. Deutlich zu erkennen ist hier die Tatsache, dass beide Lasersysteme bei rein thermischem Abtrag wesentlich unebenere Oberflächen hinterlassen, als das vermeintlich nachteilige MWSS-Verfahren, bei dem der Materialabtrag durch mechanisches Abschleifen der Oberfläche erzeugt wird. Diese Erkenntnis stellt zunächst einmal ein im Vorfeld so nicht erwartetes Ergebnis dar.

Auch zwischen beiden Lasersystemen gibt es scheinbar signifikante Unterschiede in der Oberflächenwirkung: Die mit dem IR-Laser gefertigten Substrate sind wesentlich glatter. Ob der Grund hierfür beim geringeren Leistungseintrag beim IR-Lasersystem in das Material liegt oder der höheren Eindringtiefe der IR-Strahlung im Vergleich zum grünen Laserlicht kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Oberfläche	Rauigkeit R_a [µm]
Drahtgesägt	0,347
Gelasert, IR-Laser	0,862
Gelasert, grüner Laser	1,866

Tab. 2.5.2-1: Oberflächenrauigkeiten dreier, auf verschiedenem Wege geschnittener Substrate

Die Oberflächenrauigkeit sagt jedoch nichts über die in die Oberfläche eingebrachte Tiefenschädigung während des Schneidprozesses aus. Diese ist jedoch ebenfalls für die weitere Verarbeitung der Substrate nach dem Wafering-Prozess von erheblicher Relevanz, weil sie möglichst vollständig abgetragen werden muss. Aus diesem Grund soll auch sie für die besagten Substrate ermittelt werden.

2.5.2 Bestimmung der Schädigungstiefe prozessierter Wafer

Die Bestimmung der Schädigungstiefe an den prozessierten Wafers wurde extern am Fraunhofer IWS in Dresden mit einem dort entwickelten Verfahren namens LAwave® durchgeführt. Diese Messmethode nutzt laser-akustische Wellen als Detektionsmedium für kristalline Schädigungen in Festkörpern.

Laser-akustische Wellen stellen elastische Schwingungen im Material dar, die sich entlang der Substratoberfläche vom Ort ihrer Entstehung kreisförmig fortpflanzen, wobei die Höhe ihrer Amplitude mit der Eindringtiefe in das Material exponentiell abnimmt.

Die Phasengeschwindigkeit c der Wellen ist abhängig von den elastischen Eigenschaften sowie der Dichte des Substrats – beides Größen, die sich für die meisten kristallinen Feststoffe mit hoher Präzision bestimmen lassen und im Falle des Siliziums bereits gut erforscht sind.

Kristalline Schädigungen stellen Brüche in der Kontinuität des Bindungsgitters dar, welche die Elastizität des Stoffes im geschädigten Bereich reduzieren. Diese Brüche in der Kontinuität sind Hindernisse für die Schallwellen bei deren Ausbreitung im Kristall. Sie bremsen die Phasengeschwindigkeit der Wellen ab, und zwar umso mehr, je höher die Konzentration der Defekte ist. Dieser Abbremsseffekt ist bei höheren Frequenzen stärker ausgeprägt als bei niedrigen. In geschädigten Bereichen wird die Phasengeschwindigkeit der Schallwellen somit frequenzabhängig, während dieses Phänomen in perfekt kristallinem Material nicht auftritt. Die Auftragung der Phasengeschwindigkeit gegen die Schallfrequenz ergibt hier eine Gerade mit der Steigung Null, während der Korrelationsgraph für geschädigtes Material eine negative Steigung besitzt (vgl.: **Abb. 2.5.2-1**).

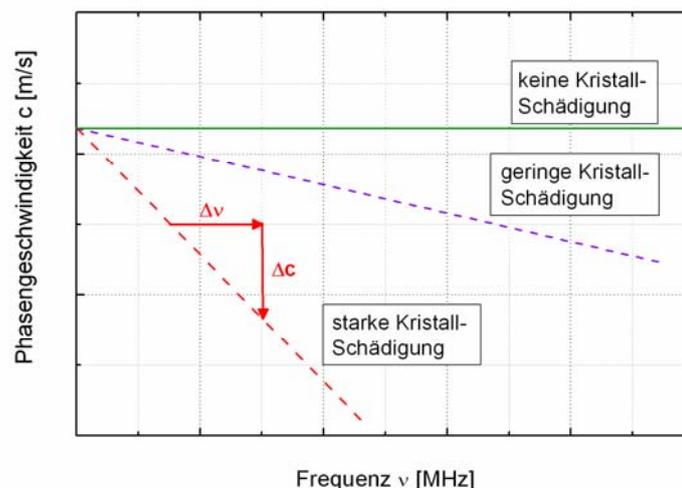


Abb. 2.5.2-1: Schematische Auftragung der Phasengeschwindigkeit der Schallwellen gegen die Wellenfrequenz bei drei Substraten mit unterschiedlichem Gehalt an Kristallschädigungen.

Bei der Messung befindet sich das zu analysierende Substrat auf einem x-y-Tisch, auf dem ebenfalls ein piezoelektrisches Element angebracht ist, das Kontakt zur Substratoberfläche hält. Das Substrat wird auf einer Stelle, deren Abstand vom Piezoelement bis auf einen Mikrometer genau bekannt ist, mit einem N_2 -Laser-Strahl der Wellenlänge $\lambda = 337 \text{ nm}$, der Pulsenergie $E = 0,4 \text{ mJ}$ und der Pulsdauer $\tau = 0,5 \text{ ns}$ beschossen.

Durch die zeitlich und räumlich begrenzte Expansion des Materials im Fokusbereich wird eine gewisse Bandbreite verschiedener akustischer Wellen im Material generiert, die vom piezoelektrischen Element detektiert und von einem daran angeschlossenen Oszilloskop aufgezeichnet werden. Diese Signale werden für zwei verschiedene Abstände zwischen Laserspot und Piezoelement erfasst (vgl.: **Abb. 2.5.2-2**).

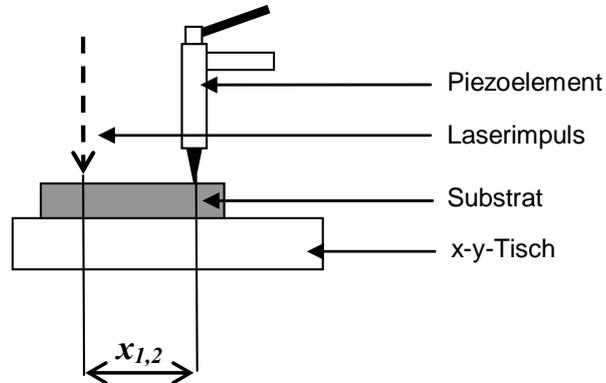


Abb. 2.5.2-2: Schematische Darstellung des Aufbaus bei LAwave-Verfahren [Schn01], [Schn02].

Durch Fourier-Transformation der laserakustischen Signale kann schließlich das Phasenspektrum ermittelt werden, das als Grundlage für die Berechnung der Phasengeschwindigkeit der Schallwellen dient. Der Steigung des Funktionsgraphen bei der Auftragung der Phasengeschwindigkeit gegen die Wellenfrequenz wie in **Abb. 2.5.2-3** dargestellt, wird mittels einer Eichkurve schließlich die entsprechende Schädigungstiefe zugeordnet.

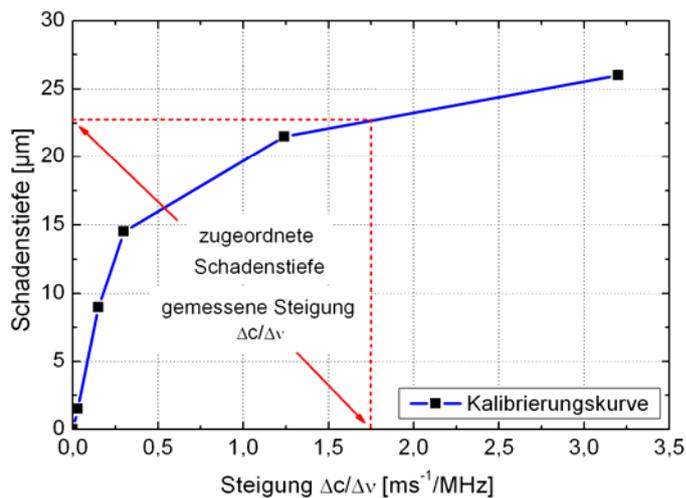


Abb. 2.5.2-3: Ermittlung der Schädigungstiefe durch Zuordnung des entsprechenden Wertes zur gemessenen Steigung $\Delta c/\Delta v$ mit Hilfe der Kalibrierungskurve.

Die im vorhergehenden Abschnitt auf ihre Oberflächenrauigkeit hin analysierten Substrate wurden hier auf ihre Tiefenschädigung hin untersucht. Dabei sollte überprüft werden, ob die Rauigkeit der Oberfläche auch mit der Tiefenschädigung der gesägten Oberflächen korreliert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tab. 2.5.2-2** dargestellt.

- 2.5 Ein Vergleich der Qualität gelasertes Substrate mit drahtgesägten Oberflächen
 2.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit gelasertes Wafer

Hier ergibt sich ein völlig anderes Bild als bei der Rauigkeitsuntersuchung: Beide mit Laser geschnittenen Substrate besitzen deutlich niedrigere Schädigungstiefen als die drahtgesägte Oberfläche, wobei auch hier die Probe, welche mit Hilfe des IR-Lasers gefertigt wurde, tendenziell besser abschneidet.

Die Schädigungstiefe liegt hier nur bei ca. einem Drittel jener von drahtgesägten Substraten und ist nur etwa halb so tief, wie bei der Oberfläche, die mit Hilfe des grünen Lasers gefertigt wurde. Zu berücksichtigen ist jedoch beim Vergleich der beiden Laserproben untereinander, dass beide Substrate unterschiedlich lange der Laserstrahlung ausgesetzt waren: Mit Hilfe des IR-Lasers konnte nur ein 1 cm breiter Streifen abgeschnitten werden, bevor die Tiefenzunahme des Schnittgrabens stagnierte, während mit Hilfe des grünen Lasers die doppelte Breite erzielt wurde. Im ersten Fall wurde das Siliziumsubstrat 145mal überstreift, im zweiten hingegen 450mal. Fraglich ist jedoch auch, ob dies überhaupt einen merklichen Einfluss auf die Schädigungstiefe ausgeübt hat, weil davon ausgegangen werden muss, dass keine nennenswerte Interaktion des Laser-/ Flüssigkeitsstrahls mit den Seitenwänden des Schnittgrabens mehr erfolgt sein kann, da sonst die Laminarität des Systems empfindlich gestört und damit auch der Tiefenabtrag unterbunden worden wäre.

Die Schädigungstiefe liegt hier nur bei ca. einem Drittel jener von drahtgesägten Substraten und ist nur etwa halb so tief, wie bei der Oberfläche, die mit Hilfe des grünen Lasers gefertigt wurde. Zu berücksichtigen ist jedoch beim Vergleich der beiden Laserproben untereinander, dass beide Substrate unterschiedlich lange der Laserstrahlung ausgesetzt waren: Mit Hilfe des IR-Lasers konnte nur ein 1 cm breiter Streifen abgeschnitten werden, bevor die Tiefenzunahme des Schnittgrabens stagnierte, während mit Hilfe des grünen Lasers die doppelte Breite erzielt wurde. Im ersten Fall wurde das Siliziumsubstrat 145mal überstreift, im zweiten hingegen 450mal. Fraglich ist jedoch auch, ob dies überhaupt einen merklichen Einfluss auf die Schädigungstiefe ausgeübt hat, weil davon ausgegangen werden muss, dass keine nennenswerte Interaktion des Laser-/ Flüssigkeitsstrahls mit den Seitenwänden des Schnittgrabens mehr erfolgt sein kann, da sonst die Laminarität des Systems empfindlich gestört und damit auch der Tiefenabtrag unterbunden worden wäre.

Oberfläche	Schädigungstiefe [μm]	Quelle
Drahtgesägt	18	[Kra06]
Gelasert, IR-Laser	6,36	[diese Arbeit]
Gelasert, grüner Laser	11 ± 1	[Hop09]

Tab. 2.5.2-2: Schädigungstiefe dreier, auf verschiedenem Wege geschnittener Substrate

2.5.3 Fazit zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit gelasertes Wafer

Aus den hier dargestellten Ergebnissen zur Beschaffenheit von Substratoberflächen, die mit Hilfe von LMJ prozessiert wurden, lassen sich zwei wichtige Aspekte ableiten, welche die weitere Verarbeitung der Wafer zu Solarzellen prägen könnten:

1. Mit LMJ prozessierte Substrate verfügen über eine bis zu 50 % geringere Schädigungstiefe gegenüber drahtgesägten. Dies hat zur Folge, dass bei gleicher Abtragsrate des Ätzsystems die Prozesszeit um bis zu 50 % reduziert werden kann, um diesen geschädigten Bereich abzutragen.
2. Mit LMJ gefertigte Oberflächen verfügen über eine höhere Oberflächenrauigkeit als drahtgesägte Substrate. Diese Rauigkeit könnte die Topographie der späteren Solarzellenoberfläche negativ beeinflussen und muss während der Schadensätze und der anschließenden Texturierung der Wafer eingeebnet werden. Die höhere Oberflächenrauigkeit der gelaserten Proben ist jedoch gegenüber dem Ausmaß bei der Schädigungstiefe der drahtgesägten Substrate eher gering.

Als noch nicht gesichert kann die Annahme gelten, wonach mit IR-Lasern bei etwa gleicher Leistung eine geringere kristalline Schädigung im Substrat erzeugt wird als mit Lasern kürzerer Wellenlänge, z. B: mit $\lambda = 532 \text{ nm}$. Diese Aussage bedarf noch einer weiteren Überprüfung.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

Ziel der Aktivitäten bezüglich des Themenkomplexes „nasschemische Prozessierung der Solarzelle“ ist die Suche nach einem Verfahren, das sich eines neuen Texturmittels bedient, welches zum einen die Nachteile bisheriger Textur-Additive, vorrangig jene des 2-Propanols, nicht besitzt und gleichzeitig eine Straffung der nasschemischen Sequenz zwischen dem Wafering-Schritt und der Emitterdiffusion ermöglicht.

Die Entwicklung eines solchen Prozesses erfolgt in drei Schritten: Zunächst wird eine Breitenstudie mit potenziellen Texturmitteln durchgeführt, bei der die aussichtsreichsten Substanzen ermittelt werden, die möglicherweise als Ersatzstoffe für 2-Propanol in Frage kommen. Bei der Zusammenstellung des Substanzpools für diese Studie wird jenen Stoffen ein Vorrang eingeräumt, bei denen ein Reinigungseffekt des Additivs parallel zur Texturwirkung zu erwarten ist. Dies ist dann gegeben, wenn es sich bei der Substanz um einen bekannten und erprobten Komplexbildner oder ein Reinigungstensid handelt. Auf diese Weise soll die Möglichkeit eröffnet werden, parallel zur Textur der Wafer-Oberfläche auch eine zumindest teilweise Reinigung derselben vorzunehmen und die Gesamtzahl der nasschemischen Schritte dadurch zu straffen.

Die Validierung des Texturverhaltens der neuen Additive erfolgt mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der prozessierten Oberflächen ebenso wie anhand der Bestimmung der gewichteten Reflexion der Substrate.

Im zweiten Schritt wird mit den Erfolg versprechenden Substanzen aus der Breitenstudie eine Parametervariation durchgeführt, im Zuge derer die Additive auf ihr Texturverhalten bei variablen Prozessbedingungen getestet werden.

Die Anpassung des Reinigungsprozesses an das neue Texturmittel erfolgt dann im nächsten Schritt, wobei hier sowohl klassische Reinigungssequenzen, wie etwa die RCA- und die HNF-Reinigung, als auch neue Badkompositionen getestet werden, die an aus der Literatur bekannte neuere Konzepte angelehnt sind. Die Validierung der getesteten nasschemischen Sequenzen erfolgt indirekt durch die Messung der Ladungsträgerlebensdauer der prozessierten Wafer, die auch eine Funktion des Kontaminationsgrads des Siliziums ist.

Neben den optischen und elektrischen Eigenschaften der Wafer spielt deren mechanische Belastbarkeit beim Handling ebenfalls eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund schließt der praktische Teil dieses Kapitels mit einer Studie zur mechanischen Stabilität der mit den neuen Texturmitteln prozessierten Wafer ab.

Den theoretischen Schwerpunkt dieses Kapitels bildet die mechanistische Deutung des Ätzverhaltens der basischen Bäder mit den verschiedenen Texturzusätzen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen
-

3.1 Verunreinigungen des Siliziumsubstrats sowie deren Entfernung

3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen-Wafern

3.1.1.1 Arten von Oberflächenkontaminationen auf Halbleitersubstraten

Der Kontaminationsgrad des Wafers stellt einen entscheidenden Faktor für die spätere Solarzellenqualität dar. Verunreinigungen können bei praktisch jedem Prozessschritt der Solarzellenherstellung auf der Wafer-Oberfläche deponiert werden, von wo aus sie den gesamten Wafer kontaminieren, indem sie in diesen, vor allem während der Hochtemperaturschritte wie etwa der Emitterdiffusion oder der Oberflächenpassivierung, eindiffundieren. Aus diesem Grund müssen die schädlichsten Kontaminationen so weit wie möglich aus dem System entfernt worden sein, bevor die Solarzelle diese Prozessschritte durchläuft.

Fremdstoffe können entweder **organischen** oder **anorganischen** Ursprungs sein, **ionisch** oder **molekular** vorliegen und entweder in Form von **Partikeln** oder mehr oder weniger geschlossenen **Filmen** auf der Wafer-Oberfläche auftreten. Ausführliche Darstellungen der Kontaminationsproblematik in der Halbleitertechnologie sind in der Literatur vielfach vorhanden, daher wird hier nur exemplarisch auf ein repräsentatives Standard-Werk von W. Kern verwiesen, das sich mit diesem Thema umfassend auseinandersetzt [vgl.: Bur93]. Im Folgenden wird hier nur eine straffe Übersicht zu den wichtigsten Kontaminationsquellen und ihren Einflüssen auf die Wafer-Qualität gegeben.

Die erste Kategorisierung, welche bei der Betrachtung der Kontaminationen in der Regel vorgenommen wird, ist die Einteilung in organische und anorganische Verunreinigungen.

Zu den **organischen Kontaminationen** zählen beispielsweise Gleit- und Schmiermittel, Kühlmittel, Schneidöle, dem menschlichen Kontakt entstammende Fettsäuren, Schwebepartikel aus der Luft, Lösemittel aus Reinigungsprozessen, Korrosionsinhibitoren, Weichmacher aus Wafer-Verpackungen etc. Sie sammeln sich vorwiegend nach der Entfernung organischer Lösemittel auf der Wafer-Oberfläche, können jedoch auch von wässrigen Lösungen verschleppt werden.

Die kritischsten **anorganischen Verunreinigungen** sind Metalle. Sie können sowohl ionisch, etwa als Kationen in Salzen, wie elementar auf dem Substrat auftreten, wobei sie im zweiten Fall schwieriger zu entfernen sind, aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit in wässrigen Lösungen. Zu letzterer Kategorie zählen vor allem Edelmetalle. Sie bedürfen zunächst einer Überführung in eine wasserlösliche Form, in der Regel durch Oxidation, bevor sie effektiv von der Wafer-Oberfläche beseitigt werden können.

Entscheidend für die Frage nach dem geeigneten Mittel zur Entfernung der Kontamination ist die Art der Adsorption des Fremdstoffes auf dem Substrat. Bei der so genannten **Chemisorption** kommt es zur Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen der Substratoberfläche und dem Verunreinigungsstoff, wobei die Bindung entweder ionischer oder kovalenter Natur ist. Die Beseitigung einer chemisorbierten Spezies bedarf einer chemischen Reaktion, welche einen Bruch der chemischen Bindung zum Substrat hervorruft. Anders verhält es sich bei der so genannten **Physisorption**, bei der die adsorbierten Spezies lediglich durch zwischenmolekulare Kräfte an das Substrat gebunden sind und durch rein physikalische

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen

Prozesse, etwa Lösungsvorgänge in geeigneten Medien effektiv beseitigt werden können. Eine grobe Übersicht zu den wichtigsten Arten von Verunreinigungen, der Form ihrer Bindung zur Substratoberfläche sowie den erforderlichen Maßnahmen zu ihrer Entfernung findet man beispielsweise bei [Bur81] (vgl.: **Tab. 3.1.1-1**).

Art der Verunreinigung	Beispiel	Art der Bindung zum Substrat sowie Maßnahmen zur Entfernung
Organische Filme	Photoresist, organische Lösemittel, synthetische Wachse Fettsäuren von menschl. Kontakt herrührend	Generell schwache elektrostatische Anziehung an Oberfläche, bei polaren Molekülen kann Bindung jedoch ausgeprägter sein
Anorganische Ionen	Natrium, Kalium, Calcium	Chemische Desorptionstechniken sind erforderlich um diese Ionen zu entfernen
Anorganische Atome	Gold, Kupfer, Eisen*	Agensien sind notwendig, welche diese Teilchen oxidieren, lösen und in Lösung komplexieren

Tab. 3.1.1-1: Die wichtigsten Arten von Verunreinigungen auf Silizium-Wafern sowie Maßnahmen zu ihrer Entfernung [Burk81];

* z.B.: als Hydroxide

Eine wichtige Rolle bei der Adsorption von Fremdstoffen an der Substratoberfläche spielt auch die chemische Beschaffenheit des Substrats selbst. So kann eine Siliziumoberfläche beispielsweise wasserstoffterminiert, oxidiert oder mit einer Silanol-Schicht bedeckt vorliegen, wobei sie in den ersten beiden Fällen einen hydrophoben, in letztem hingegen einen hydrophilen Charakter besitzt (vgl.: **Abb. 3.1.1-1**) [Pud73]. Die Terminierung der Oberfläche entscheidet letztendlich, welche Spezies an Verunreinigungen sich bevorzugt am Substrat anlagern.

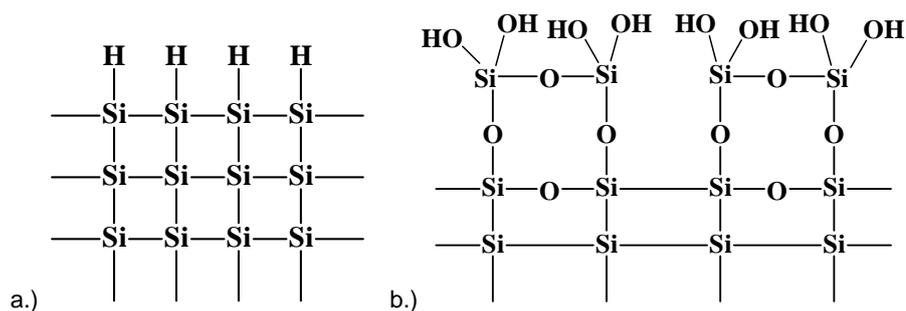


Abb. 3.1.1-1: Verschiedene Oberflächenterminierungen des Siliziums [Pudv73]: a.) hydrophobe, wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche; b.) Hydrophile, Silanol-Gruppen enthaltende Siliziumoberfläche.

So bevorzugen z.B. unpolare organische Lösemittel wasserstoffterminierte Substrate, während Metall-Ionen sich tendenziell besser an hydrophilen Oberflächen abscheiden.

Viele Metalle oder Halbleiter, darunter auch das Silizium, neigen darüber hinaus bei Exposition an Luft oder Feuchtigkeit zur Ausbildung einer, die Oberfläche vollständig bedeckenden, sehr dichten Oxidschicht, in der verschiedene Kontaminationen eingeschlossen und somit fest an

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen
-

das Substrat gebunden werden können. Sie zu beseitigen, bedarf einer vollständigen Entfernung des nativen Oxids.

Ebenfalls von erheblicher Bedeutung für Art und Umfang der Kontamination ist die Oberflächentextur, welche beispielsweise darüber entscheidet, wie nahe ein Partikel in direkten Kontakt mit der Silizium-Oberfläche treten kann, damit die kurzreichweitigen zwischenmolekularen Kräfte, die das Feststoffteilchen an das Substrat binden, zum Tragen kommen.

3.1.1.2 Die schädigende Wirkung von Verunreinigungen auf Solarzellen

Fremdstoffe auf der Substrat-Oberfläche können eine doppelte schädigende Wirkung auf die Solarzelle ausüben, indem sie einerseits den Herstellungsprozess der Zelle empfindlich stören, andererseits die Zelle irreversibel kontaminieren und dabei vor allem deren elektrische Eigenschaften massiv schädigen.

So behindern beispielsweise molekulare Filme auf der Substratoberfläche die gezielte Abscheidung bestimmter Schichten auf dem Wafer, etwa der Passivierungsschicht oder des Emitters. Auch eine Hinderung des homogenen Angriffs bestimmter Ätzmittel während nasschemischer Prozesse, etwa bei der Wafer-Texturierung kann durch sie hervorgerufen werden.

Molekülfilme können jedoch auch gleichzeitig als Quellen unerwünschter Zersetzungsprodukte fungieren, wie etwa von Kohlenstoff, der beispielsweise bei der unvollständigen Oxidation organischer Lösemittel in sauerstoffarmen Atmosphären auf dem Substrat gebildet wird. Von dort aus ist er in der Lage, zusammen mit anderen Verunreinigungen in das Innere des Wafers einzudiffundieren oder zusammen mit dem Silizium kristalline Mischphasen bestehend aus Siliziumcarbid unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung zu bilden.

Oberflächliche Kontaminationen können bis zu einem gewissen Umfang effektiv durch verschiedene Reinigungsmethoden der Oberfläche bekämpft werden. Dies gilt nicht mehr für all jene Fremdstoffe, welche bereits in den Wafer eingedrungen und den Reinigungsmedien nicht mehr unmittelbar zugänglich sind. Ihre Wirkung auf die Zellqualität kann je nach Art des Verunreinigungsstoffes verheerend sein.

Jede Verunreinigung im Siliziumkristall stellt einen **Bruch in der idealen Periodizität des Einkristalls** dar. Dieser Bruch äußert sich zum Einen in einer **Deformation des Kristallgitters** an der betroffenen Stelle (vgl.: **Abb. 3.1.1-2**), dem Auftreten von Kristalldefekten, zum anderen aber auch in einer Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Halbleiters im kontaminierten Bereich durch Schaffung elektronischer Störstellen. Es gibt eine Vielzahl möglicher Kristalldefekte in Silizium-Einkristallen, von denen sehr viele direkt oder indirekt durch Kontaminationen hervorgerufen werden. So führen interstitiell oder substitutionell im Silizium-Kristall-Gitter eingelagerte Fremdatome in der Regel zu einer lokalen Stauchung oder Streckung des Gitters, weil sie aufgrund ihrer Atomradien einen veränderten Platzbedarf besitzen, als die Silizium-Atome selbst. (vgl.: **Abb. 3.1.1-2**). Eine gute Übersicht zur Vielfalt der möglichen Defekte findet man beispielsweise bei [Rug91]. Ihren Ausführungen folgend, bilden Verunreinigungen im Silizium-Kristall bevorzugt **Punktdefekte**, **Liniendefekte** und **Präzipitate**.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen

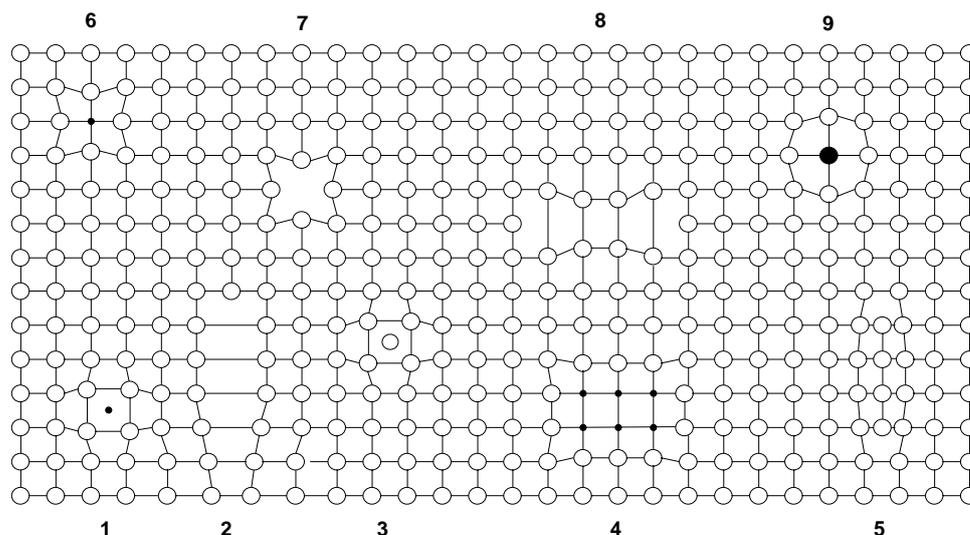


Abb. 3.1.1-2: Verschiedene Typen von Defekten verursacht durch Einlagerung von Fremdatomen in einem kristallinen Feststoff am Beispiel eines kubisch-primitiven Kristallgitters: (1) interstitielles Verunreinigungsatom; (2) Kantenversetzung („edge dislocation“); (3) Silizium-Atom auf interstitieller Position („self interstitial“); (4) zusammenhängende Präzipitate substitutioneller Verunreinigungsatome; (5) schmale Versetzungsschleife, verursacht durch Ansammlung interstitieller Silizium-Atome; (6) substitutionelles Verunreinigungsatom mit kleinerem Atom-Radius als Si; (7) Fehlstelle; (8) kleine Versetzungsschleife, verursacht durch Ansammlung von Fehlstellen; (9) substitutionelles Verunreinigungsatom mit einem größeren Radius als *Si*. [Zul89]

Bezüglich ihres Einflusses auf die elektrischen Eigenschaften des Siliziums kann zwischen drei verschiedenen Störstellen-Typen unterschieden werden, welche durch Fremdstoffe im Kristall hervorgerufen werden: **flache Störstellen**, **tiefe Störstellen** und **isoelektronische Störstellen**.

Flache Störstellen produzieren Energieniveaus, welche entweder knapp unterhalb des tiefsten Leitungsbandminimums oder direkt oberhalb des Valenzbandmaximums angesiedelt sind. Derlei Störstellen werden durch den Einbau von Dotieratomen in den Siliziumkristall hervorgebracht. Diese Atome verfügen über eine dem Silizium sehr ähnliche Valenzelektronenkonfiguration, was ihren substitutionellen Einbau im Kristall erleichtert. Atome mit einer gegenüber dem Silizium elektronenärmeren Valenzschale, wie etwa *B* oder *Al* fungieren dabei als Elektronenakzeptoren. Ihre in den Silizium-Kristall eingebrachten Löcher besetzen Energieniveaus knapp oberhalb des Valenzbands, während die von Donatoratomen wie etwa *P* oder *As* eingebrachten freien Elektronen Niveaus knapp unterhalb des Leitungsbands belegen (vgl.: **Abb. 3.1.1-3**).

Elemente, deren Valenzschale eine Struktur aufweist, die sich von jener des Siliziums erheblich unterscheidet, führen bei Einlagerung im Silizium-Kristall zur Schaffung von Energieniveaus nahe der Mitte der Bandlücke des Siliziums, so genannten „**tiefen Niveaus**“. Hierbei handelt es sich um Elemente aus den Nebengruppen des Periodensystems.

Isoelektronische Störstellen werden hingegen durch den Einbau von Elementen aus derselben Hauptgruppe des Siliziums, insbesondere *C* und *Ge* gebildet. Kohlenstoffatome auf Gitterplätzen sind im isolierten Zustand nicht elektrisch aktiv, führen jedoch aufgrund ihrer geringeren Größe im Vergleich zu den substituierten Silizium-Atomen zu lokalen Spannungen im Kristall (vgl.: **Abb. 3.1.1-2**) und bilden Komplexe mit anderen Verunreinigungsatomen, welche wiederum elektrisch sehr aktiv sein können. [Had90]

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen

Wie in Kapitel 1-2 bereits ausgeführt wurde, stellen Verunreinigungen und Störstellen im Kristall Rekombinationszentren für die Ladungsträger in der Zelle dar. Die Energieniveaus in der verbotenen Zone, die von ihnen produziert werden, wirken dabei wie Treppenstufen für Elektronen, die zwischen beiden Energiebändern wechseln. Je mehr Energieniveaus zwischen beiden Bändern anzutreffen sind und je näher diese am Fermi-Niveau des Siliziums, der energetischen Mitte der verbotenen Zone, liegen, desto wahrscheinlicher werden die Interbandelektronenübergänge und damit verbunden die Rekombinationsverluste.

Wie aus **Abb. 3.1.1-3** klar ersichtlich wird, stellen d-Metalle dabei wesentlich kritischere Verunreinigungen dar als die klassischen Dotierstoffe Bor, Aluminium, Phosphor und Arsen.

Als Kontaminationsquellen am meisten gefürchtet in der Halbleitertechnik sind die in Silizium **schnell diffundierenden** und in der Technik sehr häufigen **Metalle Cu, Ni, Co** und **Fe**. Sie besitzen bei hohen Temperaturen eine relativ hohe Löslichkeit mit einem maximalen Wert um 1250°C, die beim Abkühlen sehr stark abfällt. Ihre Diffusionsgeschwindigkeit hingegen sinkt mit fallenden Temperaturen nur langsam. Als Konsequenz daraus fallen sie relativ homogen aus, erreichen sogar bei Raumtemperatur weit voneinander entfernte, heterogene Abscheidkeime im Kristall und kontaminieren bei höheren Temperaturen bei Kontakt mit einem *Si*-Wafer diesen praktisch vollständig. [Zul89] Eine umfassende Aufstellung der Daten zur Diffusion und Löslichkeit der verschiedenen Metall-Verunreinigungen in Silizium findet man beispielsweise bei [Web83] und [Gra99].

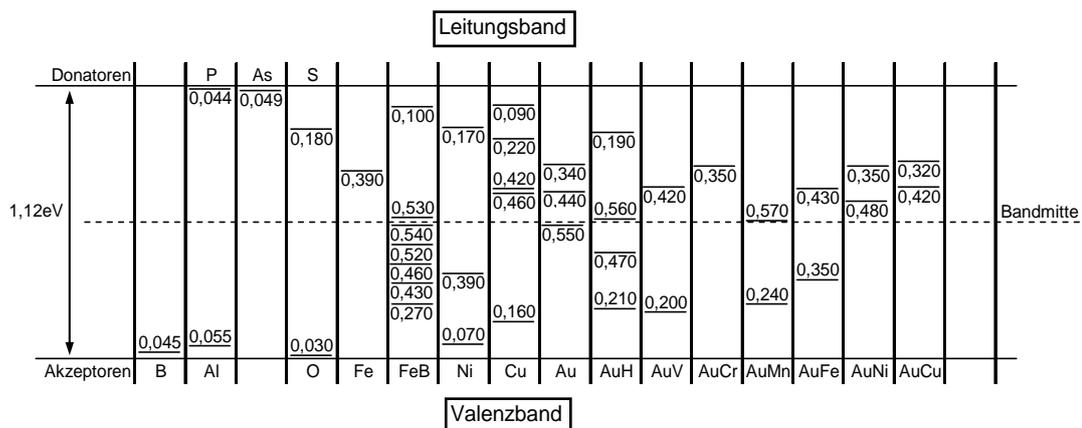


Abb. 3.1.1-3: Flache und tiefe Niveaus in der Bandlücke des Siliziums verursacht durch einige Verunreinigungsatome und durch Verunreinigungen gebildete, elektrisch aktive Komplexe [Ben91], [Rug91], [Pic04]

Das entscheidende Kriterium für die Schädlichkeit einer Kontaminationsquelle für die Solarzelle ist nicht allein die Konzentration des gelösten Fremdstoffes, sondern auch sein **Einfangsquerschnitt für Minoritätsladungsträger**, für Löcher in n-Typ-Silizium und für freie Elektronen in p-Typ-Silizium. Der Einfangsquerschnitt kann bei verschiedenen Metallen um mehrere Größenordnungen variieren. Als Konsequenz daraus ist die Ladungsträgerlebensdauer schon durch eine relativ geringe Konzentration einer Verunreinigung stark reduzierbar, wenn diese über einen großen Einfangsquerschnitt verfügt.

Bei ein und derselben Verunreinigung kann der Einfangsquerschnitt für Elektronen und Löcher in p- und n-Typ-Silizium ebenfalls um mehrere Größenordnungen variieren. Aus diesem Grund

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen

fällt die tolerierbare Verunreinigungskonzentration in verschiedenem Silizium-Material bei ein und derselben Verunreinigung zum Teil sehr unterschiedlich aus [Gra99].

Wird die Löslichkeit eines Metalls in Silizium überschritten, kommt es zur Ausbildung von Präzipitaten. **Fremdstoff-Präzipitate** in Silizium sind in ihrer schädigenden Wirkung gelösten Verunreinigungen sehr ähnlich. Die schwerwiegendste von Präzipitaten hervorgerufene Beeinträchtigung der Halbleiterqualität ist auch hier die Reduktion der Lebensdauer der Ladungsträger im Silizium, bedingt durch eine Verkürzung ihrer Diffusionslänge. Diese hat ihren Grund in der Rekombination der Überschussladungen an den Phasengrenzflächen der Präzipitate im Volumen des Siliziums. Die Diffusionslänge der Ladungsträger ist eine Funktion der Dichte der auftretenden Präzipitate und nicht von deren Konzentration, was wiederum bedeutet, dass wenige Präzipitate mit großem Volumen eine viel geringere Schädlichkeit für die Ladungsträger besitzen, als sehr viele kleine, weil diese gemessen an ihrer Stoffmenge eine viel größere Oberfläche als Rekombinationszentren zur Verfügung stellen. Dichte und Größe der Präzipitate werden wiederum durch die Abkühlrate des Wafers beim letzten Hochtemperaturschritt bestimmt, dem der Wafer unterzogen wird.

Die Beeinträchtigung der Volumeneigenschaften des Wafers durch Präzipitate stellt für die Chip-Technologie, wo nur ein geringes Volumen des Wafers an der Oberfläche genutzt wird, ein geringeres Problem dar, als für optoelektronische Elemente, etwa Solarzellen, bei denen die Qualität des Bauelements wesentlich durch die Reinheit des Wafer-Volumens bestimmt wird. Aus diesem Grund ist die Bildung von Metall-Präzipitaten im Volumenmaterial des Wafers in Solarzellen-Wafern unter allen Umständen zu vermeiden.

Aufgrund ihrer Instabilität bei Raumtemperatur tendieren einige elektrisch aktive Metalleinlagerungen im Silizium zur **Komplexbildung mit Dotieratomen**, z. B. mit *B*, *Al*, *Ga* oder *In*, mit anderen Verunreinigungen wie etwa *Zn*, *Au* oder *Pt* oder untereinander wie bei *Cu* und *Mn*. Die meisten, auf diese Weise gebildeten Komplexe sind **Donor-Akzeptor-Paare** zwischen einem Übergangsmetall und einem Dotieratom, wie dies etwa beim technisch wichtigsten Komplex, dem **FeB-Paar** der Fall ist. Die Bildung solcher Komplexe ist reversibel, d. h. bei Erhöhung der Temperatur dissoziiert der Komplex wieder und das auf diese Weise abgeschiedene Metall geht erneut in Lösung. Eine derartige Komplexbildung kann auch die elektrischen Eigenschaften der metallischen Verunreinigung, etwa den Einfangquerschnitt der Verunreinigung für Minoritätsladungsträger oder die Lage des produzierten Niveaus in der Bandlücke des Siliziums beeinflussen. Von reinem Gold sind beispielsweise nur drei tiefe Störstellen bekannt; da Gold jedoch mit einer Vielzahl anderer metallischer Verunreinigungen, wie etwa *V*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ni* und *Cu*, aber auch mit Wasserstoff Komplexe bildet, die ihrerseits wiederum mehrere Niveaus bilden, muss Gold als ein wahrer **Lebensdauerkiller** im Silizium angesehen werden (vgl.: **3.1.1-3**). Dieses Attribut teilt es sich mit einigen weiteren d-Metallen, wie etwa *Fe* und *Pt*.

Zwar weniger kritisch als jene der Metalle aber dennoch nicht vernachlässigbar sind die Einflüsse anderer Fremdstoffe im Silizium-Kristall, wie etwa von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff.

Wasserstoff zählt zu den am schnellsten im Silizium-Kristall diffundierenden Elementen und bildet eine Reihe elektrisch aktiver Komplexe, insbesondere mit Gold und den Platinmetallen. [Gra99]

Sauerstoff bildet in Silizium zahlreiche Präzipitate, die beim Abkühlvorgang zu Stapelfehlern im Kristall führen und die Diffusion vieler Fremdstoffe, darunter *C*, *Al*, *P*, *Ga*, *In* u. a.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.1.1 Oberflächenkontaminationen auf Solarzellen
-

beschleunigen können [Zul89]. Eine umfassende Darstellung der zahlreichen Komplexe, welche der Sauerstoff im Silizium-Kristall bildet, findet man beispielsweise bei [Pic04].

Kohlenstoffverunreinigungen besitzen unter anderem schädigende Einflüsse auf die Qualität von Metall-Silizium-Kontakten [Gat82]. Die schädliche Wirkung von Kohlenstoffverunreinigungen auf die Qualität von Halbleiterbauelementen wurde von [Kol82] ausführlich untersucht.

3.1.1.3 Fazit zur Kontaminationsproblematik bei der Solarzellenherstellung

§ 3.1.1-1:

Verunreinigungen auf Halbleitersubstraten können entweder organischen oder anorganischen Ursprungs sein und entweder partikulär oder in Form von Filmen, ionisch oder molekular vorliegen.

§ 3.1.1-2:

Die Terminierung der Substratoberfläche beeinflusst wesentlich die Art der Kontamination, welche sich auf dem Substrat abscheidet.

§ 3.1.1-3:

Metallische Verunreinigungen, insbesondere 3d-Metalle und Edelmetalle besitzen die schädlichsten Einflüsse auf die elektrischen Eigenschaften der Halbleiter. Organische Partikel und Filme behindern die Solarzellenherstellung, indem sie beispielsweise als unerwünschte Ätzmasken die homogene Prozessierung des Substrats verhindern.

§ 3.1.1-4:

Ähnlich wie kristalline Schädigungen diffundieren auch metallische Kontaminationen von der Wafer-Oberfläche in dessen Inneres, wo sie ihre schädigende Wirkung entfalten. Aus diesem Grund müssen sie vor den Hochtemperaturschritten, wie etwa der Emitterdiffusion oder der Passivierung so weit wie möglich vom Substrat entfernt werden.

§ 3.1.1-5:

Der schädlichste Einfluss der Metalle beruht auf deren Rolle als Rekombinationszentren für Ladungsträger im Halbleiterkristall. Besonders effektive Lebensdauerkiller sind dabei die Edelmetalle, die Platinmetalle und Eisen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

3.1.2.1 Die Partikel-Reinigung nach dem Drahtsägen

Obwohl die Wafer-Reinigung einen Teilschritt der Solarzellenherstellung darstellt, der keinerlei sichtbare Folgen beim Aufbau der Zelle hinterlässt, ist sie dennoch für das Erreichen hoher Wirkungsgrade unerlässlich, wie dies bei den Ausführungen der zahlreichen Einflüsse der Wafer-Kontaminationen auf die Zellenqualität im vorhergehenden Abschnitt ersichtlich wurde. Dabei besitzen metallische Verunreinigungen das größte schädigende Potenzial für die Zelle. Die wichtigste Quelle metallischer Kontaminationen ist der Wafering-Prozess. Bei diesem rein mechanischen Schneidverfahren werden große Teile des Schneidrahtes während des Schleifprozesses abgetragen und auf der Wafer-Oberfläche vorwiegend in elementarer Form deponiert. Die raue Topographie der Wafer-Oberfläche bietet durch ihre zahlreichen Unebenheiten dabei ideale Voraussetzungen für eine Reihe von Ablagerungen, welche nicht nur metallischer Natur sein können. Eine weitere bedeutende Verunreinigungsquelle ist das Schleifmittel, bei dem es sich in den meisten Fällen um Siliziumcarbid handelt, sowie das in Form kleiner bis kleinster Partikel abgetragene Silizium selbst. Die Trägerflüssigkeit des Schleifmittels, die in der Regel aus Polyethylenglykol (PEG 200 oder PEG 300) besteht, hinterlässt auf der Oberfläche der geschnittenen Wafer darüber hinaus einen nahezu geschlossenen organischen Molekül-Film.

Drahtkomponente	Etwaiger Anteil [Gew.-%]
<i>Fe</i>	ca. 97-98
<i>C</i>	0,85
<i>Mn</i>	0,3 – 0,6
<i>Si</i>	0,3
<i>Al</i>	0,05
<i>P</i>	0,05
<i>Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Sn</i> und andere Metalle	< 0,03 je Metall

Tab. 3.1.2-1: Typische Zusammensetzung eines gegenwärtig beim Wafering-Prozess verwendeten Sägedrahtes.

Im klassischen Solarzellenherstellungsprozess folgt auf den Sägeschnitt eine so genannte „Nachreinigung“ oder „Slurry-Reinigung“ der vereinzelt Wafer, die entweder in einer **Batch-Anlage** oder einer **Inline-Anlage** durchgeführt wird. Dieser Prozessschritt findet bei den Wafer-Herstellern statt, bevor die Wafer zu den Solarzellenherstellern transportiert werden, wo die weitere Verarbeitung zur fertigen Zelle erfolgt.

Beim Batch-Reinigungsprozess durchwandern die kontaminierten Wafer in definierten Portionen in Kunststoff-Carriern Chemikalienbecken unterschiedlicher Komposition. Als Reinigungsmedien dienen neben hochreinem Wasser in aller Regel wässrige, sehr schwach alkalische Medien auf der Basis von Kalium- oder Natriumhydroxid mit verschiedenen tensidischen Zusätzen. Die Reinigungszeit für eine Charge beträgt hier unter Berücksichtigung der Be- und Entladzeiten der Becken in aller Regel mehr als eine Stunde. Chemikalien- und Reinstwasserkaskaden nutzen als wesentliches Reinigungsprinzip den rein physikalischen Verdünnungseffekt, der sich beim Durchwandern der Wafer durch eine Vielzahl von Becken ergibt.

Einen strafferen zeitlichen Ablauf gewährleistet die Inline-Reinigung, bei der die Wafer fließbandartig über ein Rollenfeld befördert werden, wobei sie in den verschiedenen, nicht streng voneinander abgegrenzten Abschnitten der Reinigungsanlage variablen chemischen und

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

physikalischen Bedingungen ausgesetzt sind. Die Inline-Reinigung ist ein kontinuierlicher Prozess, kein sequenzieller wie dies bei der Batch-Reinigung der Fall ist. Sie ermöglicht einen ständigen Austausch der Reinigungsmedien parallel zur Reinigung ohne Unterbrechung des Prozesses und eine verbessertes Wafer-Handling. Gleichzeitig ist sie jedoch weniger flexibel bei Umstellungen des Prozesses auf neue Medienkompositionen und bei unvorhergesehenen Prozessunterbrechungen. Aus chemischer Sicht kommen bei der Inline-Reinigung ähnliche Medien zum Einsatz wie bei der Batch-Reinigung. Einen übersichtlichen Vergleich beider Systeme hinsichtlich Wafer-Handling, Betriebskosten, Logistik und Prozess-Flexibilität liefern beispielsweise [Ost04].

Die Slurry-Reinigung wird gegenwärtig am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme standardmäßig in einer Batch-Anlage der Firma DECKER durchgeführt, welche sechs Reinigungsbecken und ein Trockenbecken umfasst.



Abb. 3.1.2-1: Bei der Slurry-Reinigung eingesetzte Batch-Reinigungsanlage am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme. Links: Reinigungsbank; rechts: Beladener Wafer-Carrier beim Beckenwechsel.

Die Beckensequenz der ISE-eigenen Batch-Anlage ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Teilschritt	Teilprozess		Prozesszeit des Teilprozesses
1	Rinser-Spülung mit Brauchwasser		7 min.
2	DI-Wasser-Kaskade	Sprühbecken mit DI- Wasser bei 21°C	7 min.
3		Spülung mit DI-Wasser bei 40°C, Megaschall	7 min.
4	Tensid-Lösung-Kaskade	Spülung mit PURATRON™ -Lösung (1%) bei 50°C, Megaschall	7 min.
5		Spülung mit PURATRON™ -Lösung (2%) bei 60°C, Megaschall	7 min.
6	DI-Wasser-Kaskade	Spülung mit DI-Wasser bei 60°C	7 min.
7		Spülung mit DI-Wasser bei 65°C	7 min.
8	Trocknen mit Umluft bei 85°C		7 min.

Tab. 3.1.2-2: Beckensequenz und Prozesszeiten bei der am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme gegenwärtig durchgeführten Batch-Slurry-Reinigung.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung
-

Die Slurry-Reinigung besteht aus zwei Reinstwasser-Kaskaden, zwischen denen eine Tensid-Kaskade durchgeführt wird. Die Temperatur der Becken steigt innerhalb der Kette sukzessive bis auf maximal 65 °C an. Die Trocknung der Wafer erfolgt im Anschluss bei 85 °C unter Umluft. Eine Beschallung dreier Becken mit Megaschallwellen soll den Reinigungseffekt des hochreinen Wassers sowie der Tensidlösungen unterstützen.

Als Reinigungsmittel wird PURATRON 67 verwendet, eine Tensidmischung der Firma ICB. Es enthält als eines seiner Hauptbestandteile Natriumtosylat, das **Natriumsalz der p-Toluolsulfonsäure**.

Die Slurry-Reinigung erweist sich als sehr effektiv bei der Beseitigung physisorbierter Kontaminationen an der Wafer-Oberfläche, wie dies etwa bei den zahlreichen Partikeln des Schleifmittels der Fall ist (vgl.: **Abb. 3.1.2-2**). Auch die Trägerflüssigkeit für die Schleifpartikel kann durch das eingesetzte Reinigungsmittel fast rückstandsfrei entfernt werden.

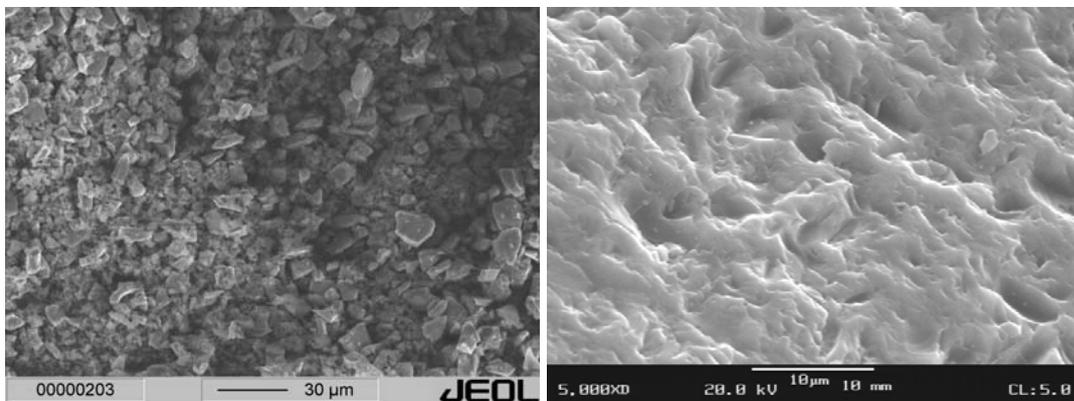


Abb. 3.1.2-2: Mit Partikeln (Schleifmittel und Abrieb) bedeckte Siliziumoberfläche (links) und von der Slurry gereinigte Oberfläche (rechts).

Weniger effektiv werden hingegen chemisorbierte Substanzen beseitigt, weil die Ätzrate der Reinigungsmedien in aller Regel verschwindend gering oder praktisch gleich Null ist. Zu diesen chemisorbierten Spezies zählen vor allem ionische metallische Verunreinigungen, die sich bevorzugt an hydrophilen Bereichen der Oberfläche anlagern.

Nach [Dol05] ist die hohe Kontamination durch Metall-Ionen an der Substrat-Oberfläche des Halbleiters nicht durch alleiniges Ausfällen schwer löslicher Oxide in wässriger Lösung zu erklären. Die positiv geladenen Metall-Ionen werden von den teilweise deprotonierten Silanol-Gruppen der hydrophilen Silizium-Oberfläche koordinativ gebunden (vgl.: **Abb. 3.1.2-3**). Fe^{3+} -Ionen werden auf diese Weise bereits bei einem pH-Wert von 2 an der Silizium-Oberfläche angelagert. Dieser Prozess wird mit steigendem pH-Wert noch verstärkt, weil dann die Anzahl deprotonierter Silanol-Gruppen ansteigt.

Nach [Ver01] und [Hur95] kann eine Silizium-Oberfläche auf diese Weise einen maximalen Bedeckungsgrad von 5×10^{14} Atomen/ cm^2 erreichen. Dieser Wert entspricht einer vollständigen Bedeckung des Substrats durch eine Monolage von Metall-Atomen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

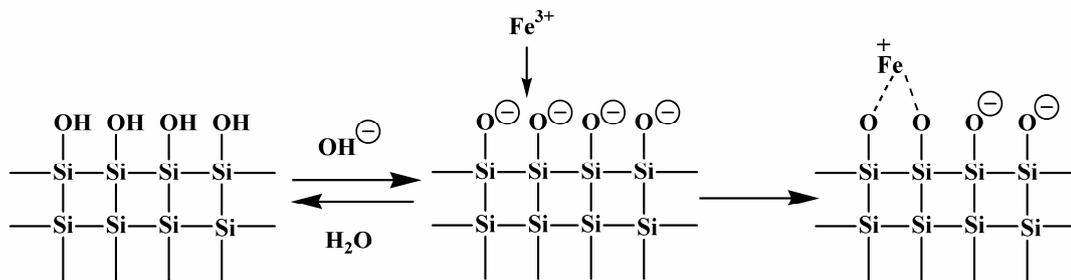


Abb. 3.1.2-3: Chemisorption eines Fe^{3+} -Ions an einer hydrophilen, silanol-terminierten Oberfläche. Die Bindung an das Substrat erfolgt durch Komplexbildung mit Sauerstoff-Atomen deprotonierter OH -Gruppen. Nicht dargestellt ist aus Gründen der Übersichtlichkeit die in wässrigen Lösungen am Eisen-Ion vorhandene Hydrat-Hülle.

Die von der Slurry gereinigten Wafer können beim Solarzellenhersteller eine sehr unterschiedliche weitere Behandlung erfahren, die stark davon abhängig ist, welcher Solarzellentyp aus den jeweiligen Wafern hergestellt werden soll. Dabei unterscheiden sich die beschrittenen Wege bei Standard-Industrie-Solarzellen und hoch effizienten Solarzellentypen zum Teil erheblich, nicht nur bezüglich der eingesetzten Reinigungsmedien sondern auch in ihrem zeitlichen Umfang. Die genaue Prozesssequenz ist ein streng gehütetes Geheimnis der Solarzellenhersteller, das aus Wettbewerbsgründen nur selten preisgegeben wird. Aus diesem Grund beschränken sich die hier dargelegten, nicht referenzierten Angaben auf Informationen, welche dem Autor dieser Arbeit aus hausinternen Chargen am Fraunhofer ISE vorliegen. Neben einer nach wie vor vorhandenen metallischen Kontamination der Oberfläche, welche durch die Slurry-Reinigung nur unzureichend entfernt wurde, verfügen die Substratoberflächen der slurry-gereinigten Wafer darüber hinaus noch über eine ausgeprägte Oberflächenschädigung, hervorgerufen durch die mechanische Einwirkung des Schleifmittels. Die Schichtdicke dieses geschädigten Bereichs kann bis zu max. $20 \mu\text{m}$ auf beiden Seiten des Wafers betragen [Schu07]. Genau wie Kontaminationen so können auch Kristalldefekte bei einer Hochtemperaturbehandlung der Wafer in deren Inneres wandern, wo auch sie potenzielle Rekombinationszentren für Ladungsträger und somit bedeutende Verlustquellen für die Solarzelle darstellen. Aus diesem Grund müssen sie ebenso wie die Kontaminationen der Oberfläche vor der weiteren Prozessierung der Wafer entfernt werden.

Eine mögliche Prozess-Variante zur Fertigung von **Standard-Industrie-Solarzellen**, wie sie in der Industrie praktiziert wird, sieht vor, dass im Anschluss an die Slurry-Reinigung eine **15-minütige Schadensätze** in wässriger Natriumhydroxid-Lösung vorgenommen wird, bevor die Wafer der Texturierung unterzogen werden, wobei die Schadensätze ca. $10 \mu\text{m}$ der Oberflächenschädigung beidseitig abträgt. Die **Wafer-Textur** bestehend aus Zufallspyramiden wird dann in einem zweiten **20-minütigen** Ätzschritt auf den Wafern produziert, bevor diese abschließend einen **5-minütigen HCl-Dip** zur Beseitigung der restlichen metallischen Kontaminationen durchlaufen. Als Texturmittel dient in diesem Fall Isopropanol [Mar06]. Unter Einbeziehung der Spül- und Trockenschritte beträgt die Prozesszeit der hier beschriebenen nasschemischen Sequenz maximal 45 min .

Der Metall-Kontaminationsgehalt der auf diese Weise prozessierten Wafer-Oberflächen wurde von den Autoren anhand der im Anschluss noch nachweisbaren Kupfer-Konzentration gemessen, wobei dem hier beschriebenen Verfahren eine nur mäßige Beseitigung des Kupfers

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung
-

attestiert wurde. Eine gemessene Rest-Konzentration von ca. $1,3 \times 10^{12}$ Atomen/ cm^2 wurde dabei als für den weiteren Prozessverlauf tolerierbar angesehen. Dieser Wert steht in einem krassen Kontrast zu den aus der Chip-Technologie angestrebten Reinheitsgraden für Halbleiteroberflächen: Die Internationale Technologie Roadmap für Halbleiter hat im Jahr 1999 als Obergrenze für die maximal erlaubte kritische Metallkonzentration an der Wafer-Oberfläche einen Wert von gerade einmal 6×10^9 Atomen/ cm^2 festgeschrieben [ITRS99].

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass die Reinheitsansprüche in der Solarindustrie gegenüber jenen in der Chiptechnologie stark abweichen können. Nur solche neuen Reinigungsverfahren sind für die Solarindustrie interessant, die möglichst Zeit und Kosten sparend eine für die Ansprüche der Solartechnologie gerade noch tolerierbare Restkontamination auf der Wafer-Oberfläche hinterlassen, gegenüber Verfahren, die zwar sehr saubere Oberflächen produzieren, aber dafür sehr zeit- und materialintensiv arbeiten. Die Begrenzung des Verbrauchs an Chemikalien bei der Wafer-Reinigung ist in der Solarzellenfertigung noch viel wichtiger als in der Chip-Technologie, weil hier vergleichsweise große Wafer-Durchsätze die Regel sind. Dieser Prioritätensetzung muss bei der Entwicklung eines alternativen Reinigungsprozesses Rechnung getragen werden.

3.1.2.2 Entfernung von Metallverunreinigungen vor den Hochtemperaturschritten

Wesentlich aufwändiger als die Prozessierung von Standard-Industrie-Solarzellen-Wafern gestaltet sich die nasschemische Behandlung von Wafern, welche zur Fertigung **hoch effizienter Solarzellen** herangezogen werden. In diesem Fall kommen mehrschrittige Reinigungssequenzen zum Einsatz, etwa die **HNF-Reinigung** oder die aus der Chip-Technologie bekannte **RCA-Reinigung** [Hüb98], [Kra04].

Die RCA-Reinigung wird nunmehr seit ca. 40 Jahren in der Halbleitertechnik eingesetzt. Entwickelt wurde sie ursprünglich in den Laboratorien der Radio Corporation of America (kurz: RCA), die als Namensgeber diente. [Ker70]

In ihrer ursprünglichen Form bestand die RCA-Reinigung aus zwei Ätzbädern: Standard Clean 1 (kurz: SC-1) und Standard Clean 2 (SC-2).

Das **SC-1-Bad** ist eine Mischung aus konzentrierter Ammoniak-Lösung (25 %), konzentrierter Wasserstoffperoxidlösung (30 %) sowie hoch reinem Wasser, im Volumenverhältnis 1:1:5. Es dient zur Entfernung leichter organischer Kontaminationen, welche darin oxidiert und in eine wasserlösliche Form überführt werden, ebenso wie zur Beseitigung partikulärer Verunreinigungen, welche auf dem nativen Oxid des Substrats lagern oder bei dessen Aufwachsen in dieses inkorporiert wurden.

Die Entfernung der Partikel erfolgt durch ein Abätzen der nativen Oxid-Schicht des Wafers. Parallel wächst eine neue Oxidschicht auf, wodurch die Hydrophilie der Substratoberfläche nach Vollendung dieses Teilschrittes erhalten bleibt. Der im SC-1-Bad enthaltene Ammoniak ist darüber hinaus in der Lage, zahlreiche Metall-Ionen zu komplexieren und so deren Abscheidung auf der Oberfläche zu verhindern. Dazu zählen vorzugsweise die Elemente der Nebengruppen I B und II B, aber auch *Cr*, *Co* und *Ni*. [Bur93]

Das **SC-2-Bad** besteht aus einer Mischung aus konzentrierter Salzsäure (37 %), Wasserstoffperoxidlösung (30 %) sowie hoch reinem Wasser im Volumenverhältnis 1:1:6. Es dient vor allem zur Beseitigung all jener Metall-Ionen, welche in wässriger alkalischer Lösung schwer

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung
-

lösliche Hydroxide bilden. Dabei handelt es sich etwa um *Fe*, *Al* und *Mg*. Das SC-2-Bad erwies sich aber auch als ebenso effektiv bei der Verringerung der Alkalimetall-Ionen-Konzentration auf der Substratoberfläche.

SC-1 und SC-2-Reinigung werden jeweils in Quarzgefäßen durchgeführt. Die Wafer sind dabei in die 75-80°C warmen Lösungen über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten eingetaucht. Nach dem Entfernen aus den Ätzbädern werden die Wafer mit kaltem, hoch reinem Wasser gespült und anschließend getrocknet. [Bur93]

In manchen Ausführungen der RCA-Reinigung wird an unterschiedlicher Stelle der Prozesskette ein *HF*-Dip in 1%-iger Lösung durchgeführt, um das im SC-1-Bad aufgewachsene Oxid und die darin enthaltenen Fremdstoffeinschlüsse wieder zu entfernen. Allerdings wird dabei die Substratoberfläche in einem hydrophoben Zustand hinterlassen, in dem sie sehr anfällig für organische Verunreinigungen der Raumluft und der Bäder ist. Aus diesem Grund wird gegenwärtig auf einen *HF*-Dip verzichtet, wenn sich ihm kein weiterer SC-1-Schritt anschließt. [Leo03]

Neben dem *HF*-Dip gibt es noch eine Reihe weiterer zusätzlicher Reinigungslösungen, welche im Zuge der Weiterentwicklung der RCA-Reinigung getestet wurden. Eine Übersicht hierzu findet man beispielsweise bei [Bur93]. Eines der bedeutendsten Systeme der dort aufgeführten Ätzbäder ist die **Carosche Säure**, auch unter dem Namen „**Piranha Dip**“ geläufig. Sie dient der Aufoxidation starker organischer Verunreinigungen, etwa Photolacken und ist eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Da das Redoxpotenzial des Wasserstoffperoxids mit fallendem pH-Wert ansteigt, wird seine oxidative Wirkung durch die Anwesenheit der Schwefelsäure massiv verstärkt. Mit Hilfe der Caroschen Säure werden daher nicht nur organische Verunreinigungen oxidiert, sondern auch elementar auf dem Substrat vorliegende Metalle in ihre oxidierte Form überführt, wodurch sie in den SC-Reinigungsschritten besser entfernt werden können. Der Piranha Dip wird daher üblicherweise vor den beiden Reinigungsschritten der klassischen RCA-Reinigung durchgeführt.

Eine Alternative zur Caroschen Säure mit ähnlicher Wirkung ist **heiße Salpetersäure**. Sie besitzt gegenüber Schwefelsäure den Vorteil, dass sie nahezu rückstandsfrei in Form nitroser Gase „abgeraucht“ werden kann und einige ihrer Salze, insbesondere der Erdalkalimetalle in der Regel etwas besser wasserlöslich sind als deren Sulfate.

Sowohl die Carosche Säure als auch die Salpetersäure führen zu einer dichten Bedeckung der Substratoberfläche mit einem fest haftenden Oxid, in das zahlreiche Fremdstoffe eingeschlossen sind. Aus diesem Grund folgt ihnen in der Reinigungskette in der Regel ein kurzer *HF*-Dip. Folgende Tabelle bietet eine Übersicht zu einer in der Solartechnologie gängigen RCA-Reinigungssequenz:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

	Spezielle Badbezeichnung	Badzusammensetzung (Volumenverhältnis)	Badtemperatur [°C]	Prozesszeit [min.]	Reinigungseffekt
1	Carosche Säure Piranha-Dip / SPM	H_2SO_4 (96 %) / H_2O_2 (30 %)	80	10	Entfernung schwerer organischer Kontaminationen; Auroxidation elementarer Metallverunreinigungen in wasserlösliche Verbindungen
		HNO_3 (70 %)	115	10	
2	HF-Dip	HF (1%)	25	0,25	Beseitigung des bei SPM gebildeten Oxids inklusive Einschlüssen
3	SC-1 / APM	NH_4OH (29 %) / H_2O_2 (30 %) / H_2O (UPW) (1 / 1 / 5)	80	10	Beseitigung leichter organischer Kontaminationen, Partikeln und einiger Metalle, die keine schwerlös. Hydroxide bilden
4		H_2O (UPW)*	25	5	Beseitigung der Rückstände des SC-1-Bads
5	HF-Dip	HF (1 %)	25	0,25	Beseitigung natives Oxid incl. Einschlüssen, vor allem von Metallen
6	SC-2 / HPM	HCl (37 %) / H_2O_2 (30 %) / H_2O (UPW) (1 / 1 / 6)	80	10	Entfernung anorganischer, ionischer Verunreinigungen, vor allem von Metallen, die schwerlös. Hydroxide bilden (Fe, Al, Mg)
7		H_2O (UPW)	25	5	Beseitigung der Rückstände des SC-2-Bads

Tab. 3.1.2-3: Prozesssequenz einer RCA-Reinigung, wie sie gegenwärtig am Fraunhofer ISE bei der Herstellung hoch effizienter Solarzellen angewandt wird. Die gelben Felder markieren HF-haltige Medien, die blauen hingegen sind reine Wasserbäder. * UPW steht für hoch reines Wasser (ultra-pure-water)

Bis heute wurde die RCA-Reinigung in ihrer Grundstruktur nicht geändert. Obwohl die Wafer-Reinigung besonders in den letzten beiden Jahrzehnten zahlreiche Modifizierungen erfahren hat, wird dabei immer noch im Wesentlichen auf dieselben Chemikalien zurückgegriffen. Erst in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre sind beispielsweise mit dem „Ohmi-Clean“ [Ohm95], [Ohm96] und dem „IMEC-Clean“ [Hey99], [Hey00] praktikable Alternativen entstanden, welche die RCA-Reinigung als Standard-Verfahren in der Zukunft ablösen könnten.

Beide Verfahren nutzen Ozon als Oxidationsmittel und bauen auf sehr verdünnten Reinigungsmedien auf, ebenso wie auf dem Einsatz von Tensiden in den Reinigungslösungen. Bei den neuen Reinigungskonzepten rückt auch die Trocknung der prozessierten Wafer zunehmend in den Vordergrund. Bei [Hat97] beispielsweise wird auch sie als ein zentraler Kontaminationsfaktor identifiziert. Nicht beseitigte Lösemittlrückstände auf der Oberfläche im Anschluss an die nasschemische Prozessierung können demnach wichtige Quellen für eine erneute Wafer-Kontamination sein, die dadurch unterbunden werden kann, dass der Lösemittelfilm rückstandslos vom Substrat entfernt wird.

Der IMEC-Clean setzt dabei auf die so genannte „Marangoni-Trocknung“, welche den Marangoni-Effekt ausnutzt [Zik01]. Dabei werden die zu trocknenden Wafer aus dem wässrigen Bad in eine heiße IPA/N₂-Atmosphäre gezogen. Durch den Oberflächenspannungsgradienten

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

bilden die Wassertropfen auf der Wafer-Oberfläche einen geschlossenen Film, der beim Herausziehen des Wafers aus der Lösung von der flüssigen Phase im Reinigungsbecken rückstandslos vom Substrat abgezogen wird.

Teilschritt	Spezielle Badbezeichnung	Badzusammensetzung	Reinigungseffekt
1		UPW + O_3 (5 ppm)	Überführung organischer Verunreinigungen in eine wasserlösliche Form Beseitigung metallischer Kontaminationen (I.)
2	FPMS	HF (0,5 %)/ H_2O_2 (0,1 – 1 %)/ UPW / Tensid (50 ppm) / Megaschall	Beseitigung von Partikeln durch Abätzen des in Schritt 1 gebildeten Oxids Beseitigung metallischer Kontaminationen (II.)
3		UPW + O_3 (1 ppm) Sprühen	Entfernung der Rückstände der Reinigungslösungen Aufwachsen eines chemischen Oxids
4	DHF	HF (0,1 %)	Beseitigung des chemischen Oxids aus schritt 4 inklusive Einschlüssen Hydrophobierung der Oberfläche
5		UPW/ Megaschall / Rinserspülung	Beseitigung des Ätzmittels aus Schritt 4

Tab. 3.1.2-4: Reinigungsmediensequenz beim OHMI-Clean [Ohm95], [Ohm96]. Die gelben Felder markieren HF -haltige Medien, die grauen hingegen ozonhaltige Bäder.

Die Stärken von OHMI- und IMEC-Clean sind offensichtlich:

1. Durch die starke Verdünnung der Bäder ist der Verbrauch halbleitender Chemikalien deutlich reduziert.
2. Durch die geringere Beckenanzahl verringert sich auch die Prozesszeit der neuen Verfahren.
3. Ozon bildet anders als Schwefel- und Salpetersäure keine schwer löslichen Salze, wie etwa Sulfate, welche die Oberfläche des Substrats zusätzlich kontaminieren könnten.
4. Bei der Entsorgung ozonhaltiger Bäder kann die Zersetzungsneigung der Oxidationsmittels genutzt werden. Entsprechend einfacher und kostengünstiger gestaltet sich deren Beseitigung im Vergleich zu den klassischen Bädern der RCA-Reinigung.

Der Einsatz von Ozon im Reinigungsprozess ist jedoch auch mit erheblichen Investitionskosten in Anlagenhardware verbunden, etwa für die Bereitstellung eines Ozongenerators, der das Oxidationsmittel mit ausreichender Menge und Reinheit kontinuierlich produziert. Diese Kosten fallen bei der klassischen RCA-Reinigung nicht an. Hier sind jedoch, wie bereits angedeutet, die laufenden Chemikalienkosten durch einen vermehrten Verbrauch und die Entsorgungskosten für die Bäder deutlich höher.

Ein Fokus bei der Modifizierung der RCA-Reinigung seit dem Ende der 1960er Jahre liegt auf dem Bestreben, immer sauberere Substrat-Oberflächen zu produzieren, um den ständig steigenden Ansprüchen bezüglich des Reinheitsgrades, vor allem in der Chip-Industrie, gerecht

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

zu werden. Ein zweiter Schwerpunkt lag in der Straffung des Prozesses mit dem Ziel, die Kosten des Verfahrens zu senken.

Die Lösung zum Erreichen dieser abgesteckten Ziele wurde dabei in verschiedenen Konzepten gesehen:

1. einer Reduktion der Badkonzentration [McN99],
2. einer Reduktion der Beckenzahl [Cad96],
3. einer Verkürzung der Prozesszeit und einer Reduktion der Badtemperatur bei H_2O_2 enthaltenden Bädern, um die Zersetzung des Peroxyds und somit dessen Verbrauch zu minimieren [Ril97]
4. im Einsatz vollkommen neuer Badzusammensetzungen [Pet79], [Ita93]
5. im Hinzuziehen von Additiven zu bestehenden Systemen, wie etwa bestimmten Tensiden [San95], [Par01] oder Komplexbildnern [Ver91], [Aki94]; [Mor97], [Mar99], [Bae99], [Ons01], [Pan01], [Chu01], [Dol05]
6. im teilweise Verzicht auf hoch reine Chemikalien wie etwa bei [Hac98].

Vor allem den Chemikalienverbrauch senkende Rationalisierungsmaßnahmen bei der Wafer-Reinigung sind für die Solarindustrie bei der Fertigung von Standard-Industrie-Solarzellen von besonderem Interesse, weil gerade hier durch die enorme Anzahl der zu reinigenden Substrate der Chemikalieneinsatz einen bedeutenden Kostenfaktor darstellt. Dieser Aspekt führte dazu, dass sich neben der RCA-Reinigung in der Solarindustrie noch eine zweite Reinigungssequenz etabliert hat, die einem ähnlichen Prinzip wie die RCA-Reinigung folgt, jedoch deutlich kürzer und weniger chemikalienintensiv ausfällt. Dabei handelt es sich die so genannte **HNF-Reinigung**, einer Prozesssequenz, die ausschließlich auf Säuren (im Namen „HNF“ durch das **H** repräsentiert) als Ätzreinigungsmitteln aufbaut. Als Namensgeber für dieses Verfahren dienten die beiden Säuren **Salpetersäure** (repräsentiert durch das „**N**“) und **Flusssäure** (angedeutet durch das „**F**“), die beide im Rahmen des Verfahrens zum Einsatz kommen. Tabelle 3.1.2-5 bietet eine Übersicht zu einer zurzeit in der Solarindustrie gängigen HNF-Reinigungssequenz:

Badzusammensetzung	Badtemperatur [°C]	Prozesszeit [min.]	Reinigungseffekt
HNO_3 (69 %)	115	10 – 20	Überführung organischer Verunreinigungen in eine wasserlösliche Form; Aufoxidation elementarer metallischer Verunreinigungen
DI- H_2O	25	5	Entfernung der wasserlöslichen Rückstände aus Schritt 1
HF (1 %)	25	0,5	Beseitigung des nativen Oxids nach dem Spülschritt mit UPW inklusive Einschlüssen darin
DI- H_2O	25	5	Entfernung der Rückstände des HF -Dips

Tab. 3.1.2-5: Prozesssequenz einer HNF-Reinigung, wie sie gegenwärtig am Fraunhofer ISE bei der Herstellung hoch effizienter Solarzellen angewandt wird. Die gelben Felder markieren HF-haltige Medien, die blauen hingegen sind reine Wasserbäder.

Auch die HNF-Reinigung beginnt mit einer Aufoxidation sämtlicher Kontaminationsquellen des Substrats und dem Aufwachsen eines chemischen Oxids, in das ein Teil der Verunreinigungen

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung
-

noch eingeschlossen ist. Die Salpetersäure übernimmt dabei nicht nur die Rolle des Oxidationsmittels sondern ist gleichzeitig Komplexbildner für eine Reihe von Metallionen. Die im Oxid inkorporierten Kontaminationen werden beim Abätzen des Oxids während eines Flusssäure-Dips mit diesem entfernt. Das Fluorid-Ion dient dabei ebenfalls als Komplexbildner für Metalle.

Die HNF-Reinigung hinterlässt keinen, der RCA-Reinigung vergleichbaren Reinheitsgrad der prozessierten Oberfläche; für die Ansprüche der Photovoltaiktechnologie reicht ihre Wirkung jedoch in vielen Fällen vollkommen aus.

3.1.2.3 Organische Additive im Reinigungsprozess

Organische Additive haben im Zuge der Weiterentwicklung der Reinigungsverfahren für Halbleiteroberflächen in der letzten Zeit wachsende Bedeutung erlangt. Bezüglich ihrer mechanistischen Wirkung beim Reinigungsprozess lassen sie sich in drei Kategorien unterteilen: 1. Ätzmittel, 2. Komplexbildner und 3. Micellen-Bildner.

Bei den **Ätzmitteln** handelt es sich vorwiegend um organische Stickstoffverbindungen aus der Gruppe der **quartären Ammoniumhydroxide**. Diese Stoffe reagieren in wässriger Lösung stark basisch und dienen auf diese Weise als Ersatz für die klassischen alkalischen Ätzmedien Natronlauge und Kalilauge, denen gegenüber sie einige, für den Reinigungsprozess wichtige Vorteile besitzen.

Aufgabe der **Komplexbildner** ist die chemische Neutralisation metallischer Verunreinigungen. Dabei treten sie als Bindungspartner für Metall-Ionen zur Siliziumoberfläche in Konkurrenz und reduzieren auf diese Weise deren Abscheidung auf dem Substrat. Besonders effektive Komplexbildner sind die so genannten **Chelat-Liganden**, welche über zwei oder mehrere Andockstellen für Metall-Ionen verfügen, die im Molekül durch Bindungsrotation so zueinander ausgerichtet werden können, dass sie ein Metall-Ion (krebs-)scherenförmig umschließen. Als Andockstellen dienen einzelne Atome mit nicht bindenden Elektronenpaaren, wie etwa Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Atomen oder ganze Atomgruppen mit nicht bindenden, häufig mesomeren Elektronensystemen, z. B. Carboxylat-Gruppen, wie etwa bei den Polycarbonsäuren.

Die Bedeutung der **Micellen-Bildner** liegt vor allem in der Isolation organischer und partikulärer Verunreinigungen in den Bädern. Als potenzielle Micellen-Bildner können all jene Substanzen eingestuft werden, deren Moleküle über räumlich klar voneinander getrennte polare und unpolare Molekülteile verfügen, wodurch sie sowohl hydrophile wie hydrophobe Oberflächen benetzen können. Ihre Reinigungswirkung basiert auf der Abkapselung schwer wasserlöslicher, vorwiegend hydrophober Kontaminationsquellen vom polaren Lösemittel Wasser durch Einschluss in so genannten „**Micellen**“.

Die Grenzen zwischen den drei Kategorien sind fließend. Es gibt eine Reihe von Substanzen, die beispielsweise als Ätzmittel wie auch als Komplexbildner wirken können. Zu dieser Kategorie gehört auch der im Standard-Prozess eingesetzte Ammoniak, der in wässriger Lösung als Hydroxid-Ionen-Lieferant Ätzmittel ist, gleichzeitig aber auch Ligand in Amin-Komplexen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

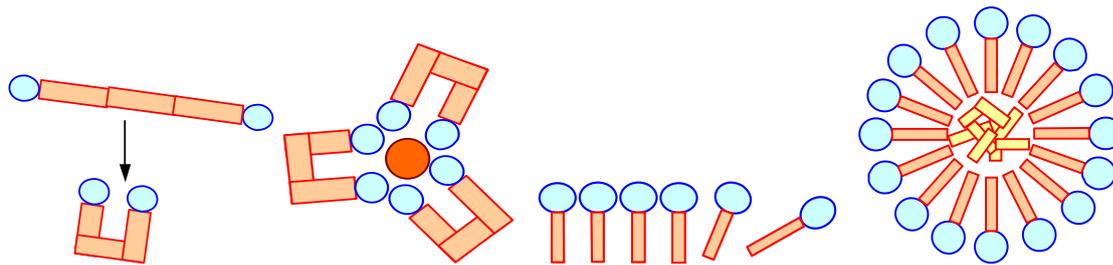


Abb. 3.1.2-4: Schematische Darstellung eines zweizähligen Chelat-Komplexbildners und Chelat-Komplexes (links) sowie eines Micellen-Bildners und einer Micelle mit eingeschlossener organischer Kontamination (rechts). Die blauen Felder markieren polare, hydrophile Reste, die orangefarbenen hingegen unpolare, lipophile Bereiche des Moleküls.

Organische Basen

Die Motivation für die Einführung organischer Additive in der RCA-Reinigung war das Auftreten einiger Schwierigkeiten beim klassischen Prozess, wie etwa der schnelle Verschleiß der Reinigungsbäder, der zum einen auf das Ausgasen der beiden klassischen Ätzmittel NH_3 und HCl zurückzuführen ist, zum anderen aber auch seinen Grund in der schnellen Zersetzung des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid hat.

Dem ersten Problem konnte dadurch entgegengewirkt werden, dass an Stelle von NH_3 im SC-1-Bad schwer flüchtige Basen, wie etwa quartäre Ammoniumsalze eingesetzt wurden [Wen03], [Pan01].

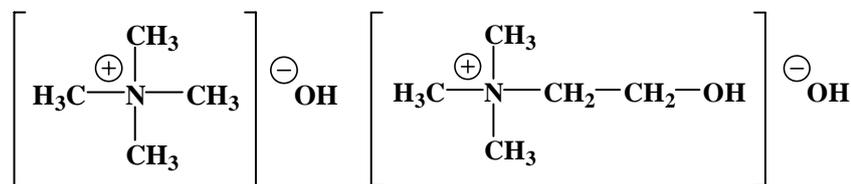


Abb. 3.1.2-5: In alkalischen Bädern für Silizium eingesetzte, schwerflüchtige Basen: Tetramethylammoniumhydroxid, **TMAH** (links) und (2-Hydroxyethyl)-trimethyl-ammoniumhydroxid, **Cholin** (rechts).

Diese Verbindungen besitzen neben ihrer geringeren Flüchtigkeit noch weitere interessante Eigenschaften, etwa ihr besonderes Benetzungsverhalten auf Halbleiteroberflächen und die Tatsache, dass es sich bei ihnen, anders als bei den klassischen alkalischen Medien basierend auf $NaOH$ und KOH , um vollkommen metallfreie Systeme handelt.

Chelat-Komplexbildner

Schwieriger gestaltete sich die Lösung des zweiten Problems, der permanente Verlust des Oxidationsmittels H_2O_2 aus der Lösung. Ein ständiges Nachdosieren der Substanz erwies sich nicht nur aus Kostengründen als nachteilig, sondern auch weil der dadurch produzierte, erhöhte Sauerstoffgehalt des Bades zu einem Aufräuen der Substratoberfläche führt [Schm95]. Wasserstoffperoxid wird durch im Bad anwesende Schwermetall-Ionen insbesondere Kupfer und Eisen katalytisch zersetzt [Mer98], [Kno00]. Eine Reduktion der Konzentration dieser Spezies im Reinigungsbad erwies sich als geeignetes Mittel dessen Haltbarkeit zu erhöhen. Die

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

Verringerung der Anzahl freier Schwermetall-Ionen konnte durch Zusätze von Chelat-Komplexbildnern erreicht werden, aus deren Reihen bereits eine Vielzahl von Substanzen unterschiedlicher Verbindungsklassen getestet wurden. Die Mehrzahl der Versuche, Komplexbildner in der RCA-Reinigung einzusetzen, beschränkte sich auf das SC-1-Bad. Dies hat mehrere Gründe:

1. Durch die Entfernung eines Großteils der metallischen Verunreinigungen in diesem frühen Stadium der Reinigung, sind gleichzeitig positive Effekte sowohl für das SC-1- wie das SC-2-Bad zu erwarten. [Gal01]
2. Komplexbildner im SC-2-Bad erwiesen sich im praktischen Experiment als weniger erfolgreich bei der Bekämpfung der metallischen Verunreinigungen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache begründet, dass die angreifenden Elektronenpaare der Chelat-Liganden in ihrer deprotonierten Form in alkalischem Milieu bessere Andockstellen für die Metall-Ionen sind. [Pet79]
3. Gelingt es, die metallische Kontamination bereits im SC-1-Bad auf für die Halbleitertechnologie akzeptable Werte zu reduzieren, so könnte dies sogar eine Verkürzung der Prozesskette auf nur ein einziges SC-Bad ermöglichen. [Ons01]

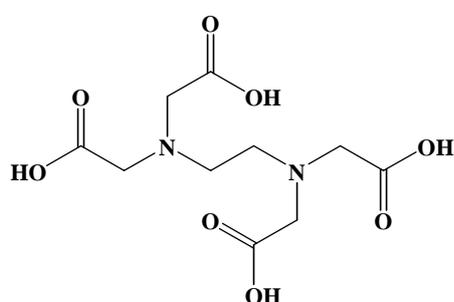
Die beiden Tabellen 3.1.2-5 und 3.1.2-6 zeigen einige Chelat-Komplexbildner, die erfolgreiche Tests in alkalischen Reinigungsbädern bestanden haben und solche, die als Reinigungsmedien für Halbleiteroberflächen in der letzten Zeit patentrechtlich geschützt wurden. Der hier angegebene Quellenpool erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sollen hier nur einige Veröffentlichungen exemplarisch erwähnt werden, die als Anstoß für die im Rahmen dieser Arbeit angelegte Breitenstudie bei der Reinigungs-/ Texturmittel-Wahl dienen.

Chelatkomplexbildner	Verbindungs-kategorie des Chelat-Bildners	Quelle
Methyldiphosphonsäure (MDP), Nitrilotriessigsäure (NTA), Zitronensäure, Weinsäure	Polyphosphonsäuren, Aminoalkylencarbonsäuren, Polycarbonsäuren	[Hay94]: US-5290361
Propylenglykolether	Glykolether	[Ila95]: US-5498293
Sulfobernsteinsäure	Dicarbonsäuren und Derivate	[Bru97]: US-5695572
Diethylentriamin N-Methyl-2-pyrrolidon	Alkylenamine EDTA-Ester, Derivate des Brenzcatechins, mit substituierten Alkyl- Carboxyl- und Estergruppen	[Lee00]: US-6140287
Äpfelsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure	Polycarbonsäuren mit weniger als 6 C-Atomen sowie Ester davon	[Tsu01]: US-6313078 B1
Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure (CyDTA)	Lineare und cyclische Aminoalkylenessigsäuren und – Alkylenphosphonsäuren	[Ske02]: US-6599370
Diethylentriamintetramethylen- phosphonat (DTTMP), Dequest	Aminomethylen- und Ethylenphosphonsäuren	[Car04]: US-6718992
Resorcinol, Brenzcatechin, Glycerin, Glykol, PEO	Polyamine, Polyimine, Polyalkohole, Polethylenoxide, Multihydroxybenzole	[Dav07]: US-7235188

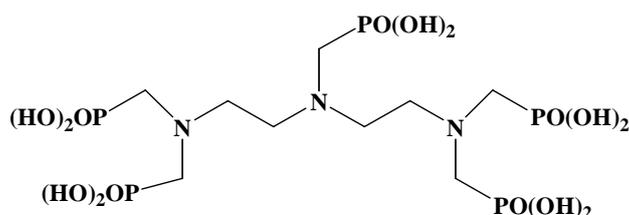
Tab. 3.1.2-6: Eine Auswahl einiger in neueren Patenten zur Reinigung von Feststoffoberflächen erwähnten Komplexbildnern

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

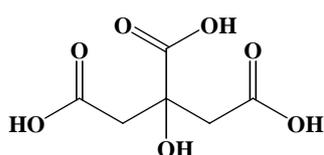
Besonders häufig tauchen dabei einige Verbindungsklassen auf, wie etwa die (Poly-)Aminoalkylen-Carbonsäuren und die (Poly-)Aminoalkylen-Phosphonsäuren. Populärster Vertreter der ersten erwähnten Gruppe ist Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), einer der am längsten kommerziell eingesetzten und effektivsten Komplexbildner für Metall-Ionen überhaupt. Nach dem heutigen Kenntnisstand zeigt EDTA eine relativ geringe Toxizität im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus. Trotzdem ist seine Anwendung in den letzten Jahrzehnten nicht mehr unumstritten [Pir07]. Durch seine hohe Komplexstabilität ist EDTA in der Lage, im Erdreich Schwermetalle aus tieferen Sedimentschichten herauszulösen und an die Erdoberfläche zu befördern, wo sie ihre schädliche Wirkung auf die Organismen entfalten können [Sil97]. Die biologische Abbaubarkeit des sehr stabilen Moleküls stellt heute hingegen nicht mehr das entscheidende Problem bei der Anwendung des Komplexbildners dar. Für seine Entsorgung sind bereits effektive Methoden entwickelt worden [Pot03]; [Syk01]. Die folgenden Abbildungen zeigen die Strukturformeln einiger der in den Tabellen erwähnten Chelatkomplexbildner.



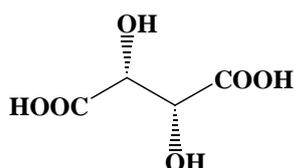
Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA),
 Titrplex II™,
 eine Polyaminoethylencarbonsäure



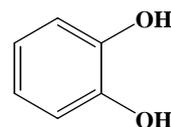
Diethylentriaminpentaphosphonsäure (DTPP)
 Dequest 2060™,
 eine Polyaminoethylenphosphonsäure



Zitronensäure,
 eine Polycarbonsäure



Weinsäure,
 eine Dihydroxycarbonsäure



Brenzcatechin,
 ein Dihydroxybenzol

Abb. 3.1.2-6: Strukturformeln einiger zur Metallreinigung eingesetzter Komplexbildner aus der Literatur

Thermodynamisch betrachtet sind die entscheidenden Triebkräfte bei der Bildung von Chelat-Komplexen einerseits günstige Enthalpieeffekte bei der Bildung von 5-er-Ringen aus den Molekülen des Komplexbildners und den Metallionen, gleichzeitig aber auch die sich dabei vollziehende starke Erhöhung der Entropie im System, bedingt durch eine Mehrung der Freiheitsgrade der translatorischen Bewegung für zahlreiche Lösemittelteilchen, verdeutlicht am folgenden Beispiel der Reaktion des sechsfach koordinierten Eisen-Ions mit einem EDTA-Molekül:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung



Aus ursprünglich zwei sich getrennt voneinander bewegenden Clustern entstehen bei der Komplexbildung zwischen dem Eisen-Ion und dem EDTA-Molekül sieben eigenständige Teilchen mit jeweils eigenen Freiheitsgraden der translatorischen Bewegung. Die „Unordnung“ im System nimmt daher im Zuge der Komplexbildung stark zu.

Die Eignung eines Komplexbildners als Reinigungsadditiv insbesondere im SC-1-Bad setzt zwei entscheidende Eigenschaften der Substanz voraus:

1. Der Komplexbildner muss einen stabileren Komplex mit den Metall-Ionen bilden, als die in der Lösung ebenfalls zahlreich vorhandenen Hydroxid-Ionen, sonst kommt es zur Fällung von Schwermetall-Hydroxiden auf der Substratoberfläche, wie beispielsweise beim Eisen.
2. Der sich bildende Cluster aus dem Chelatkomplexbildner und dem Schwermetall-Ion muss eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, damit er nicht selbst als Feststoff auf der Wafer-Oberfläche deponiert wird.

Tabelle 3.1.2-7 enthält die Komplexstabilitätskonstanten einiger wichtiger Eisenkomplexe:

Komplex-Bezeichnung	Chemische Formel	Komplexstabilitäts-konstante $\lg K$	Quelle
Einzähnige Liganden			
Tetrachloroferrat(III)	$[FeCl_4]^-$	-1,2	[Dem92]
Hexamin-Eisen(III)	$[Fe(NH_3)_6]^{3+}$	3,8	[Mar96]
Eisen(III)hydroxid	$Fe(OH)_3$	11,81	[Dol05]
Zweizähnige Liganden			
Ethylendiamin-Eisen(II)	$[Fe(en)_3]^{2+}$	9,6	[Dem92]
Eisen(0)citrat	$[Fe(citrat)]^{3-}$	4,4	[Kön00]
Eisen(III)citrat	$[Fe(citrat)]$	11,5	[Haa02]
Eisen(III)oxalat	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	19,7	[Zsi63]
Ethylendiamin-tetraacetatoferrat(II)	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	14,3	[Schw57]
Ethylendiamin-tetraacetatoferrat(III)	$[Fe(EDTA)]^-$	25	[Schw57]

Tab. 3.1.2-7: Komplexstabilitätskonstanten einiger wichtiger Eisenkomplexe mit ein- oder mehrzähligen Liganden und verschiedenen Oxidationsstufen des Eisens

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

Wie hier klar ersichtlich ist, wird die Stabilität des in Wasser praktisch unlöslichen Eisen-Hydroxids¹ selbst bei Komplexen des Metalls mit mehrzähligen Liganden nur in wenigen Fällen übertroffen. Die geringe Löslichkeit einiger Komplexe, wie etwa des Eisenoxalats, schränkt den Rahmen der möglichen Liganden, die in Reinigungsbädern eingesetzt werden können, weiter ein.

Die hohe Affinität insbesondere des Eisen-(III)-Ions gegenüber Sauerstoffliganden bei gleichzeitiger geringer Neigung zur Bildung von Aminkomplexen im Vergleich zu anderen 3d-Metallen, wie etwa *Cu* und *Ni* ist mit dem **Pearson'schen Säure-Base-Konzept** zu erklären [Pea63], [Pea67], [Wer04]. Dies wird beim Vergleich der Ionenradien einiger Metalle sowie den Komplexbildungskonstanten der Metall-Ionen mit *NH₃* und *OH* in Tabelle 3.1.2-8 ersichtlich:

Metall-Ion	Ionenradius [pm]	$\log K_1(NH_3)$	$\log K_2(OH)$
<i>Al³⁺</i>	0,57	0,8	9,01
<i>Fe³⁺</i>	0,67	3,8	11,81
<i>Cu²⁺</i>	0,72	4,0	6,3

Tab. 3.1.2-8: Ionenradien und Komplexbildungskonstanten der Hydroxo- und der Aminkomplexe der beiden sehr starken Lewis-Säuren *Al³⁺* und *Fe³⁺* und der nur mittelstarken Säure *Cu²⁺* im Vergleich [Mar96], [HolW76]

Als kleine Ionen mit einer hohen positiven Ladungsdichte sind das Eisen-(III)-Ion und das Al-(III)-Ion sehr harte Säuren und bevorzugen als solche entsprechend sehr harte Basen als Komplex-Liganden, wie etwa Sauerstoff-Atome. Dieser Sachverhalt ist auch der Grund, weshalb Metall-Ionen, wie etwa *Cu²⁺* und *Ni²⁺*, beides nur mittelstarke Säuren, stabilere Aminkomplexe als das Eisen und Aluminium bilden, weil das Stickstoff-Atom des Ammoniaks nur ein mittelstarkes basisches Zentrum darstellt. Daher können *Al³⁺*-Ion und *Fe³⁺*-Ion auch weniger effektiv mit Hilfe des SC-1-Bades entfernt werden, als etwa die zweiwertigen 3d-Metall-Ionen.

Micellen-Bildner

Anders als die Vertreter aus der Gruppe der Komplexbildner wurden Micellen-Bildner bisher kaum in der klassischen RCA-Reinigung eingesetzt. In der Halbleitertechnologie sind sie jedoch bei der Entfernung von Abriebrückständen nach der Politur der Halbleiterscheiben nützlich [Fre02], [Vee97].

Über den Mechanismus bei der Entfernung von Partikeln mit Hilfe oberflächenaktiver Stoffe wird beispielsweise bei [Fre02] berichtet. Oberflächen von Feststoffen stellen allgemein Brüche in der Kontinuität der kristallinen Struktur des Festkörpers dar, an denen Spannungen auftreten, bedingt durch die ungeordneten Bindungsverhältnisse relativ zu den grenzflächenfernen Bereichen. Die Spannungen werden beispielsweise durch das vermehrte Auftreten ungesättigter Bindungen verursacht. Tenside können diese Oberflächenspannungen abbauen,

¹ Löslichkeitsprodukt des Eisen-(III)-Hydroxids: $L = 5 \times 10^{-38} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ [Rie99]

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

indem sie sich an den nicht abgesättigten Bereichen der Oberfläche anlagern. Ihr amphoterer Charakter kommt ihnen dabei entgegen, weil er es ihnen ermöglicht, sowohl hydrophile wie hydrophobe Stoffe zu benetzen.

An der Oberfläche adsorbierte Tensidmoleküle verändern die Eigenschaften der Grenzfläche, indem sie die dort wirkenden van der Waals-Kräfte beeinflussen und sie hydrophiler oder hydrophober machen, je nach Art des Lösemittels und des Tensids, um das es sich im Einzelfall handelt. Ionische Tenside tragen auf diese Weise zur Abstoßung von Partikeln bei, weil sie sowohl an der Substratoberfläche als auch an der Oberfläche der Partikel adsorbiert werden und beide Bereiche mit einem gleichgeladenen Film überziehen, der die Abstoßung der Partikel hervorruft.

Die Bedeckung der Substratoberfläche mit Tensidmolekülen ist begrenzt. Hat die Oberfläche den maximal möglichen Bedeckungsgrad erreicht, so benetzen sich die Tensidmoleküle gegenseitig, indem sie so genannte Micellen bilden. Dabei handelt es sich um makromolekulare Teilchenagglomerate mit einem lipophilen Kern und einer hydrophilen Oberfläche, die in dem Lösemittel fein verteilt sind und bei der Entfernung der flüssigen Phase von dieser leicht weggespült werden können. Micellen erhöhen auf diese Weise nicht nur die Löslichkeit der Tensidmoleküle im Lösemittel sondern wirken dabei gleichzeitig als eine Art Käfig für unpolare, schwer in Wasser lösliche Kontaminationen, welche im Zentrum der Micellen eingeschlossen werden.

Die Tabellen 3.1.2-9 und 3.1.2-10 liefern eine Übersicht zu einigen oberflächenaktiven Stoffen, welche bei der Wafer-Reinigung bereits erfolgreich eingesetzt wurden und solchen, die durch Patente als Reinigungsadditive geschützt sind. Auch hier erheben die Angaben keinen Anspruch auf Vollständigkeit sondern sollen lediglich einen Eindruck über die Vielfalt der Optionen bei der Wahl oberflächenaktiver Stoffe für den Reinigungsprozess vermitteln. Die angeführten Beispiele dienen als Anregung bei der Wahl der Ätzbadditive für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ätzexperimente.

Oberflächenaktiver Stoff (Kurzbezeichnung)	Verbindungs-kategorie des oberflächenaktiven Stoffes	Quellen
Isopropanol (IPA)	Alkohole	[San95]
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Alkylsulfate	[Vee97]
Dodecylaminhydrochlorid (DDAH)	Quartäre Alkylammoniumsalze	[Vee97]
Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	Quartäre Alkylammoniumsalze	[Fre02]
Myristylammoniumbromid	Quartäre Alkylammoniumsalze	[Fre02]
Cetylpyridiniumbromid (CPC)	Aromatische Heterocyclen mit Alkyl-Seitenkette am Stickstoff	[Fre02]
Hexadecansulfonsäure	Alkylsulfonsäuren	[Fre02]
Palmitinsäure	Fettsäuren	[Fre02]
Polyethylenglykol- <i>tert</i> - oktylphenylether (Triton X-100)	Aromaten mit Alkyl- und Polyoxyethylenoxid-Seitenketten	[Fre02]

Tab. 3.1.2-9: Einige, bei der Partikelreinigung von Halbleiteroberflächen getestete, oberflächenaktive Stoffe

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung

Geschützte Verbindungsklassen oberflächenaktiver Stoffe	Quellen	Beispielsubstanzen (Handelsbezeichnung und systematischer Name)
Langkettige Diketone	[Rei81]	LIX-54 TM (Henkel) 1-Phenyl-3-isoheptyl-1,3-propanolion
Quartäre Ammoniumsalze	[Ske02] [Car04]	TMAH Tetramethylammoniumhydroxid
Fluorierte Alkylester	[Ila95]	Fluorad-430 TM (3M), Fluorad-431 TM (3M)
Langkettige Polyalkohole	[Ila95]	Surfynol 104 TM (Chemos GmbH) 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decan-4,7-diol
Betaine, Sulfobetaine, Iminodicarbonsäuren	[Ila96] [Car04]	Lonzaine CO TM (Lonza Inc.) Cocoamidopropylbetaine
Aminocarbonsäuren, Iminodicarbonsäuren	[Ila96]	Amphoteric SC TM (Exxon Chemical Co) (eine Alkyliminocarbonsäure)
Amide, Lactone	[Tor99]	N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid
Polyethylenglykolethylether, Polypropylenglykole	[Lee00] [Dav07]	Diethylenglykolethylether, Diethylenglykolbutylether
Aromatische Sulfonate	[Tsu01] [Tor99]	Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure (Puratron 67 TM ICB),
Perfluorierte Carbonsäuren Perfluorierte Sulfonsäuren	[Ame02]	PFOS (Polyfluorooctylsulfonat) PFOA (Polyfluorooctansäure) (3M)

Tab. 3.1.2-10: Einige patentrechtlich geschützte Stoffklassen oberflächenaktiver Stoffe zur Verwendung in Reinigungsmedien für Feststoffsubstrate, insbesondere Halbleiter- und Metalloberflächen

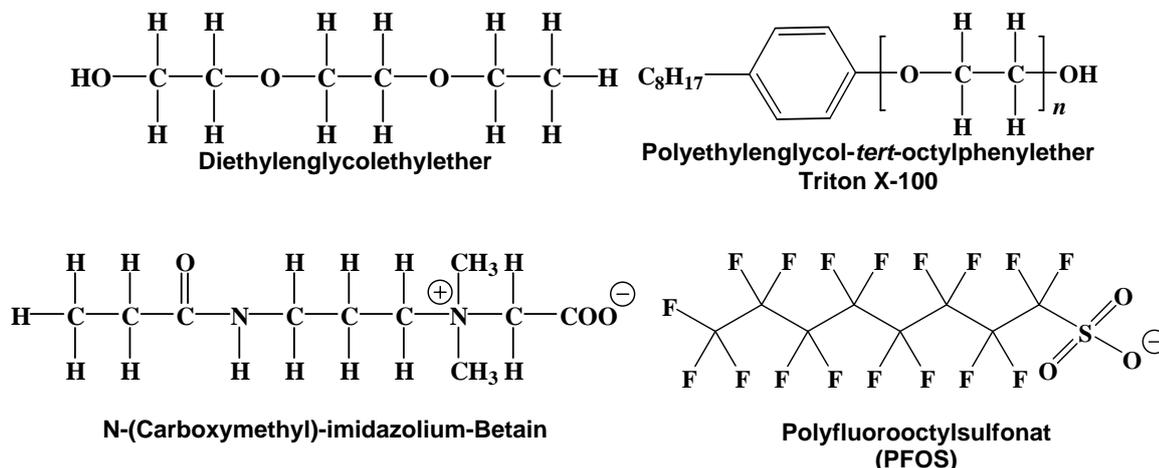


Abb. 3.1.2-7: Strukturformeln einiger zur Partikelreinigung eingesetzter oberflächenaktiver Stoffe aus der Literatur

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung
-

3.1.2.4 Fazit zum Thema: „Reinigungskonzepte für Solarzellen“

§ 3.1.2-1:

Drahtgesägte Wafer-Oberflächen begünstigen durch ihre Beschaffenheit (Rauhigkeit, kristalline Schädigung, wechselnde Hydrophilie) starke Ablagerungen unterschiedlichster Kontaminationen.

§ 3.1.2-2:

Die wichtigste Quelle für metallische Kontaminationen des Wafers ist der Schneiddraht der Drahtsäge; partikuläre Verunreinigungen werden hauptsächlich durch das Schleifmittel (Slurry) verursacht, sei es durch dessen Partikel selbst oder durch Siliziumstaub, der durch das mechanische Einwirken des Schleifmittels produziert wird. Die Trägersubstanz des Schleifmittels bestehend aus PEG hinterlässt darüber hinaus einen nahezu geschlossenen organischen Molekülfilm.

§ 3.1.2-3:

Die Slurry-Reinigung nach dem Drahtsägen wird gegenwärtig in zwei verschiedenen technischen Systemen durchgeführt: Batch- und Inline-Anlagen. Beide Konzepte besitzen gegenüber dem jeweils anderen einige entscheidende Vorteile. Bei der Batch-Anlage ist dies die höhere Flexibilität bei der Ätzmedienvariation und bei Prozessstörungen, bei der Inline-Anlage hingegen das bessere Wafer-Handling und die Prozesskontinuität gegenüber der Prozessfolge beim Batch-System.

§ 3.1.2-4:

Die Slurry-Reinigung erweist sich als sehr effektiv bei der Beseitigung der partikulären Verunreinigungen sowie des organischen Films. Die metallische Kontamination erfolgt hingegen im klassischen Reinigungsprozess in einem gesonderten Schritt nach der Slurry-Reinigung und kann je nach Solarzellenkonzept unterschiedlich aufwändig sein.

§ 3.1.2-5:

Reinigungskonzepte zur Beseitigung metallischer Kontaminationen reichen von einem einzelnen *HCl/HF*-Dip über die vierschrittige HNF-Reinigung bis hin zur sehr aufwändigen RCA-Reinigung.

§ 3.1.2-6:

Die RCA-Reinigung ist das älteste Konzept zur Metallreinigung, das in der Halbleiterindustrie eingesetzt wird. Sie besteht aus basischen und sauren Ätzreinigungsbädern und zahlreichen Spülschritten mit hoch reinem Wasser. Neuere Reinigungskonzepte auf der Basis von Ozon als Oxidationsmittel drängen jedoch in der letzten Zeit auf den Markt und liefern viel versprechende Ergebnisse. Ihre Entwicklung war Bestandteil umfassender Rationalisierungsmaßnahmen des klassischen Reinigungskonzeptes.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
3.1.2 Stand der Technik bei der Wafer-Reinigung
-

§ 3.1.2-7:

Die Rationalisierung der RCA-Reinigung erfolgte entlang zweier Stränge: 1. einer Verbesserung ihres Reinigungseffektes und 2. einer Verkürzung des Reinigungsprozesses mit dem Ziel einer Reduzierung des Chemikalienverbrauchs und der Prozesszeit.

§ 3.1.2-8:

Die Motivation bei der Einführung organischer Additive in den klassischen Reinigungsbädern lag in der Behebung einiger Schwierigkeiten, welche beim klassischen Reinigungsverfahren vermehrt auftraten, etwa der Verlust des Ätzmittels, z. B. des Ammoniaks, in den SC-Bädern oder die Aufrauung der Substratoberflächen hervorgerufen durch starke Gasentwicklungen in den Bädern.

§ 3.1.2-9:

Organische Additive lassen sich bezüglich ihrer Wirkung in drei Kategorien klassifizieren, wobei einige Substanzen mehreren Kategorien zugeordnet werden können. Diese drei Gruppen sind: 1. organische Basen, 2. Komplexbildner, insbesondere Chelatkomplexbildner und 3. Micellen-Bildner.

Organische Basen besitzen höhere Siedepunkte als der Ammoniak und verlängern dadurch die Ätzwirksamkeit der Bäder.

Chelatkomplexbildner dienen der Metallreinigung, indem sie Metall-Ionen in den SC-Bädern, vorzugsweise des SC-1-Bades, binden und so deren katalytische Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxids reduzieren.

Micellen-Bildner werden vorwiegend bei der Beseitigung partikulärer und organischer Verunreinigungen eingesetzt.

§ 3.1.2-10:

Die Eignung eines Chelat-Komplexbildners als effektives Reinigungsreagenz für metallische Kontaminationen bemisst sich sowohl an dessen Affinität zur metallischen Verunreinigung als auch an der Wasserlöslichkeit des sich bildenden Komplexes.

Aussichtsreichste Kandidaten für Chelate sind Aminoalkylencarbonsäuren und Aminoalkylenphosphonsäuren.

- 3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur
-

3.2 Die nasschemische Textur monokristalliner Siliziumsolarellen-Wafer

Im klassischen Solarzellenherstellungsprozess schließt der Reinigung unmittelbar die Textur der Wafer an. Über die Bedeutung der Oberflächentextur für die Solarzelle ist bereits in Kapitel 1 dieser Arbeit berichtet worden.

Kernanliegen der diesem Abschnitt zu Grunde liegenden Experimentreihen war die Suche nach geeigneten Alternativen zu 2-Propanol als Texturmittel, welche nicht über die Nachteile des Alkohols verfügen. Dabei wurden 45 verschiedene organische Substanzen verschiedener Stoffklassen bei gleicher Gewichtskonzentration im Ätzbad getestet und die dabei erzielten Ergebnisse qualitativ miteinander verglichen. Mit den aussichtsreichsten Substanzen wurden im Anschluss ausführlichere Experimentreihen durchgeführt, bei denen sowohl die Texturmittel- als auch die Ätzmittel-Konzentration variiert wurde.

Die mit Hilfe der neuen Substanzen prozessierten Wafer wurden nicht nur im Hinblick auf ihre optische Qualität, sondern auch auf ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht, welche in der Solarzellenfertigung ebenso wichtig sind, wie dies bereits in Kapitel 1 ausgeführt wurde.

Als Substrate dienten bei den diesem Kapitel zu Grunde liegenden Experimentreihen sowohl drahtgesägte Wafer, als auch Proben, die mit Hilfe des LCP-Verfahrens hergestellt wurden und über eine rauere Oberfläche verfügten, aber gleichzeitig über eine deutlich geringere Schädigungstiefe.

Die neuen Texturmittel dienen als Grundlage für eine Neugestaltung der nasschemischen Schritte ausgehend von der Slurry-Reinigung nach dem Drahtsägen, welche als Teilschritt obsolet wird, wenn der Wafering-Prozess laserbasiert ist, bis hin zur Metall- und Partikelreinigung nach der Textur und vor der Emitter-Diffusion.

Das Kapitel beginnt mit einer kurzen Darstellung des derzeitigen Standes der Technik bei der Wafer-Textur. Es schließt eine straffe Übersicht zu den wichtigsten gegenwärtigen Deutungsansätzen zum Mechanismus der Textur an, auf deren Basis die Suche nach neuen Texturmedien im Rahmen dieser Arbeit fußt. Den theoretischen Ausführungen folgt die Schilderung des experimentellen Vorgehens sowie der dabei erzielten Ergebnisse, gefolgt von einem eigenen Deutungsansatz zum beobachteten Texturverhalten der verschiedenen Substanzklassen. Das Kapitel schließt auch hier mit einem Fazit ab, in dem die wichtigsten Erkenntnisse dieses Abschnitts zusammengefasst werden.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur

3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur

3.2.1.1 Stand der Technik bei der basischen Textur

Genau wie die Wafer-Reinigung so ist auch die Wafer-Textur in zwei möglichen Systemen, einem Batch- und einem Inline-Verfahren durchführbar, wobei in beiden Fällen ähnliche Badkompositionen zum Einsatz kommen. Die Texturanlagen ähneln in ihrer technischen Ausführung jenen Systemen, die auch bei der Wafer-Reinigung eingesetzt werden.

Texturlösungen zur Anwendung auf monokristallinen Silizium-Substraten besitzen einen basischen pH-Wert, hervorgerufen durch darin gelöste Alkalimetall-Salze, in der Regel Alkalimetallhydroxide oder -Carbonate.

Sie zeigen – je nach Konzentration in wässriger Lösung – einen mehr oder weniger starken anisotropen Ätzangriff auf monokristallinen Silizium-Oberflächen, der eine Voraussetzung für die Bildung der speziellen geometrischen Oberflächenstrukturen, der Zufallspyramiden, ist.

Die Lösungen enthalten häufig neben dem Ätzmittel noch verschiedene Additive, welche in den Ätzmechanismus unmittelbar eingreifen können und dabei z. B. den Ätzanisotropiefaktor beeinflussen.

Die Additive sind größtenteils organische Substanzen, sehr häufig kurzkettige Alkohole, wie etwa Isopropanol [Vaz99], Glykol [Hol98], [Hol02] oder Alkalisalze von Carbonsäuren, wie etwa Natriumacetat [Xi04]. Allerdings sind auch anorganische Spezies mit zufriedenstellender Texturwirkung bekannt und finden vereinzelt ebenfalls Anwendung. Dazu zählen beispielsweise Natriumcarbonat [Chao97], [Nis00], [Spa03] oder Dinatriumhydrogenphosphat [Xi03], wobei Alkalimetallcarbonate aufgrund ihres hohen pH-Wertes nicht nur als Texturmittel, sondern auch gleichzeitig als Ätzmittel fungieren können.

Das älteste, aber zurzeit immer noch am häufigsten eingesetzte Textursystem ist eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung mit Konzentrationen des Ätzmittels von in der Regel bis zu 5 Gew.-% und Isopropanol als Texturadditiv [Kin91], [Sin01], [Xi03], [Mar07].

Auch das gegenwärtig am Fraunhofer ISE angewandte Textur-Verfahren besitzt diese Zusammensetzung als Grundlage.

Tabelle 3.2.1-1 liefert eine kurze Charakteristik des derzeitigen Prozesses, der als Referenz für die in dieser Arbeit zum Thema Wafer-Textur durchgeführten Experimente diente.

Der Mechanismus bei der Entstehung topographischer Unebenheiten auf monokristallinen Silizium-Oberflächen im Zuge der Prozessierung in basischen Ätzlösungen ist schon lange

Konzentration Ätzmittel (KOH)	2 Gew.-%
Konzentration Texturmittel (IPA)	4 Gew.-%
Badtemperatur	80 °C
Prozesszeit	35 – 40 min.
Mittlere Kantenlänge der Zufallspyramiden	10 – 15 μm
Gewichtete Reflexion R_w im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 900 \text{ nm}$	12 – 12,5 %

Tab. 3.2.1-1: Prozessparameter für den gegenwärtigen Standard-ISE-Textur-Prozess

Gegenstand intensiver Untersuchungen. Dies beruht vor allem auf dem praktischen Nutzen der daraus ableitbaren Erkenntnisse, der bisher vor allem darin lag, die Oberflächenrauheit und die

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur
-

kristalline Schädigung der geätzten Silizium-Oberflächen im Zuge eines Ätzangriffes des Substrats gleichzeitig zu minimieren, was vor allem für die Chipfertigung von erheblicher Bedeutung ist. Für die Solarindustrie spielt dieser Aspekt zwar keine wesentliche Rolle; trotzdem hat auch sie von den systematischen Untersuchungen des Ätzprozesses profitiert. So sind beispielsweise neue Erkenntnisse bezüglich des Einflusses verschiedener Tenside auf den Texturprozess vor allem für die Suche nach praktikablen Alternativen zum klassischen Ätzbad-Zusatz 2-Propanol nützlich.

IPA besitzt in der technischen Anwendung einige entscheidenden Nachteile, wie etwa seine hohe Flüchtigkeit und seinen niedrigen Siedepunkt, seine Brennbarkeit und seine Explosionsfähigkeit in Luftgemischen [Mel04]. Darüber hinaus ist halbleiterraues IPA eine kostspielige Chemikalie, welche die Prozesskosten erheblich in die Höhe treibt. Seine Substitution durch preisgünstigere Alternativen besitzt daher auch einen starken kommerziellen Anreiz.

3.2.1.2 Eine mechanistische Betrachtung der basischen Textur

In der Literatur gibt es bis heute noch kein einheitliches, exaktes Deutungsmuster für den mechanistischen Ablauf der basischen Textur monokristalliner Silizium-Oberflächen. Gleichwohl erscheinen vor dem Hintergrund immer zahlreicher werdender experimenteller Ergebnisse zu diesem Thema einige Erklärungsansätze wahrscheinlicher als andere. Einige beobachtete Phänomene beim Textur-Prozess sind noch nicht vollständig verstanden. Lediglich grobe Tendenzen im Ätzverhalten, etwa bei Variation der Badkonzentration können bisher mit gewisser Zuverlässigkeit angegeben werden.

Es gibt eine Reihe von Faktoren, welche in der Literatur als relevante Einflussgrößen für die Textur einer Silizium-Oberfläche in Frage kommen; dabei spielen Badeigenschaften ebenso eine Rolle wie Eigenheiten der Substratoberfläche oder des Bulk-Materials.

Zu den relevanten **Badeigenschaften** zählen nach bisherigen Erkenntnissen beispielsweise: Badtemperatur, Konzentrationen der aktiven Spezies, Badkontaminationen und die Löslichkeit der Produkte, des Wasserstoffs und der Silicate, im Ätzbad und an der Grenzschicht zwischen Flüssigkeit und Substrat.

Wichtige **Substrateigenschaften** sind etwa die kristalline Orientierung und die Benetzung der Oberfläche, Art und Umfang der Schädigung sowie der Kontaminationsgrad der Oberfläche und des Bulk-Materials.

Darauf aufbauend gibt es einige unterschiedliche Theorien, von denen hier nur die wichtigsten kurz dargestellt werden sollen. Eine ausführlichere Diskussion der verschiedenen Deutungen des Texturprozesses im Hinblick auf ihre Plausibilität vor dem Hintergrund vorhandener empirischer Daten zur basischen Textur findet man beispielsweise bei [Schr00] und [Pod02].

Die Entstehung von Zufallspyramiden auf einer monokristallinen Silizium-Oberfläche basiert im Wesentlichen auf zwei Effekten: 1. dem anisotropen Ätzangriff der Oberfläche durch basische Systeme und 2. der zeitlich und räumlich zumindest partiellen Maskierung der Oberfläche durch Fremdstoffe und dem dadurch hervorgerufenen inhomogenen Materialabtrag auf verschiedenen makroskopischen Arealen des Silizium-Substrats.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur

3.2.1.2.1 Der Anisotropie-Effekt

Der anisotrope Ätzangriff basischer Medien auf die Oberfläche führt dazu, dass unter bestimmten Bedingungen (110)- und (100)-Ebenen bedeutend schneller geätzt werden, als etwa (111)-Ebenen. Er ist die Ursache für die strenge Geometrie der nicht-planaren Oberflächenstrukturen, welche sich im Zuge des Ätzprozesses ausbilden, bei denen es sich auf (100)-Oberflächen in aller Regel um tetragonale, in seltenen Fällen um oktagonale Pyramiden handelt.

Für die Ätzanisotropie basischer Systeme auf monokristallinen Silizium-Oberflächen gibt es in der Literatur mehrere Theorien:

Bei [Bea78] ist die unterschiedliche Ätzgeschwindigkeit der verschiedenen Oberflächen auf variierende Dichten an Oberflächenatomen und voneinander abweichende Oberflächenenergien bei den Substraten mit unterschiedlichen Kristallorientierungen zurückzuführen. Tabelle 3.2.1-2 zeigt die Silizium-Atomdichten und Oberflächenenergien der drei kristallographischen Orientierungen an Silizium-Substraten, auf welche Bean in seinen Arbeiten Bezug nimmt:

Kristallographische Orientierung	Bindungsdichte [$\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$]	Oberflächenenergie [$\times 10^{14} \text{ eVcm}^{-2}$]
(100)	6,8	13,3
(110)	9,4	9,4
(111)	11,8	7,6

Tab. 3.2.1-2: Bindungsdichten und Oberflächenenergien von Silizium-Substraten mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung in Anlehnung an [Bea78].

Nach [Ken79] resultiert die Ätzanisotropie auf Silizium-Oberflächen aus deren unterschiedlichem Oxidationsgrad. [Ken79] vertritt die Meinung, dass die (111)-Flächen von einem dichteren Oxidfilm bedeckt sind als etwa die (100)-Flächen. Die Abtragsgeschwindigkeit der Flächen wird dabei durch die Löslichkeit des Oxidfilms bestimmt. Dieser Ansatz wurde jedoch durch Arbeiten von [Rap93], [All93] und [Wat96] widerlegt.

[Pal91] begründen den Anisotropie-Effekt mit einer sterischen Hinderung des Angriffs der reaktiven Teilchen auf die Bindungen der Oberflächen-Atome mit Atomen darunter liegender Schichten. Dieser Angriff ist bei den Oberflächen-Atomen der (111)-Flächen schwieriger als auf (100)-Flächen. Auch für [Sei86], [Sei90] ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruch der Bindung zwischen den *Si*-Oberflächen-Atomen und *Si*-Atomen tieferer Schichten. Die Ätzanisotropie beruht auf unterschiedlichen Stärken dieser Bindungen.

[All93] heben die schnellere Substitution der Si-H-Bindungen an der Oberfläche der (100)-Ebenen durch *Si-OH*-Bindungen hingegen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hervor. Oberflächen-Atome auf (100)-Flächen besitzen zwei *Si-H*-Bindungen, *Si*-Atome auf (111)-Flächen hingegen nur eine, dafür aber eine stabilere *Si-Si*-Bindung mehr. *Si-H*-Bindungen müssen zuerst durch *Si-OH*-Bindungen ausgetauscht werden, ehe sich das *Si*-Atom von der Oberfläche lösen kann.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur

Angreifendes Teilchen ist wie bei [Pal91] das Wassermolekül und nicht die in basischen Lösungen ebenfalls zahlreich vorhandenen Hydroxid-Ionen, obwohl deren Anwesenheit für einen schnellen Abtrag des Siliziums unverzichtbar ist. Nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung ist die Theorie von Allongue et al. (1993) jene, der die meisten Autoren folgen und deren Aussagen zur Ätzreaktion auch als Basis für die in dieser Arbeit ausgeführten Deutungsansätze dienen.

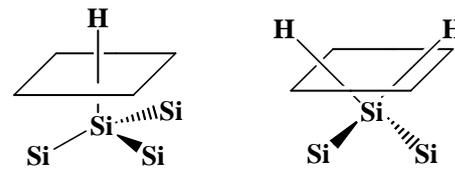


Abb. 3.2.1-1: Silizium-Oberflächen-Atom an einer (111)-Oberfläche (links) und einer (100)-Oberfläche (rechts). *Si-H*-Bindungen können während des Ätzprozesses leichter gespalten werden als *Si-Si*-Bindungen. Aus diesem Grund ist die Ätzrate auf (111)-Oberflächen geringer.

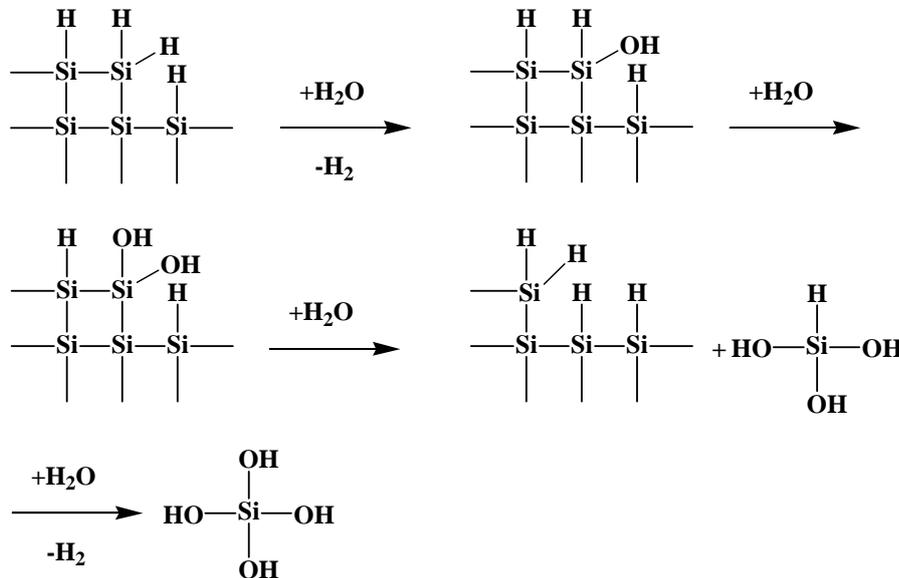


Abb. 3.2.1-2: Wahrscheinlicher Ätzmechanismus einer wässrigen Lösung an einer monokristallinen Silizium-Oberfläche nach [All93].

Gleichwohl gibt es aber auch andere Theorien. Für [Bau98] beispielsweise kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt als eine SN_2 -Reaktion an *Si*-Atomen der Oberfläche aufgefasst werden, wobei es sich beim angreifenden Teilchen hier um ein Hydroxid-Ion und kein Wasser-Molekül handelt. Dieses bildet mit dem Silizium einen trigonal-bipyramidalen Komplex als Übergangszustand, bevor sich das Silizium-Atom von der Oberfläche löst. Die Bildung dieses Komplexes ist nach [Bau98] bei (100)-Oberflächen mit weniger Verzerrungseffekten verbunden als bei (111)-Oberflächen. Dies könne nach Ausführungen der Autoren mit der Bindungsgeometrie der Oberflächenatome belegt werden und sei der eigentliche Grund für die starke Ätzanisotropie auf Siliziumsubstraten in basischen Lösungen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur

3.2.1.2.2 Der Maskierungseffekt

Der Anisotropie-Faktor, das Verhältnis der Ätzgeschwindigkeiten auf Oberflächen mit verschiedener Kristallorientierung, bestimmt zwar die Geschwindigkeit des Wachstums der sich bildenden Pyramiden ebenso wie die Größe der Winkel zwischen den Pyramidenflächen; der Anisotropie-Effekt ist aber nicht der eigentliche Grund für deren Entstehung. Jede Pyramide besteht aus aufeinander geschichteten, verschieden großen {100}-Ebenen (vgl.: **Abb. 3.2.1-3**). In diesem Verband ist keine (100)-Ebene bezüglich der Geschwindigkeit ihres Abtrags gegenüber den anderen benachteiligt, es sei denn, der Zugang an Ätzteilchen zu bestimmten Ebenen wird durch gewisse Effekte, die an der Grenzfläche während des Ätzprozesses auftreten, empfindlich blockiert, etwa durch einen dichten Molekülfilm oder deponierte Feststoffpartikel an Teilen der Substrat-Oberfläche.

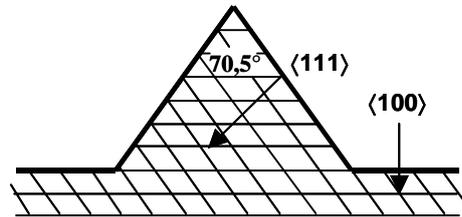


Abb. 3.2.1-3: Kristallorientierungen in einer Zufallspyramide beim basischen Ätzen monokristalliner Siliziumsubstrate [Hai06]

Die temporäre oder ständige **Maskierung der Oberfläche** durch beim Ätzprozess entstehende oder in der Lösung bereits vorhandene Stoffe als Auslöser für die Bildung von Zufallspyramiden ist eine von fast allen Autoren vertretene Hypothese. Bei der Definition der chemischen Beschaffenheit dieser Ätzmasken gehen die Meinungen jedoch bisher scheinbar etwas auseinander. Die **Partikel-Theorie** besitzt als zentrale These die Annahme, dass Feststoffablagerungen die Ätzblockade verursachen. Dabei sind es entweder Alkalimetallsilicate, die als Reaktionsprodukt beim Ätzprozess gebildet werden und nur begrenzt wasserlöslich sind [Schn90], [Bha93], oder Oxid-Präzipitate, die aus dem Herstellungsprozess des Reinsiliziums stammen und beim Ätzprozess freigelegt werden [Mat92].

Das Vorhandensein kleiner Feststoffpartikel auf der Wafer-Oberfläche während des Texturprozesses konnte auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten festgestellt werden (vgl.: **Abb. 3.2.1-4**).

Ihr relativ hoher Sauerstoffanteil von bis zu 35 Atom-% lässt darauf schließen, dass es sich dabei zumindest partiell auch um Silicate oder Silizium-Oxide handeln kann. Ob ihr Ursprung jedoch in einer Abscheidung aus der Ätzlösung oder einem Freilegen von Oxid-Präzipitaten im Siliziumkristall im Zuge des schichtweisen Materialabtrags liegt, konnte hier nicht geklärt werden.

An dieser Stelle soll jedoch erwähnt werden, dass Zufallspyramiden als Texturmuster auch bei Fz-Wafern auftreten, die keine hohen Sauerstoffkontaminationen aufweisen, wie dies

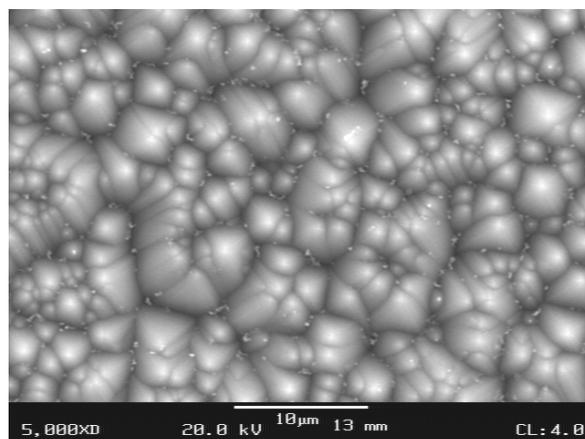


Abb. 3.2.1-4: Feststoffablagerungen in Pyramidentälern auf einer texturierten Wafer-Oberfläche. Eine EDX-Untersuchung der auf der REM-Aufnahme hell erscheinenden Partikel ergab neben Silizium einen relativ hohen Sauerstoff-Anteil von bis zu 35 Gew.-%.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur
-

beim Cz-Material der Fall ist. Freigelegte Sauerstoff-Präzipitate können daher zumindest nicht der alleinige Grund für die Pyramidenbildung sein.

Einen auf den ersten Blick konträren Standpunkt bezüglich des Maskierungseffektes vertritt die **Gasbläschen-Theorie**. Gleich eine ganze Reihe von Autoren (z.B.: [Vu96], [Camb95], [Pal91]) sieht die beim Ätzprozess entstehenden Wasserstoffblasen als relevante Ätzmasken beim Texturprozess an. Neuere Untersuchungen von [Yan05] und [Che02] zum Einfluss von Beschallungen der Substratoberfläche mit Ultraschall auf die sich während des Ätzprozesses ausbildende Rauigkeit der Oberfläche belegen diese Theorie. Auch die Deutung der Experimentergebnisse dieser Arbeit baut auf diesem Erklärungsmodell auf. Beiden Maskierungstheorien gemeinsam ist neben der Tatsache, dass als zentraler Auslöser der Pyramidenbildung die partielle Blockierung der Oberfläche angenommen wird, auch die These, dass die Pyramiden *passiv* gebildet werden, indem ihre Umgebung abgetragen wird, während die Pyramiden selbst vom Ätzangriff ausgespart bleiben. Obwohl eine ganze Reihe experimenteller Ergebnisse im Sinne dieser Theorie interpretiert werden kann, ist sie doch nicht das einzige Deutungskonzept für die Pyramidenbildung.

Einen sehr konträren Ansatz stellt das **Wachstumsmodell** von [Tan94], [Tan96] dar. Sie gehen davon aus, dass an der Entstehung der Zufallspyramiden *aktive* Wachstumsprozesse beteiligt sind, im Zuge derer sich bereits in Lösung gegangenes Silizium aus lokal übersättigter Lösung wieder in Pyramidenform abscheidet. Dieser Vorgang der Pyramidenbildung erscheint deswegen als dominierender Mechanismus für die sehr hohe Anzahl an Zufallspyramiden bei der gezielten Textur nicht realistisch, weil die Ätzprozesse fern jener Bedingungen ablaufen, unter denen eine Redeposition elementaren Siliziums in großem Stil thermodynamisch möglich scheint [Schr00].

3.2.1.2.3 Die besondere Rolle des Wasserstoffs bei der Texturbildung

Als häufigster Grund für die Ausbildung einer homogenen Textur mit hoher Pyramidendichte wird die Maskierung der Oberfläche durch Adhäsion der Wasserstoff-Gasbläschen an der Substrat-Oberfläche angenommen, wobei der genaue Effekt der dadurch entfaltet wird, nicht vollständig geklärt ist.

[Schr00] bestreitet, dass ein **dauerhaftes** Anhaften einer Gasblase an einer bestimmten Stelle der Oberfläche stattfindet und schließlich in die Ausbildung einer Pyramidenspitze mündet, glaubt allerdings, dass H_2 -Blasen sehr wohl das Pyramidenwachstum fördern können, indem sie nur **zeitweise** bestimmte Bereiche sich bildender Plateaus auf der Wafer-Oberfläche blockieren und dann auf der Oberfläche **weiter wandern**. Diese Blasenwanderung, wie sie sich Schröder vorstellt, setzt entsprechend starke Adhäsionseffekte zwischen den Bläschen und der Oberfläche voraus. Die sich beim Textur-Prozess ausbildenden Plateaus entstehen nach Schröder durch laterales Ätzen von {111}-Si-Oberflächen das in [112]-Richtung fortschreitet, wobei der Siliziumkristall Monolage für Monolage abgetragen wird. Der Einfluss der H_2 -Blasen auf die Pyramidenbildung ist dabei umso größer, je länger ihre Verweildauer auf der Oberfläche ist. Diese ist wiederum bei geringer Wasserstoffentwicklung und niedriger Ätzrate am längsten. Solche Bedingungen werden bevorzugt bei niedrigen KOH-Konzentrationen, starker Hydrophobie der Oberfläche und niedriger Prozesstemperatur geschaffen.

[All92] haben bei tunnelmikroskopischen Untersuchungen des Ätzvorgangs auf Siliziumsubstraten in NaOH-Lösungen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur
-

Wasserstoff-Entwicklung und dem Ätzabtrag festgestellt, der dadurch gekennzeichnet ist, dass eine starke Wasserstoffentwicklung dem Abtrag entgegenwirkt, ihn aber nicht vollständig stoppt. Diese Erkenntnis ist ein sehr starker Beleg für den Maskierungseffekt der Wasserstoffblasen an der Siliziumoberfläche, belegt aber nicht eindeutig den Zusammenhang zwischen der Oberflächenmaskierung durch den Wasserstoff und der Bildung der Zufallspyramiden.

[Pal91] untersuchten den Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauheit von Siliziumsubstraten, die in *KOH*-Lösungen geätzt wurden und einigen Versuchsparametern. Sie kamen dabei zum Schluss, dass es primär die Lösemittleigenschaften des Ätzbades sind, welche die Beschaffenheit der Bläschen, etwa deren Größe, und deren Verhalten, z. B. deren Ausgasen, beeinflussen. Als relevante Eigenschaften nennen sie beispielsweise die Konzentration der Lösung, deren Oberflächenspannung und Viskosität, die Dichte des Lösemittels sowie die Löslichkeit der H_2 -Bläschen darin. Als weniger entscheidend betrachten sie hingegen die Form der Entstehung der Bläschen.

Beide in Betracht gezogenen Ätzteilchen, sowohl die Wassermoleküle, als auch die Hydroxid-Ionen bevorzugen als Angriffspunkt hydrophile Bereiche, während der gebildete Wasserstoff in Form unpolarer Moleküle eher an hydrophoben Zonen anzutreffen ist. Die Folge ist eine Wanderung der Wasserstoff-Bläschen an der Substratoberfläche vom Ort ihrer Entstehung, welcher vorwiegend hydrophil ist, hin zu den vorwiegend hydrophoben Bereichen, wo sie besser adsorbiert werden können. Diese Stellen sind dann Keimpunkte für Oberflächenrauheiten. Beim chemischen Ätzen wechseln diese Keimpunkte aufgrund der Bläschenwanderung an der Substratoberfläche kontinuierlich, so dass ständig andere Punkte der Oberfläche blockiert werden.

Darüber hinaus scheiden sich Wasserstoffblasen aus elektrostatischen Gründen bevorzugt an exponierten Strukturen der Oberfläche ab, z. B. schon bestehenden Pyramidenspitzen, was diese zusätzlich stabilisiert. Auch dieses Phänomen spricht für einen starken Maskierungseffekt der Wasserstoff-Bläschen. Unter Rückgriff auf [Vee01] verweist [Pod02] in diesem Zusammenhang auf die Tatsache, dass sich Partikel-Theorie und Bläschen-Theorie hier sehr gut miteinander vereinbaren lassen: Suspendierte Feststoff-Partikel bevorzugen als Ort ihrer Ablagerung Phasengrenzflächen, die an der Oberfläche der an den Pyramidenspitzen adsorbierten Gasbläschen besonders zahlreich auftreten. Auf diese Weise können Gasbläschen und abgeschiedene Feststoff-Partikel in einer konzertierten Weise zur Maskierung der Oberfläche und zur Pyramidenbildung beitragen.

3.2.1.2.4 Der Einfluss oberflächenaktiver Stoffe im Ätzbad auf die Texturbildung

In der Literatur wird ein sehr uneinheitliches Bild bezüglich der Wirkung oberflächenaktiver Additive in basischen Ätzlösungen auf die Texturwirkung der Lösung gezeichnet. Im Mittelpunkt der meisten Arbeiten steht das Streben nach neuen Ätzbadditiven, welche die Rauigkeit der mit basischen Ätzlösungen behandelten Silizium-Substrate auf ein Minimum reduzieren. Die Ausbildung von Ätzhügeln und Zufallspyramiden wird dabei als nachteilig angesehen.

Zum Teil führt der Einsatz ein und desselben organischen Zusatzes zu sehr konträren Wirkungen auf die Substratoberflächen-Topographie. Dieses Verhalten wurde von [Zub01] durch Experimentreihen mit ausführlichen Parametervariationen am Beispiel von 2-Propanol (IPA) demonstriert. So z.B. sinkt die Ätzrate basischer IPA-Gemische auf Silizium-Substraten zwar bei fast allen Konzentrationskonstellationen, aber makroskopisch feststellbare

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur
-

Auswirkungen des Zusatzes auf die Ätzanisotropie zeigen sich nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich. Dies ist auch der Grund dafür, weshalb IPA sowohl für eine Glättung von Silizium-Oberflächen während des basischen Ätzens in der Chip-Technologie als auch zur Textur von Solarzellen-Wafern eingesetzt werden kann. [Zub01] haben in diesem Zusammenhang beispielsweise nachgewiesen, dass IPA-Beimengungen in stark basischen Ätzsystemen mit zunehmender Konzentration des Alkohols im Ätzbad einen wachsenden glättenden Effekt auf die Halbleiteroberfläche ausüben, wobei dieser Einfluss auf die Beschaffenheit der geätzten Substratoberfläche auch mit zunehmender *KOH*-Konzentration zum Tragen kommt.

Eine wesentliche Rolle bei der Wirkung des Texturmittels auf die Oberfläche scheint demnach dessen Konzentration in der Ätzlösung zu spielen, wobei die organischen Texturmittel wie etwa IPA in Konzentrationen von nur wenigen Gewichtsprozent (< 10 Gew.-%) eingesetzt, eine befriedigende Texturwirkung entfalten, während die anorganischen Spezies, wie etwa das Natriumcarbonat, in hohen Konzentrationen von bis zu über 20 Gew.-% der Ätzlösung beigemischt werden, um das Substrat zu texturieren.

Der Einfluss der Zusätze auf die Ätzanisotropie wird mit einem abweichenden Benetzungsverhalten auf den Oberflächen mit unterschiedlicher Kristallorientierung gedeutet. Auch für die sinkende Ätzrate werden fast durchweg ähnliche Erklärungsansätze gefunden: Ein Oberflächenfilm des oberflächenaktiven Zusatzes blockiert das Vordringen der Ätzteilchen zum Substrat und behindert dadurch den Ätzangriff [Zub02]. Der molekulare Aufbau des Tensids beeinflusst die Beschaffenheit des Oberflächenfilms und kann in manchen Fällen qualitativ sehr einfach zur erzielten Ätzrate in Beziehung gesetzt werden, wie beispielsweise bei Studien von [Mol01].

Als grobe Regel gilt dabei: Anionische und kationische Tenside tendieren dazu, bei Anwesenheit in basischen Lösungen, deren Ätzangriff auf Silizium-Substraten relativ zur tensidfreien Lösung zu erhöhen [Div99], [Yan05]. Ein gegensätzliches Verhalten wird häufig bei nichtionischen Tensiden beobachtet [Div99], zu denen auch das IPA zu zählen ist.

Auch der Einsatz von Tensiden, die zur Komplexbildung mit Silicaten neigen, ist bereits von einigen Autoren getestet worden [Mol99]. Einige dieser Zusätze erhöhen die Ätzrate der basischen Lösungen deutlich. Die Autoren erklären dies mit einem schnelleren Abtransport des schwerlöslichen Ätzproduktes Silicat von der Grenzfläche in die Lösung. Parallel dazu wird der ebenfalls beim Ätzprozess freigesetzte Wasserstoff chemisch von den Tensidmolekülen gebunden, wodurch sein Maskierungseffekt auf die Oberfläche torpediert werden kann. Damit wird nicht nur die Ätzrate der Lösung erhöht, sondern auch das mit dem Maskierungsvorgang eng verbundene Aufrauen der Substratoberfläche gehemmt. Nicht alle der getesteten Komplexbildner neigen jedoch zu solch einem Verhalten, das spezielle Molekülstrukturen voraussetzt, wie etwa eine Azo-Gruppe im vorliegenden Fall, an die der Wasserstoff addieren kann [Mol99].

Eine weniger spezielle Wirkungsweise von Tensiden auf die sich ausbildende Oberflächentopographie während des basischen Ätzprozesses besteht in der Veränderung der Hydrophilie der Substratoberfläche. An hydrophilen, polaren Oberflächen ist, wie oben bereits beschrieben, die Adhäsion des unpolaren Wasserstoff-Moleküls weit weniger ausgeprägt als an hydrophoben, unpolaren Bereichen. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Oberflächentextur wurden bereits beschrieben.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur

Tabelle 3.2.1-3 enthält eine Aufstellung einiger Publikationen zu den bisher am häufigsten getesteten Texturmitteln, organischen wie den anorganischen Ursprungs, mit dazugehörigen Prozessparametern.

Texturmittel	Ätzmittel	Konzentrationen der Badadditive	Badtemperatur [°C]	Ätzzeit [min.]	Literaturquelle
Organische Additive					
2-Propanol (IPA)	<i>KOH</i>	c(IPA) = 1-20 Vol.-% c(<i>KOH</i>) = 1-5 Gew.-%	70-90	10-30	[Kin91]
IPA + Ethylenglykol + $SiO_3^{2-} + O_2$	<i>KOH/NaOH</i>	c(IPA) = 0,5-5 Vol.-% c(CH_3OH) ₂ = 0,5-5 Vol.-%	60-80	5-20	[Hol98]
IPA	<i>NaOH</i>	c(IPA) = 3-10 Vol.-% c(<i>KOH</i>) = 1,5-3,5 Gew.-%	77-85	20	[Vaz99]
IPA	<i>KOH</i>	c(IPA) = 20 Vol.-% c(<i>KOH</i>) = 2-40 Gew.-%	80 ± 1	5-45	[Sin01]
IPA	<i>KOH</i>	c(IPA) = 1-5 Vol.-% c(<i>KOH</i>) = 3-7 Gew.-%	70-90	40	[Spa03]
CH_3COONa	<i>NaOH</i>	c(CH_3CO_2Na) = 10 Gew.-% c(<i>NaOH</i>) = 2,5 Gew.-%	85	35	[Xi04]
1,4-Cyclohexandiol (CHX) + Si	<i>KOH</i>	c(<i>KOH</i>) = 20 g/L c(CHX) = 50 g/L c(Si) = 18-24 g/L	90	10	[Bir08]
Anorganische Additive					
$Na_2CO_3 + NaHCO_3$	Na_2CO_3	c(Na_2CO_3) = 8-23 Gew.-%	80-100	10	[Nis00]
$Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O + Na_2HPO_4$	Na_3PO_4	c(Na_3PO_4) = 5-12,5 Gew.-%	75-85	15-30	[Xi03]
$Na_2CO_3 + NaHCO_3$	Na_2CO_3	c(Na_2CO_3) = 12 Gew.-% c($NaHCO_3$) = 1,5 Gew.-%	90	40	[Spa03]
Na_2CO_3	Na_2CO_3	c(Na_2CO_3) = 19-23 Gew.-%	90-95	20-25	[Mel04]

Tab. 3.2.1-3: Einige organische und anorganische Texturmittel für monokristalline Siliziumsubstrate aus der Literatur.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.1 Die Wafer-Textur monokristalliner Siliziumsubstrate in der Literatur
-

3.2.1.3 Fazit zu den theoretischen Ausführungen zur Wafer-Textur

§ 3.2.1-1:

Wafer-Texturierung bedeutet in der Photovoltaik das gezielte Versehen der Oberfläche mit topographischen Strukturen, welche zur Minderung der Reflexionsverluste am Substrat beitragen. Die Wafer-Texturierung kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden, wobei chemische Verfahren gegenüber mechanischen oder laserthermischen gegenwärtig dominieren.

§ 3.2.1-2:

Die Wafer-Textur auf monokristallinen Silizium-Substraten mit einer <100>Kristallorientierung besteht aus tetragonalen Pyramiden, welche zufällig über die gesamte Oberfläche verteilt sind und diese im Idealfall vollständig bedecken.

§ 3.2.1-3:

Die Ausbildung einer Wafer-Textur basiert im Wesentlichen auf zwei Effekten: 1. dem anisotropen Ätzangriff eines Ätzmediums und 2. der zeitlich und räumlich partiellen Maskierung der Oberfläche mit Stoffteilchen, die vorzugsweise in einer nichtflüssigen Phase vorliegen, wie etwa Wasserstoff-Gasbläschen oder in wässriger Lösung begrenzt lösliche Salze.

§ 3.2.1-4:

Das gegenwärtig am häufigsten verwendete chemische Textursystem ist eine wässrige Lösung bestehend aus Natrium- oder Kaliumhydroxid und 2-Propanol, wobei das Alkalihydroxid das Ätzmittel, der Alkohol hingegen das Texturmittel darstellt. Die Aufgabe des Texturmittels ist das Hervorrufen einer Veränderung der Benetzungseigenschaften der Lösung auf der Substratoberfläche und eine damit einhergehende Verstärkung der Ätzanisotropie des Ätzmittels. In manchen Arbeiten wird dem Texturmittel auch ein direkter oder indirekter Maskierungseffekt auf dem Substrat zugeschrieben.

§ 3.2.1-5:

Der mechanistische Ablauf des Texturprozesses ist in all seinen Details noch nicht vollkommen verstanden. Es gibt hierzu eine Reihe sich zum Teil widersprechender Theorien. Die Mehrheit der Deutungsansätze schreibt dem Angriff des Wasser-Moleküls auf eine vorwiegend hydrophobe Substratoberfläche eine Schlüsselstellung im Prozess zu. Das Wasser ist demnach nicht nur Lösemittel sondern auch Ätzmittel. Die Ätzpyramiden bilden sich dabei passiv durch den chemischen Abtrag ihrer Umgebung und nicht aktiv durch Wachstums- und Abscheidungsprozesse in Lösung gegangenen Siliziums.

§ 3.2.1-6:

Ein wichtiges Ziel gegenwärtiger Forschungsarbeiten zum Thema Wafer-Textur ist die Substitution des Texturmittels 2-Propanol durch andere Substanzen. Der Grund hierfür liegt in einigen Nachteilen des Alkohols für den Texturprozess: So z. B. begrenzt sein niedriger Siedepunkt die Badtemperatur auf ca. 80 °C und sorgt für erheblichen Stoffverlust während des nasschemischen Prozesses.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen
-

3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

3.2.2.1 Aufbau und Durchführung der Versuchsreihen zur Wafer-Textur

Ziel der experimentellen Tätigkeiten im Rahmen dieses Unterkapitels ist die Ermittlung einer Alternative zum Standard-Texturmittel 2-Propanol, welche dessen Nachteile beim Texturprozess nicht teilt. Die Suche nach einer Substanz mit diesen Voraussetzungen erfolgte in zwei Schritten: Zunächst wurde eine Breitenstudie durchgeführt, bei der 45 organische Verbindungen verschiedener Stoffklassen bezüglich ihrer Texturwirkung auf Siliziumsubstraten in basischen Lösungen und hinsichtlich der Ätzrate ihrer Texturbäder auf Siliziumoberflächen getestet wurden. Im Anschluss folgte eine Parameterstudie mit jenen Stoffen, welche in der Breitenstudie zu den besten Texturergebnissen führten. Als Substratmaterial dienten in beiden Fällen drahtgesägte und von Slurry gereinigte (100)Czochralski-Silizium-Wafer mit einer Grunddotierung von 10^{16} Bor-Atomen/ cm^3 . Die Wafer hatten eine Größe $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ und eine Dicke von ca. $150\text{-}170\text{ }\mu\text{m}$.

Als Ätzbecken dienten bedeckte Glaszylinder aus Borosilicat-Glas, als Halterung für die Wafer dienten Glas-Carrier aus demselben Material, in denen die Siliziumscheiben während des Ätzvorgangs senkrecht gelagert waren. Die Badtemperatur betrug bei allen Experimenten $82 \pm 2^\circ\text{C}$, die Ätzzeit jeweils 20 Minuten. Jedes Experiment wurde 5mal wiederholt; die erzielten Ergebnisse bei den Ätzraten und Reflexionen wurden gemittelt.

Die Ätzbäder verfügten über eine mittlere Konzentration des Tensids und einen stark basischen pH-Wert ($\text{pH} = 13\text{-}14$). Sofern die Löslichkeit der organischen Substanz dies zuließ, wurden je 7 Gew.-% des betreffenden Stoffes eingesetzt. Lag die Löslichkeit der getesteten Substanz jedoch unterhalb dieses Wertes, so diente eine gesättigte Lösung des Stoffes mit genanntem pH-Wert als Ätzlösung.

Die eingesetzte Menge des Tensids erlaubte aus quantitativer Sicht eine praktisch vollständige Bedeckung der Substratoberfläche mit Molekülen des Stoffes, sofern dies dem chemischen Verhalten der Substanz entspricht.

Die gewählte Hydroxid-Ionen-Konzentration wurde mit knapp 1 mol/L (5 Gew.-%) so hoch gewählt, dass damit Einflüsse auf den Ätzprozess, die auf einer schwankenden Löslichkeit der Silicate in der Ätzlösung bei niedrigem pH auftreten können, minimiert wurden. Trotzdem war die Hydroxid-Konzentration immer noch so niedrig, dass eine vorwiegend Wasserstoff terminierte Wafer-Oberfläche während des Ätzprozesses gemäß Daten aus der Literatur zu erwarten war [Hai06], die vorwiegend hydrophobe Eigenschaften besitzt und an der bevorzugt unpolare Gruppen der Tensid-Moleküle andocken können.

Bei der Interpretation der erzielten Ergebnisse muss die Tatsache berücksichtigt werden, dass in der gegebenen Versuchsreihe unterschiedliche Stoffmengen der oberflächenaktiven Substanzen getestet wurden. Geht man jedoch davon aus, dass der grenzflächenaktive Stoff in einem Überschuss im Ätzbad vorhanden ist und der größte Teil der zugesetzten Moleküle des Stoffes ohnehin keine direkte Wechselwirkung mit der Oberfläche des Substrats eingeht, so sind die erzielten Ergebnisse zumindest qualitativ vergleichbar.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Die Ätzrate der basischen Lösung bestimmt die maximal erforderliche Ätzzeit bei der Wafer-Textur, wenn parallel zur Textur auch noch eine Schadensätze der Wafer-Oberfläche erfolgen soll, wie es hier in einem neuen, gestrafften nasschemischen Verfahren beabsichtigt ist.

Die Ermittlung der mittleren Ätzrate über den Zeitraum von 20 *min* erfolgte durch eine Gewichtsbestimmung der Wafer vor und nach dem Ätzprozess mittels einer Feinwaage des Typs PRJ 320-3NM der Firma KERN mit einer Messgenauigkeit $d = 0,001 \text{ g}$.

Wie bereits ausgeführt wurde, stellt die Textur der Oberfläche neben der Antireflexbeschichtung des Substrats die zweite Säule zur Reduktion der Reflexionsverluste der Solarzelle dar. Die Qualität der Wafer-Textur ist im Wesentlichen von folgenden drei Faktoren abhängig:

1. Dem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Zufallspyramiden: Eine qualitativ hochwertige Textur zeichnet sich durch eine vollständige Bedeckung der Oberfläche aus.
2. Der Pyramidengröße: Die Kantenlänge der Pyramiden sollte im Idealfall nicht mehr als $10 \mu\text{m}$ betragen.
3. Der Homogenität der Pyramidenform: Wünschenswert ist hier eine möglichst einheitliche Höhe und Kantenlänge der Zufallspyramiden.

In der Regel werden nicht alle drei Ansprüche in vollem Umfang erfüllt. Generell ist eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Zufallspyramiden die wichtigste Voraussetzung für eine hochwertige Textur, da schon wenige planare Bereiche auf der Wafer-Oberfläche deren Reflexionsgrad massiv, d.h., um einige Prozentpunkte, erhöhen können. Die anderen beiden genannten Aspekte spielen als Beurteilungskriterien erst dann eine Rolle, wenn das Substrat über einen nahezu vollständigen Bedeckungsgrad verfügt.

Die Qualität einer Wafer-Textur wird als Skalengröße am besten von der **gewichteten Reflexion** des Wafers ausgedrückt. Sie kann aus der gemessenen Reflexion im relevanten UV/VIS/NIR-Bereich des Lichts berechnet werden.

Die Messung der Reflexion wurde

mittels eines UV/VIS/NIR-Spektralphotometers, Typ Carry 501i der Firma Varian durchgeführt. Der Messaufbau ist in **Abb. 3.2.2-1** schematisch dargestellt. Bei der Messung wird ein definierter Teil der Oberfläche (ca. $2,01 \text{ cm}^2$) des zu vermessenden Wafers unter einem Winkel von $3^\circ 20'$ mit monochromatischem Licht bekannter Intensität bestrahlt und die Intensität des reflektierten Lichts registriert. Der Versuchsaufbau mittels Ulbrichtkugel ist bei der gegebenen Anordnung so gewählt, dass auch diffuses, von der Probe ausgehendes Licht erfasst werden kann. Bei der Messung wird der Wellenbereich zwischen 300 nm und 900 nm in diskreten Intervallschritten von einem Nanometer abgerastert.

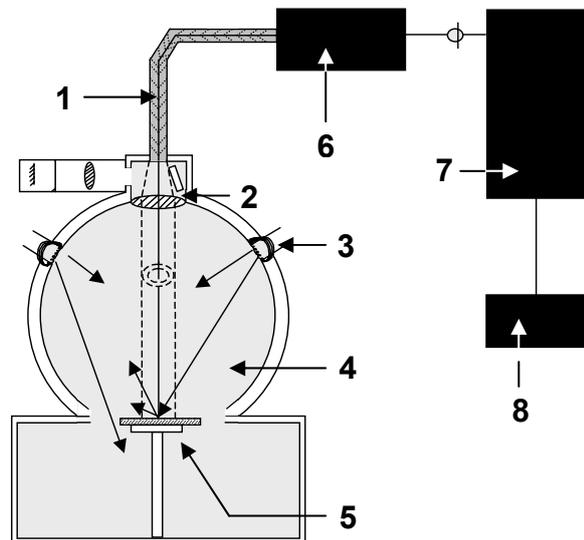


Abb. 3.2.2-1: Schematische Darstellung des Aufbaus des UV/VIS/NIR-Spektralphotometers zur Bestimmung der Reflexion einer Solarzelle: 1. Glasfaser; 2. Bündelungsoptik; 3. Lichtquelle; 4. verspiegelter Hohlraum („Ulbricht-Kugel“); 5. Probenteller mit Probe; 6. Kollektor; 7. PC; 8. Schreiber.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Als Strahlungsquellen dienen dabei eine Wolfram-Halogenlampe für den VIS-Bereich und eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich. Die reflektierte Strahlung im UV-VIS wird durch einen R928 Detektor, im IR-Bereich durch eine Indium/Gallium-Arsenid PIN Photodiode registriert.

Auf den auf diese Weise ermittelten Reflexionswerten bei verschiedenen Wellenlängen aufbauend, erfolgte die Berechnung der gewichteten Reflexion gemäß der folgenden Gleichung:

$$\text{GL 2.3.3-1: } R_w = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_{AM1,5}(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \frac{q^\lambda}{hc} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi_{AM1,5}(\lambda) \cdot IQE(\lambda) \cdot \frac{q^\lambda}{hc} d\lambda}$$

Mit: R_w = gewichtete Reflexion [%]; $\phi_{AM1,5}(\lambda)$ = Spektrum AM 1,5 global [kW/m^2]; $IQE(\lambda)$ = interne Quanteneffizienz [%]; q = Elementarladung = $1,602177 \cdot 10^{-19}$ C; λ = Wellenlänge [nm]; h = Planck-Konstante = $6,62608 \cdot 10^{-34}$ J·s; c = Lichtgeschwindigkeit = $2,99792458 \cdot 10^8$ ms^{-1}

Der Standard „AM 1,5 global“ entspricht der definierten Einstrahlungsintensität von ca. $1 kW/m^2$ auf die Oberfläche des Wafers. Die Bezeichnung „global“ bedeutet, dass mit dem Standard die Summe aus direkter und indirekter Strahlung erfasst wird, welche die Solarzelle trifft. „AM 1,5“ steht für 1,5fache Luftmasse („Air Mass“), jene Stoffmenge an Luft, welche die Sonnenstrahlung auf dem Weg zur Erdoberfläche durchdringt, wenn die Sonne unter dem Winkel von $41,8^\circ$ über dem Horizont steht [Gre86], [Gre95]. Dies entspricht dem fiktiven Einstrahlwinkel einer Solarzelle an einem Standort der Zelle auf etwa halber Strecke zwischen Äquator und Polen. Die interne Quanteneffizienz IQE beschreibt den prozentualen Anteil der in der Solarzelle generierten Ladungsträger an der Gesamtheit aller durch die Solarzelle absorbierten Photonen. Der hier verwendete IQE -Wert (vgl.: **Abb. 3.2.2-2**) entspricht jenem einer typischen Industrie-Solarzelle [Goe97].

Die Integration beginnt bei der Wellenlänge $\lambda_1 = 300$ nm und endet bei $\lambda_2 = 900$ nm. Die Wahl dieser Grenzen hat folgenden Grund: Das zur Verfügung stehende Sonnenspektrum auf der Erdoberfläche erreicht erst ab 300 nm nennenswerte Intensitäten.

Zwar wird die Generation von Elektron-Loch-Paaren im Silizium aufgrund zu geringer Photonenenergie erst oberhalb von 1200 nm sehr unwahrscheinlich [Spa03]; oberhalb von 900 nm ist jedoch die Absorption der Strahlung durch das Silizium sehr gering, wodurch ein bedeutender Teil der Photonen in

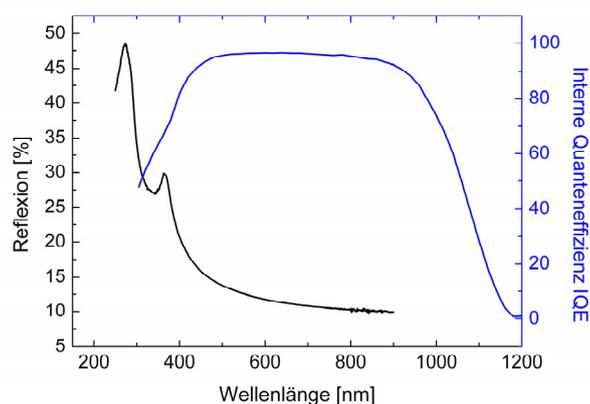


Abb. 3.2.2-2: Reflexionskurve einer Wafer-Oberfläche, die mit einer klassischen Texturlösung bestehend aus KOH als Ätzmittel und 2-Propanol als Texturmittel geätzt wurde sowie die interne Quanteneffizienz IQE einer typischen Industrie-Solarzelle zwischen 300 und 1200 nm nach [Goe97].

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

diesem Wellenlängenbereich den Wafer bis zu dessen Rückseite durchquert und dort reflektiert wird.

Auf diese Weise werden die Reflexionsdaten bei dünneren Wafern gegenüber den dickeren Proben verfälscht und die ermittelten Ergebnisse sind dann nicht mehr vergleichbar. Dieser Aspekt ist gerade in der vorliegenden Versuchsreihe von Bedeutung, weil die hier getesteten Texturlösungen bei den verschiedenen Additiven sehr stark variierende Ätzraten aufweisen, die bis zum Faktor 10 voneinander abweichen können. Im Rahmen dieser Arbeit sollen jedoch nur die Antireflex-Eigenschaften der Vorderseite und nicht die Light-trapping-Eigenschaften der gesamten Zelle beurteilt werden. Aus diesem Grund wird nur jener Wellenlängenbereich gewählt, bei dem die Beschaffenheit der Rückseite nicht ins Gewicht fällt, weil das gesamte eingestrahlte Licht noch vor Erreichen der Rückseite der Zelle durch das Silizium absorbiert wird. Bei einer Wellenlänge von 900 nm beträgt die Eindringtiefe des Lichts gerade einmal ca. 40 – 50 μm [Gre95], während die texturierten Wafer über eine ca. 2- bis 3-fache Dicke verfügen. Da die gewichtete Reflexion einer von mehreren relevanten Werten bezüglich des Kurzschlussstromes j_{sc} der Solarzelle ist (hier sei auf die Ausführungen in Kapitel 1 dieser Arbeit verwiesen), erlaubt ein Vergleich der Reflexionswerte auch relative Rückschlüsse auf die potenziell erzielbaren Qualitäten der prozessierten Solarzellen bei Hinzuziehen der hier getesteten Additive.

3.2.2.2 Kriterien der Texturmittelwahl

Bei der Zusammenstellung der Stoffpalette für die Texturexperimente spielten folgende Faktoren eine Rolle:

1. Die erwartete Reinigungswirkung der Substanzen: Bevorzugt wurden Stoffe, welche entweder als bekannte Liganden für Metall-Ionen dienen oder zur Micellen-Bildung neigen und dadurch zum Binden organischer Verunreinigungen fähig sind.
2. Die Arbeitssicherheit: Favorisiert wurden Substanzen, welche ein geringeres Gefahrenpotenzial als das Referenztexturmittel 2-Propanol aufweisen, vor allem im Hinblick auf die Brennbarkeit und Neigung zu Verpuffungen mit Luftgemischen.
3. Der Siedepunkt der Substanz: Dieser sollte nach Möglichkeit höher liegen als jener des 2-Propanols, im Idealfall sogar über dem des Wassers. Auf diese Weise wäre eine höhere Prozesstemperatur und damit verbunden auch eine Verkürzung der Prozesszeit denkbar.
4. Die großtechnische Verfügbarkeit und biologische Abbaubarkeit: Eine günstige technische Gewinnung und spätere Entsorgung der Substanzen sind Grundvoraussetzungen für deren Einsatz in der Photovoltaik-Industrie. Aus diesem Grund umfasst die gewählte Stoffpalette auch eine Vielzahl von Naturstoffen, welche die biologische Abbaubarkeit der Texturlösungen erleichtern soll.
5. Wissenschaftliche Aspekte: Es wurden auch einige Substanzen in den Stoffpool der potenziellen Texturmittel aufgenommen, die keines der oberen Kriterien befriedigend erfüllen, aus deren Texturverhalten sich aber wertvolle Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Reaktivität ableiten lassen.

Entsprechend ihrer Reinigungswirkung sind die getesteten Substanzen in drei Kategorien unterteilbar: **Chelat-Komplexbildner**, **Micellen-Bildner** und **Substanzen ohne bedeutende reinigende Wirkung**. Die Chelat-Komplexbildner verfügen über mindestens zwei polare Reste, vorzugsweise deprotonierte Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen, die an einem unpolaren Rest im

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Molekül fixiert sind, wobei sich dieser so durch Bindungsrotation deformieren lässt, dass mindestens zwei der polaren Reste scherenförmig an einem Kation, einem Metall-Ion in der Lösung, angreifen können und dieses binden.

Die Anwesenheit von Schwermetall-Ionen an manchen Stellen der Oberfläche führt nicht nur zu einer Kontamination des Wafers, wie dies bereits beschrieben wurde, sondern auch zu einer Inhomogenisierung des Ätzangriffs durch das Texturbad [Div99], was letzten Endes auch eine inhomogene Textur der Oberfläche zur Folge hat. Signifikante Einflüsse von Metallkontaminationen auf das Ätzanisotropieverhältnis und die Oberflächenrauigkeit [Hei00] sowie die Ätzrate [Ken90] wurden bereits in der Literatur berichtet.

Als unpolare Reste wurden entweder gesättigte aliphatische oder aromatische Gruppen gewählt, ebenso wie bei der zweiten Kategorie reinigungswirksamer Stoffe, den Micellen-Bildnern. Bezüglich der Zusammensetzung des unpolaren Rests kann man hier zwischen drei Kategorien unterscheiden: 1. einer Gruppe mit rein gesättigten, aliphatischen, unpolaren Gruppen, 2. eine mit rein aromatischen unpolaren Gruppen und 3. eine mit unpolaren Gruppen mit einem gesättigten aliphatischen und einem aromatischen Teil. Anders als die Chelat-Komplexbildner verfügen die hier als Micellen-Bildner bezeichneten Substanzen nur über eine einzige polare Gruppe, die neben einer Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppe auch eine Phosphon-, Sulfon- oder Nitro-Gruppe sein kann. Tabelle 3.2.2-1 enthält eine Übersicht zu den getesteten Substanzklassen, wobei eine Einteilung nach Struktur und Reinigungswirkung vorgenommen wurde.

Strukturklasse →	Aliphatische, kettenförmige Kohlenwasserstoffe	Aromatische Kohlenwasserstoffe ohne aliphatische Seitenkette	Aromatische Kohlen- wasserstoffe mit aliphatischer Seitenkette
Reinigungs- wirkung ↓			
Micellen-Bildner	z. B.: 1-Alkanole, 2-Alkanole	Benzolringe mit einem polaren Rest z. B.: Phenol, Phenyl- sulfonsäure	Benzolringe mit einem unpolaren aliphatischen und einem polaren Rest in <i>para</i> -Stellung
Chelat- Komplexbildner	z. B.: Dicarbonsäuren Hydroxylcarbonsäuren	Benzolringe mit zwei polaren Resten in <i>ortho</i> - oder <i>meta</i> -Stellung, z. B.: Resorcinol	
Keine Reinigungs- wirkung		Benzolringe mit zwei polaren Resten in <i>para</i> - Stellung, z. B.: Terephthalsäure	

Tab. 3.2.2-1: Einteilung der getesteten organischen Additive nach Struktur und Reinigungswirkung

Um die Komplexität einer synthetischen Gewinnung der Substanzen zu begrenzen und Chemikalienkosten bei einem eventuellen Einsatz der Texturmittel im technischen Maßstab zu minimieren, wurden sowohl für die polaren wie für die unpolaren Reste in den Molekülen einfachste Atomgruppen gewählt. Der denkbar einfachste aliphatische Rest ist eine lineare Kohlenwasserstoffkette. Dieses Strukturelement findet man bei den n-Alkanolen (1-Alkoholen) als Vertreter der Micellen-Bildner und den Dicarbonsäuren aus der Gruppe der Chelat-Komplexbildner vor. Beide Verbindungsklassen erfüllen einige der oben genannten Kriterien: Zu ihnen zählen eine Reihe von weit verbreiteten Naturstoffen, deren technische Gewinnung und Entsorgung sich einfacher gestaltet als etwa bei vielen synthetischen organischen Substanzen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Während die kurzkettigen Alkohole noch leicht brennbar sind, liegen die Zündtemperaturen bei den Dicarbonsäuren, sehr zum Vorteil für deren technischen Einsatz, etwas höher (vgl.: **Tab. 3.2.2-2, Tab. 3.2.2-3**). Der Flammpunkt steigt mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge deutlich an, ebenso wie der Siedepunkt der Substanzen, was ebenfalls wünschenswerte Eigenschaften im Sinne ihrer praktischen Verwendung als Texturadditive sind.

Aliphatischer, kettenförmiger Alkohol (C-Kettenlänge)	Siedepunkt [°C]	Flammpunkt [°C]	Natürliches Vorkommen	Löslichkeit in Wasser [g/L H ₂ O] bei 20 °C
Methanol (C ₁)	65	11	Baumwollpflanzen, Gräser, etherische Öle	Unbegrenzt
Ethanol (C ₂)	78	14	Alkoholische Gärung bei reifenden Früchten	Unbegrenzt
1-Propanol (C ₃)	97	15	Bestandteil von Fuselölen (Abbauprodukt des Hefestoffwechsels)	Unbegrenzt
2-Propanol (C ₃)	82	12	k. A. v.	Unbegrenzt
1-Butanol (C ₄)	116-118	35	Abbauprodukt bei der Fermentation von Zucker u. Stärke durch Bakterien	90
2-Butanol (C ₄)	99-102	27	k. A. v.	90
1-Pentanol (C ₅)	138-139	49	Bestandteil von Fuselölen	24
2-Pentanol (C ₅)	118-119	34	k. A. v.	k. A. v.
1-Hexanol (C ₆)	157	59	Vorkommen als Ester im Samen einiger Pflanzen	7
2-Hexanol (C ₆)	137-140	46	k. A. v.	k. A. v.

Tab. 3.2.2-2: Die Homologen der Reihe der 1-Alkanole und 2-Alkanole bis zu einer Kettenlänge von 6 C-Atomen

Selbst die kurzkettigen Homologen bei den Dicarbonsäuren siedend bereits bei höheren Temperaturen als das Wasser (vgl.: **Tab. 3.2.2-3**). Bei den beiden ersten Vertretern, der Oxal- und der Malonsäure findet jedoch in nichtneutralen wässrigen Lösungen bereits unter 100 °C eine deutliche Zersetzung unter Freisetzung von CO₂ statt, was unter anderem aufgrund des damit verbundenen Mehrbedarfs dieser Substanzen einen praktischen Nachteil darstellen könnte. Auch ist davon auszugehen, dass eine weitere Gasentwicklung im System während der Ätzreaktion neben der auftretenden Wasserstoffbildung den Texturprozess stören könnte. Die Löslichkeit der Homologen beider Verbindungsklassen nimmt mit zunehmender Kettenlänge stark ab, wobei diese Abnahme bei den Alkoholen mit einer kontinuierlichen Tendenz erfolgt, während bei den Dicarbonsäuren jene Homologen mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kette besser löslich sind als ihre nächsten Nachbarn mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen. Diese Tendenz wird jedoch nicht ausnahmslos durchgehalten (vgl.: **Tab. 3.2.2-3**).

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Aliphatische, kettenförmige Dicarbonsäure (C-Kettenlänge)	Schmelz- u. Siedepunkt [°C]	Flamm- punkt [°C]	Natürliches Vorkommen	Löslichkeit in Wasser [g/L H ₂ O] bei 20°C
Oxalsäure (C ₂)	101,5 Zersetzung	n. b.	Sauerklee, Sauerampfer, Rhabarber	90
Malonsäure (C ₃)	135 Zersetzung	157	Zuckerrüben	730
Bernsteinsäure (C ₄)	185-187 235	>103	Citronensäurezyklus; fossile Harze, Braunkohle, Pilze, Flechten	60
Glutarsäure (C ₅)	97 303	>103	Verschiedene Rübensorten	630
Adipinsäure (C ₆)	153 265	196	Zuckerrüben, rote Bete	30
Pimelinsäure (C ₇)	105 212	> 200	k. A.	5

Tab. 3.2.2-3: Die ersten sechs Homologen der Reihe der Dicarbonsäuren mit endständigen Carboxylgruppen

Die denkbar einfachste aliphatische Seitenkette für einen Aromaten stellt eine Methylgruppe dar; das einfachste verwendete aromatische System ist ein Benzolring. Beide funktionellen Gruppen bilden die strukturelle Basis für die im Rahmen dieser Arbeit getesteten aromatischen Verbindungen. Als polare Seitenketten für den Aromaten wurden dieselben Reste wie bei den aliphatischen Micellen-Bildnern und den Komplexbildnern gewählt. Durch Kombination dieser Strukturelemente erhält man eine Vielzahl möglicher Substanzen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, von denen einige natürlichen Ursprungs, andere synthetische Verbindungen sind, manche davon mit erheblicher technischer Bedeutung für die chemische Synthese (vgl.: **Tab. 3.2.2-4**), was sich durchaus positiv auf ihre großtechnische Verfügbarkeit auswirkt.

Verbindung	Schmelz- u. Siedepunkt [°C]	Gefahren- symbol	Natürliches Vorkommen	Löslichkeit in Wasser [g/L H ₂ O] bei 20°C
Phenol (Hydroxybenzol)	41 182	T,C	Stein- und Braunkohleteer	84
p-Kresol (p-Hydroxytoluol)	34,8 202	T	Metabolit in verschiedenen Mikroorganismen; Urin von Säugern	20
p-Toluolsulfon- säure	100-104 140	Xi	Synthetisches Produkt; wichtiges Zwischenprodukt organischer Synthesen	750
o-Salicylsäure (o-Hydroxy- benzoessäure)	158,3 211	Xn	Ester pflanzliche Öle und pflanzliche Hormone in Blättern, Blüten, Wurzeln	1,8
Resorcinol (m-Dihydroxy- benzol)	110,7 277	Xn, N	Naturharze	1400

Tab. 3.2.2-4: Einige aromatische Verbindungen, welche in den Experimentreihen dieser Arbeit auf ihre Texturwirkung hin getestet wurden

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

3.2.2.3 Experimentelle Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Texturalternativen zum Standard-Additiv 2-Propanol

3.2.2.3.1 Die Wirkung der organischen Additive auf die Wafer-Textur

Aromatische Verbindungen

Die gewichtete Reflexion einiger getesteter aromatischer Verbindungen ist in der Graphik in **Abb. 3.2.2-3** gegen die mittlere Ätzrate der jeweiligen Texturlösung der Substanz aufgetragen.

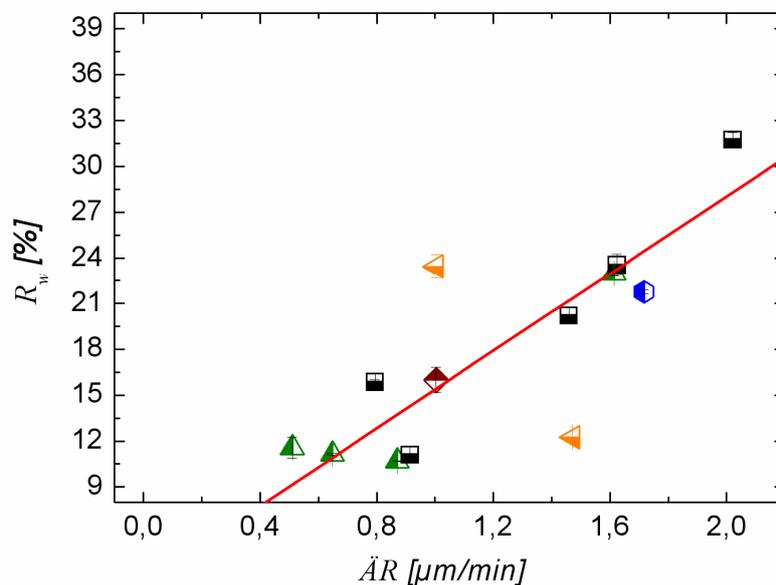


Abb. 3.2.2-3: Korrelationsgraphik für den Zusammenhang zwischen der mittleren Ätzrate und der gewichteten Reflexion der prozessierten Oberflächen bei der Verwendung aromatischer Substanzen unterschiedlicher Verbindungsklassen. Die rote Gerade signalisiert den linearen

Klar zu erkennen ist hier ein schwacher, aber dennoch nicht vernachlässigbarer Zusammenhang zwischen beiden, das Ätzverhalten charakterisierenden Größen, der in der oberen Graphik anhand einer Trendgeraden verdeutlicht ist. Demnach existiert bei den Aromaten eine direkte Beziehung zwischen der Ätzrate einer Lösung und der mit dieser Lösung erzielbaren Texturqualität, die sich tendenziell in einem Anstieg der gewichteten Reflexion mit steigender Ätzrate äußert. Diese Korrelation ist scheinbar unabhängig von der Tatsache, ob es sich bei der Verbindung um einen Komplex- oder einen Micellen-Bildner handelt und scheint auch für verschiedene polare Reste am aromatischen Ring mit mehr oder weniger starker Abweichung vom Trend zu gelten. Demnach scheint hier die Suche nach guten Texturmitteln, welche gleichzeitig in basischer Lösung hohe Ätzraten auf monokristallinen Siliziumsubstraten erlauben, wenig Erfolg versprechend. Lediglich die getesteten aromatischen Sulfonate widersetzen sich diesem, aus der Sicht des Studienziels dieser Arbeit unerfreulichen Ätzverhalten.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Neben diesem allgemeinen Trend wurde in der vorliegenden Arbeit noch nach weiteren Korrelationen zwischen der molekularen Struktur der Substanzen und deren Beeinflussung des Ätzverhaltens ihrer basischen Bäder gesucht.

Dabei wurden bei den **aromatischen Micellen-Bildnern** Substanzpaare mit verschiedenen polaren Resten verglichen, wobei sich die Mitglieder eines Substanzpaares von ihrem Paar lediglich in der An- oder Abwesenheit einer Methyl-Seitenkette am Ring unterschieden (vgl.: **Abb. 3.2.2-4**). Auffallend an diesen Paaren sind zwei Trends: Jene Substanzen, welche die aliphatische Seitenkette am Ring besitzen, zeigen eine bessere Texturwirkung als ihre Derivate ohne diesen Rest. Die Ausnahme in der Reihe bildet dabei das Phenol, das eine dem p-Kresol vergleichbare Texturqualität auf geätzten Wafern verursacht.

Ein zweiter Trend lässt sich zwischen der räumlichen Ausdehnung des polaren Rests und der Texturqualität der prozessierten Wafer ausmachen: Allgemein sinkt die Texturqualität mit steigender Größe der polaren Gruppe, wobei dieser Trend eine höhere Regelmäßigkeit bei jenen Substanzen aufweist, deren Moleküle über einen Methyl-Rest verfügen.

Unter den **aromatischen Komplexbildnern** wurde der Einfluss der Stellung der beiden polaren Reste am Ring zueinander auf die Texturqualität hin untersucht. Hierzu wurden die Hydroxylbenzole, die Benzoldicarbonsäuren und die Hydroxylbenzoesäuren herangezogen (vgl.: **Abb. 3.2.2-5**).

Bei den Benzoldicarbonsäuren sinkt die Reflexion der prozessierten Wafer mit zunehmendem Abstand der Reste zueinander, während bei den Hydroxylbenzoesäuren die Texturqualität ansteigt, je weiter die Reste voneinander entfernt sind. Keinen klaren Trend diesbezüglich gibt es bei den Dihydroxylbenzol-Isomeren, wo die Reflexion beim 1,3-Isomeren, dem Resorcinol, den niedrigsten Wert annimmt. Die Stellung der beiden polaren Reste im Molekül scheint demnach keinen Einflussfaktor mit eindeutigen Effekt auf die Texturwirkung eines aromatischen Stoffes mit zwei polaren Seitenketten darzustellen. Trotzdem ist auch hier die Annahme einer an den jeweiligen Rest gekoppelten Tendenz nahe liegend.

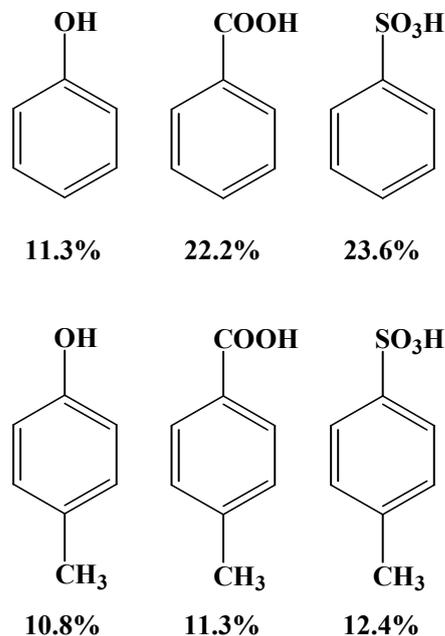


Abb. 3.2.2-4: Vergleich der gewichteten Reflexionen texturierter Wafer bei Verwendung aromatischer Micellen-Bildner mit und ohne Methyl-Seitenkette in *para*-Stellung am aromatischen Ring.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

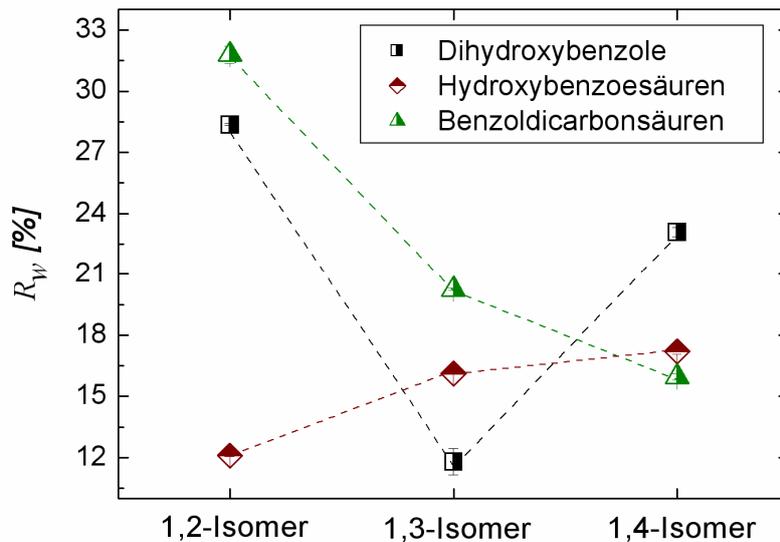


Abb. 3.2.2-5: Gewichtete Reflexion der texturierten Oberflächen bei verschiedenen disubstituierten Aromaten, aufgetragen gegen die Stellung der beiden polaren Gruppen zueinander am Ring.

Unterstellt man den Zusätzen einen elektrochemischen Einfluss auf den Ätzprozess, wie etwa bei [Mol99] geschehen, so ist der Kontinuitätsbruch bei den Dihydroxybenzol-Isomeren einfach zu deuten: Sowohl das Brenzcatechin als auch das Hydrochinon sind oxidationsempfindliche Substanzen und wirken dadurch in wässriger Lösung stark reduzierend, nicht jedoch das Resorcinol, das aufgrund der *meta*-Stellung der beiden Hydroxyl-Substituenten am aromatischen Ring nicht zum Diketon oxidiert werden kann (vgl.: **Abb. 3.2.2-6**). Aus diesem Grund ist der Benetzungsmechanismus beim Resorcinol im Vergleich zu seinen beiden anderen Stellungsisomeren sehr unterschiedlich. Als einziges stabiles Isomer unter den Dihydroxybenzolen ist Resorcinol vermutlich besser in der Lage, die Substratoberfläche zu benetzen und dadurch eine Texturwirkung hervorzurufen, als seine beiden chemisch instabilen Strukturisomeren. **Abb. 3.2.2-7** zeigt Oberflächentexturen jener Substanzen aus der Reihe der aromatischen Verbindungen, mit denen die höchsten und die geringsten Texturqualitäten erzielt wurden:

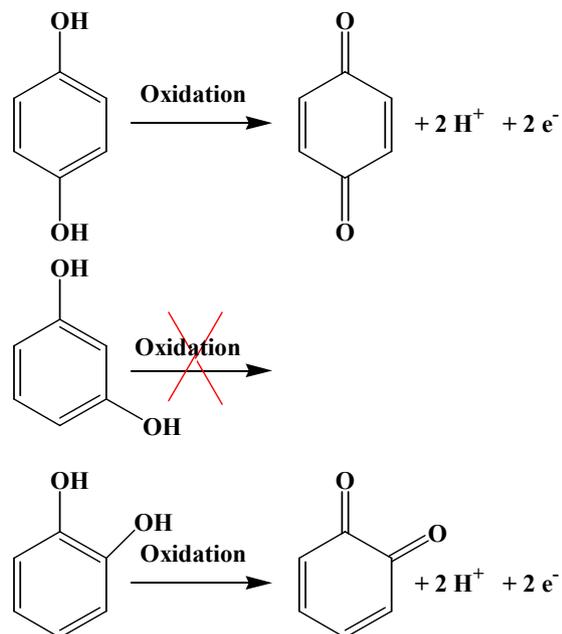
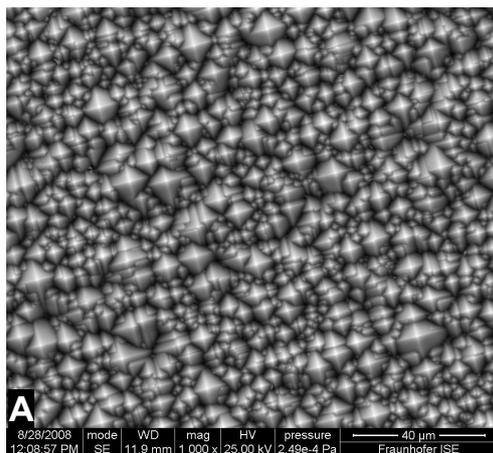


Abb. 3.2.2-6: Oxidation des 1,2- und des 1,4-Isomers des Dihydroxybenzols zu zyklischen Diketonen (Chinonen). Beim Resorcin, dem 1,3-Isomeren ist diese Reaktion, welche zur Ausbildung eines besonders stabilen chinoiden Systems in den Molekülen führt, nicht möglich. Resorcinol ist dadurch gegen Oxidation stabiler als seine beiden Strukturisomere.

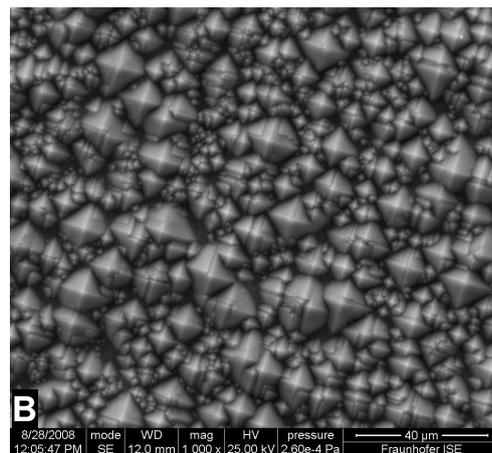
Abb. 3.2.2-7 zeigt Oberflächentexturen jener Substanzen aus der Reihe der aromatischen Verbindungen, mit denen die höchsten und die geringsten Texturqualitäten erzielt wurden:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen



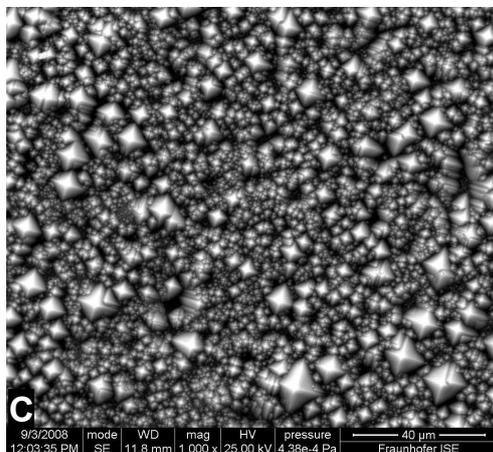
p-Kresol

$R_w = 10,7 \%$ $AR = 0,87 \mu\text{m}/\text{min}$



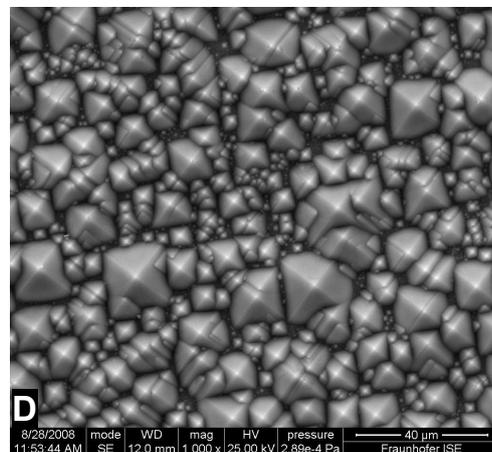
Phenol

$R_w = 11,1 \%$ $AR = 0,91 \mu\text{m}/\text{min}$



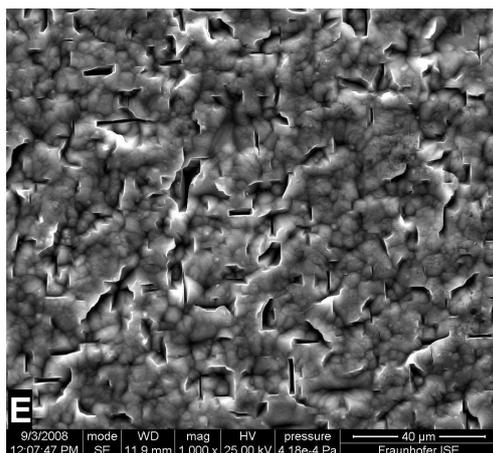
Resorcinol

$R_w = 12,1 \%$ $AR = 0,51 \mu\text{m}/\text{min}$



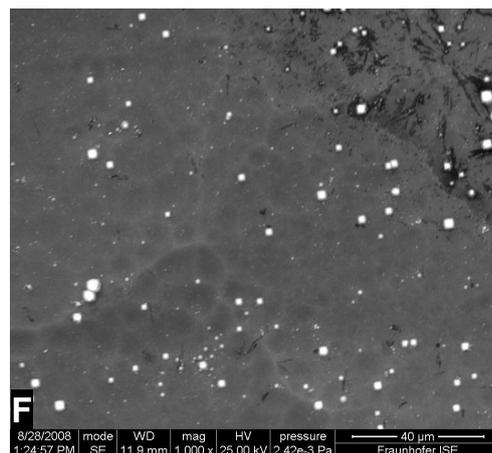
p-Toluolsulfonsäure

$R_w = 12,3 \%$ $AR = 1,47 \mu\text{m}/\text{min}$



Brenzcatechin

$R_w = 28,0 \%$ $AR = 0,11 \mu\text{m}/\text{min}$



Phthalsäure

$R_w = 31,0 \%$ $AR = 2,02 \mu\text{m}/\text{min}$

Abb. 3.2.2-7: Oberflächentexturen mit jeweiliger gewichteter Reflexion sowie der mittleren Ätzrate der Texturbäder für sechs verschiedene Vertreter aus der Reihe der getesteten aromatischen Verbindungen. Die ersten vier Rasterelektronenmikroskopbilder zeigen Oberflächen hoher Texturqualität, die unteren beiden stellen Beispiele für Texturen geringer Qualität dar.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen
-

Jene Oberflächentextur mit der größten Homogenität wird bei Verwendung des **p-Kresols** als Textur-Additiv erhalten. Die Oberfläche zeigt nach 20-minütiger Ätzzeit eine vollständige Bedeckung mit Zufallspyramiden, von denen die große Mehrheit eine Kantenlänge $\leq 10 \mu\text{m}$ besitzt, was dem eingangs definierten Idealzustand einer guten Textur entspricht. Trotzdem kommt p-Kresol als Ersatzstoff für 2-Propanol im industriellen Maßstab nicht in Frage, aufgrund seiner Toxizität und seiner Neigung zu Verpuffungen in Luftgemischen. Eine ähnlich gute Texturqualität wie p-Kresol-Lösungen liefern basische Ätzbäder mit Zusätzen von **Phenol**. Allerdings dürfte sich auch dieses aufgrund seines toxischen Potenzials kaum als geeignete Alternative zum Standard-Texturmittel in der Praxis durchsetzen.

Ein ähnliches homogenes Texturmuster liefern basische **Kaliumtosylat-Lösungen (Abb. 3.2.2-7 D)**, mit dem Unterschied, dass hier die Pyramidenformbildung nach 20 Minuten Ätzzeit bereits vollständig erfolgt ist. Die Mehrheit der Pyramiden besitzt hier eine Kantenlänge zwischen 10 und 20 μm , ein Wert, der gemessen an den eingangs geschilderten Kriterien für eine gute Textur eigentlich etwas zu hoch ausfällt. Trotzdem wird auch mit p-Toluolsulfonsäure als Badzusatz ein Wert bei der gewichteten Reflexion $< 13 \%$ erreicht, was jedoch ein zufrieden stellendes Ergebnis darstellt. Ein Argument, das aus ätztechnischer Sicht stark für die Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Texturmittelzusatz spricht, ist die hohe Ätzrate seiner basischen Lösung, die einen kurzen Texturprozess ermöglicht und dabei trotzdem den vollständigen Abtrag der Oberflächenschädigung auf drahtgesägten Substraten sicherstellt.

Abb. 3.2.2-7 E und **3.2.2-7 F** zeigen zwei Beispiele für Oberflächentexturen geringer Qualität. Bei der **Brenzcatechin-Lösung** war die Ätzrate so gering, dass fast kein Materialabtrag während der 20-minütigen Ätzzeit erfolgte. Hier sind noch die durch den Drahtsägeprozess hervorgerufenen kristallinen Schädigungen auf der Wafer-Oberfläche erkennbar. Im Kontrast dazu wirken Phthalsäure-Lösungen glättend auf monokristalline Silizium-Substrate. Die Abtragsrate des Ätzbades liegt hier deutlich über jener basischer Lösungen ohne Additiv.

Aliphatische Verbindungen

Aus der Reihe der **aliphatischen Micellen-Bildner** wurden die **1-Alkanole** näher untersucht. **Abb. 3.2.2-8** zeigt die Korrelationsgraphik zwischen der C-Kettenlänge der Alkohol-Moleküle und der jeweils erzielten gewichteten Reflexion.

Als beste Texturmittel eignen sich die beiden getesteten isomeren **Pentanole** und **Hexanole**. Unter den Homologen bis zu einer Kettenlänge von 6 C-Atomen zeigen jene Substanzen eine bessere Texturwirkung, deren Molekülgerüst eine ungerade Anzahl an C-Atomen aufweist. Nur die Isomeren des Hexanols fallen aus dieser Reihe heraus, indem sie zu deutlich besseren Ergebnissen führen, als es gemäß des allgemeinen Trends zu erwarten ist. In diesem Punkt weisen sie einige Analogien zu den getesteten kettenförmigen Dicarbonsäuren auf. In beiden Fällen wird deutlich, dass die Homologen mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen in der Kette einem relativ systematischen Trend folgen, der für die anderen Homologen der jeweiligen Reihe offensichtlich nicht gilt.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

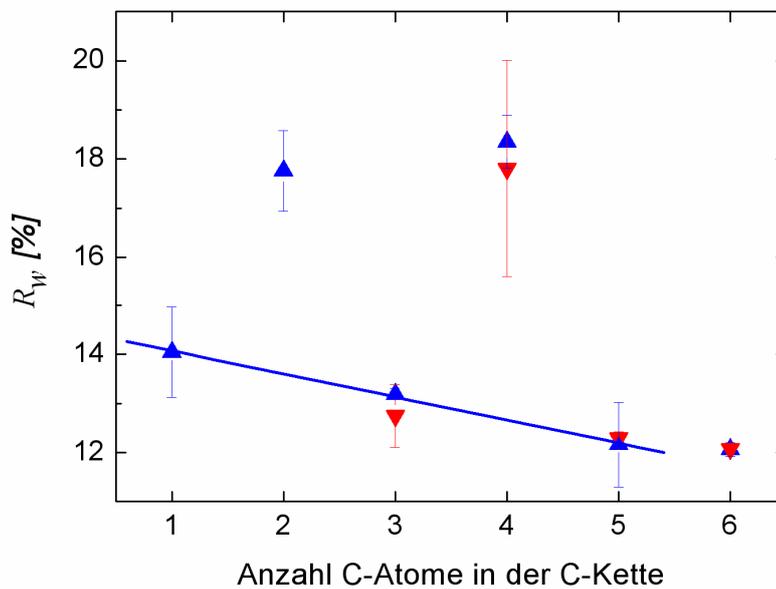


Abb. 3.2.2-8: Gewichtete Reflexion der Oberflächen, welche mit Alkanolen texturiert wurden, aufgetragen gegen die Kohlenstoffkettenlänge des jeweils verwendeten Alkanols. ▲ 1-Alkanole; ▼ 2-Alkanole.

Anders als bei den aromatischen Substanzen liegt bei den Alkoholen kein eindeutiger Trend bei der Korrelation zwischen der erzielten Texturqualität und den mittleren Ätzraten der jeweiligen Texturlösungen vor, wie dies aus der **Abb. 3.2.2-9** hervorgeht:

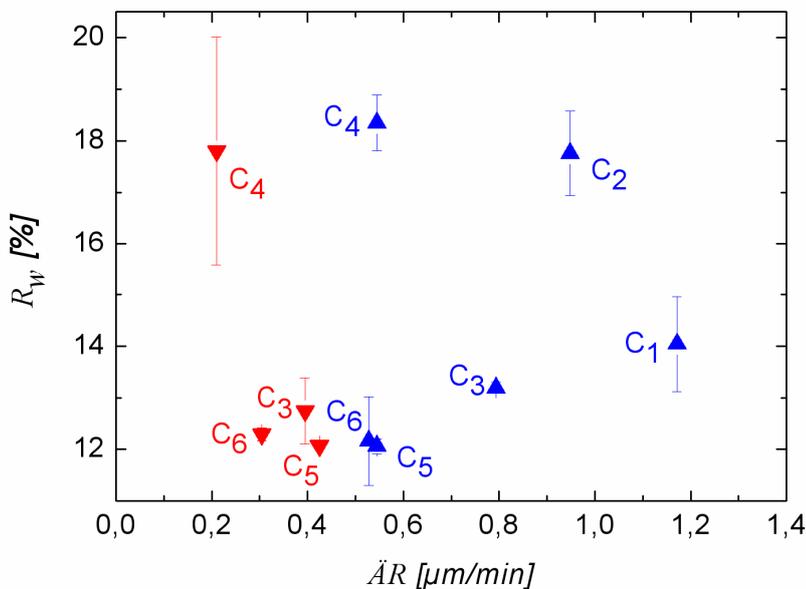


Abb. 3.2.2-9: Gewichtete Reflexion der Oberflächen, welche mit Alkanolen texturiert wurden, aufgetragen gegen die Ätzrate der basischen Lösung des jeweils verwendeten Alkanols. ▲ 1-Alkanole; ▼ 2-Alkanole.

Allerdings wird auch hier deutlich, dass die besten Texturen in Lösungen mit durchgehend niedrigen Ätzraten entstanden sind. Nachfolgende Abbildungen zeigen Oberflächenmuster der

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

höchsten und der geringsten Qualität bei der erzielten Textur, welche mit alkoholischen Zusätzen im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit produziert wurden.

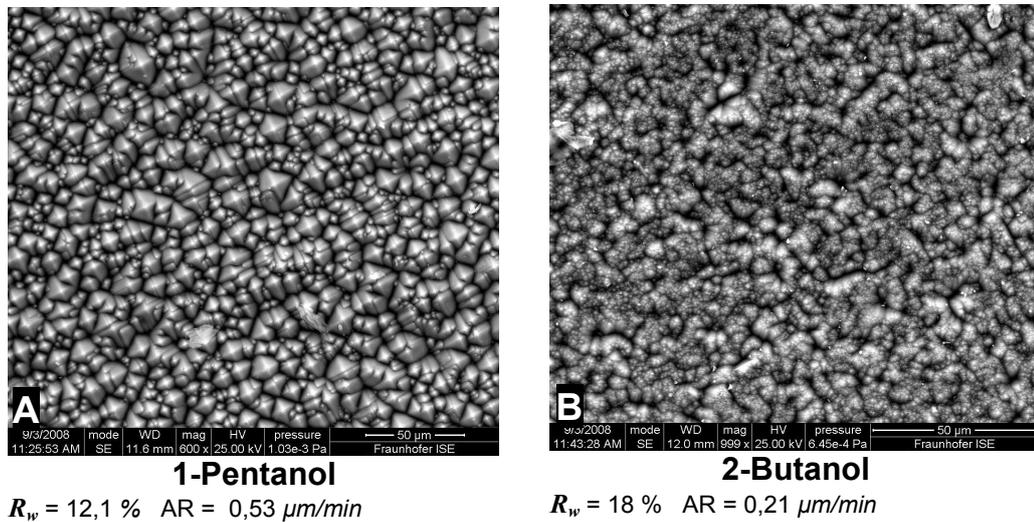


Abb.: 3.2.2-10: Oberflächentexturen mit jeweiliger gewichteter Reflexion sowie der mittleren Ätzrate der Texturbäder für zwei Vertreter aus der Reihe der getesteten 1-Alkanole. Das linke Rasterelektronenmikroskopbild zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche mit der besten erzielten Textur; die im rechten Bild dargestellte Oberfläche besitzt hingegen jene Textur mit der geringsten Qualität unter allen, mit Alkoholen prozessierten Substraten.

Alle im Rahmen dieser Arbeit getesteten **aliphatischen Komplexbildner** sind ausnahmslos schlechte Texturmittel, wobei es auch hier keinen generellen, direkten Zusammenhang zwischen dem Ätzabtrag der Lösungen und der erzielten Qualität der gebildeten Textur gibt. Aus der Reihe der aliphatischen Komplexbildner wurden die **Dicarbonsäuren** näher untersucht. Die hierzu ermittelten Ergebnisse sind in den **Abb. 3.2.2-11 bis 3.2.2-13** dargestellt.

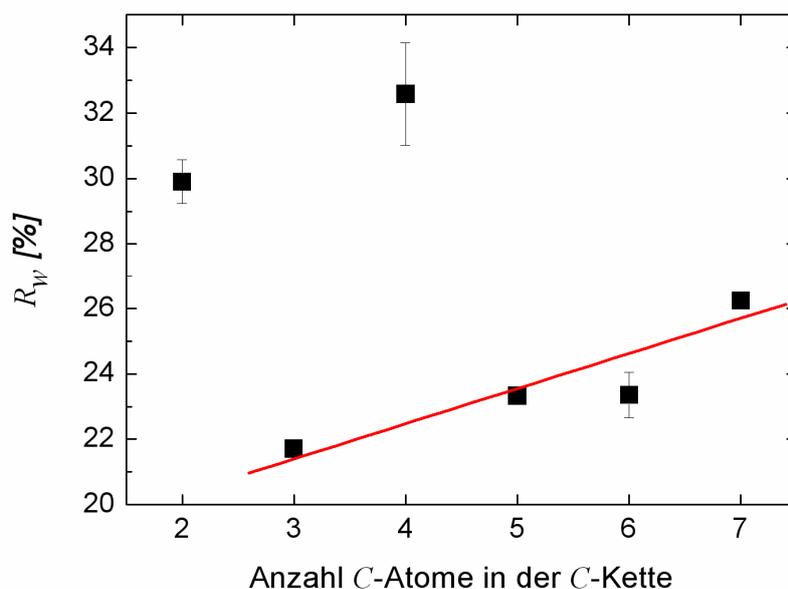


Abb. 3.2.2-11: Gewichtete Reflexion der Oberflächen, welche mit Dicarbonsäuren texturiert wurden, aufgetragen gegen die Kohlenstoffkettenlänge der jeweils verwendeten Substanz.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

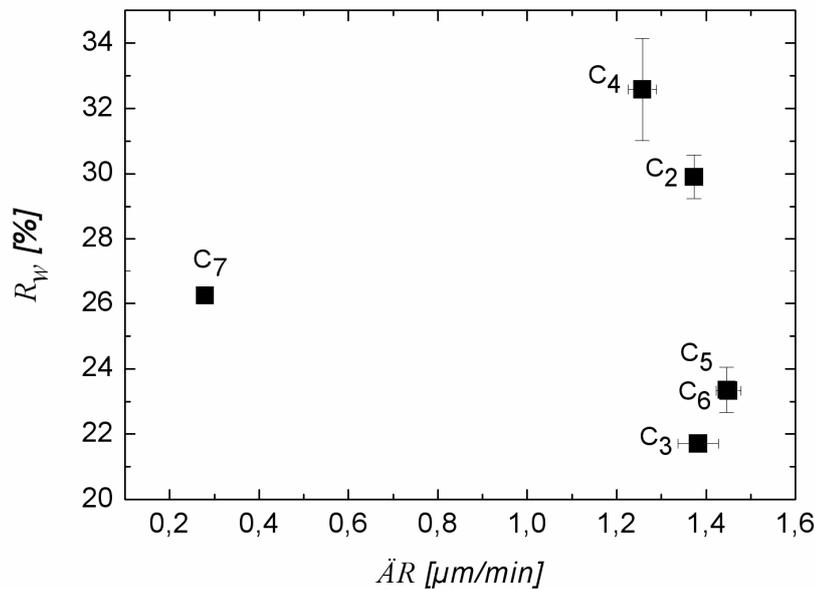


Abb. 3.2.2-12: Gewichtete Reflexion der Oberflächen, welche mit Dicarbonsäuren texturiert wurden, aufgetragen gegen die Ätzrate der basischen Lösung der jeweils verwendeten Substanz.

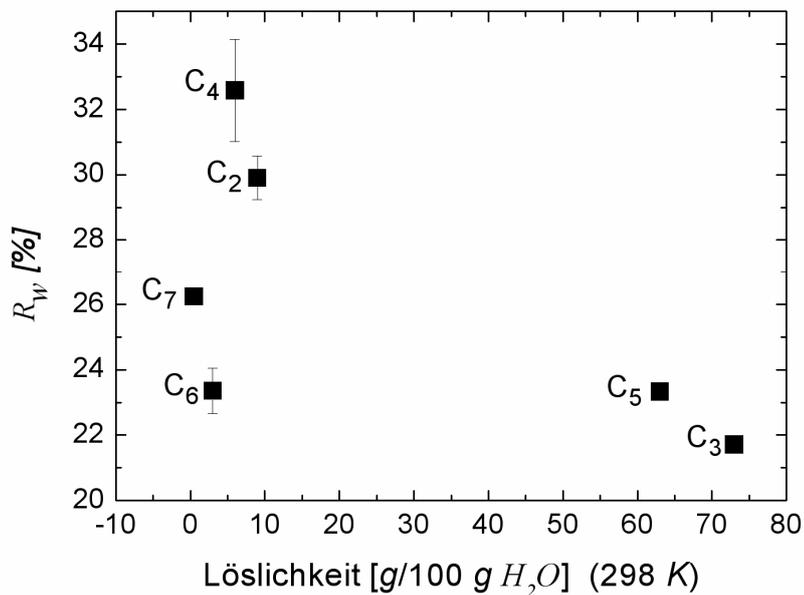


Abb. 3.2.2-13: Gewichtete Reflexion der Oberflächen, welche mit Dicarbonsäuren texturiert wurden, aufgetragen gegen die Löslichkeit der jeweils verwendeten Substanz.

Weder zwischen der Kettenlänge der Dicarbonsäuren, noch zwischen deren Löslichkeit und der erzielten Reflexion gibt es einen einfachen, direkten Zusammenhang. Gleichwohl zeichnen sich hier Tendenzen ab, wie sie von den Alkoholen bekannt sind: Die Homologen mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen im Molekülgerüst liefern tendenziell bessere Ergebnisse. Das Homologe mit einer C_6 -Kette, in diesem Fall die **Adipinsäure**, verhält sich gegen den allgemeinen Trend, indem auch hier deutlich bessere Ergebnisse erzielt wurden als gemäß des Trends zu erwarten war, vergleichbar den Verhältnissen bei den Isomeren des Hexanols.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Auffallend ist hier auch die hohe Konstanz der ermittelten Reflexionswerte bei den Homologen mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffen in der Kette, während die Werte für die restlichen Homologen stark streuen.

Nachfolgende Abbildungen zeigen Oberflächenmuster der besten und der schlechtesten Textur, welche mit Dicarbonsäure-Zusätzen im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit erzielt wurden.

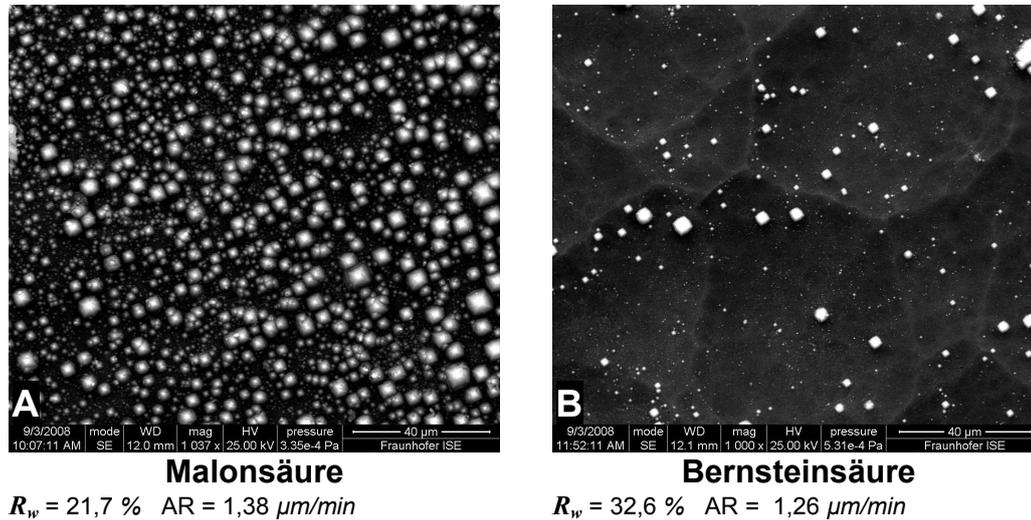


Abb. 3.2.2-14: Oberflächentexturen mit jeweiliger gewichteter Reflexion sowie der mittleren Ätzrate der Texturbäder für zwei Vertreter aus der Reihe der getesteten Dicarbonsäuren. Bild A zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche mit der besten erzielten Textur; die in Bild B dargestellte Oberfläche besitzt hingegen jene Textur mit der geringsten Qualität unter allen mit Dicarbonsäuren prozessierten Substraten.

Beide in **Abb. 3.2.2-14** erwähnten Zusätze wirken hemmend auf die Pyramidenbildung, wobei dieses Verhalten bei der Bernsteinsäure so stark ausgeprägt ist, dass sie als chemisches Poliermittel besser geeignet scheint, denn als Texturmittel.

Um zuverlässige generelle Trends abzuleiten, ist die Gruppe der getesteten **Amino(alkylen-) und Hydroxylcarbonsäuren** zu gering. Allerdings lässt sich auf der Basis der wenigen vorhandenen Daten erahnen, dass es bei beiden Gruppen, ganz im Kontrast zu den Dicarbonsäuren, eine Korrelation zwischen der Ätzrate und der erzielten Texturqualität zu geben scheint, wobei der Trend bei den Hydroxylcarbonsäuren hin zu schlechterer Textur mit steigender Ätzrate deutlich steiler verlaufen könne, als bei den Aminocarbonsäuren. Diese Prognose ist jedoch angesichts der geringen Anzahl an getesteten Substanzen hochgradig spekulativ.

Die Reflexionswerte jener Oberflächen, welche mit den aliphatischen Hydroxylcarbonsäuren prozessiert wurden, liegen bei zwei der drei verwendeten Substanzen sogar über jenen, die mit reiner *KOH*-Lösung geätzt wurden, was eindeutig auf einen glättenden Effekt dieser Additive schließen lässt. Das besonders schlechte Abschneiden der Hydroxyl-Carbonsäuren steht in Einklang mit den Ergebnissen früherer Arbeiten. Über ein derartiges Verhalten wird in der Literatur beispielsweise bei [Löw90] berichtet. Auch die beiden besten Vertreter aus der Reihe der Aminoalkylen-Carbonsäuren, NTA und EDTA, führen mit Werten für die gewichtete Reflexion von über 14 % zu keinen konkurrenzfähigen Texturqualitäten.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

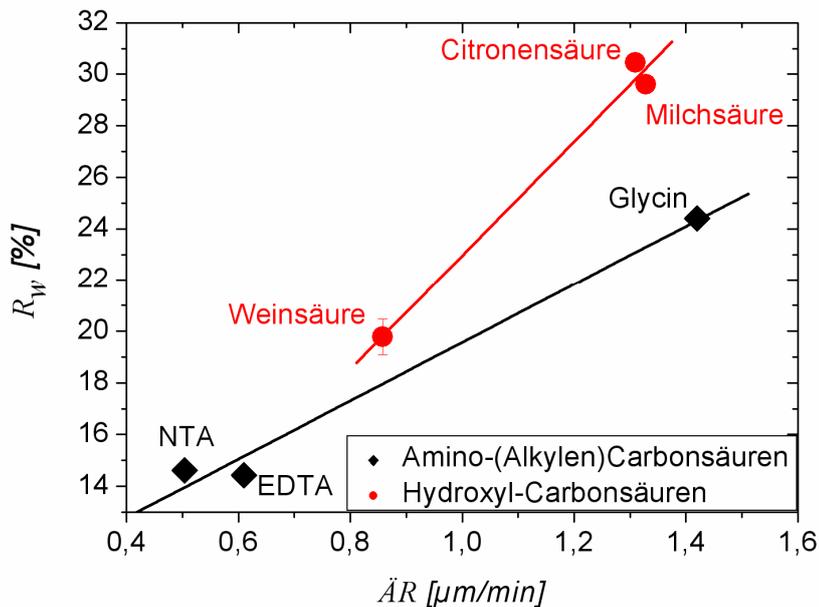


Abb. 3.2.2-15: Gewichtete Reflexion der Oberflächen, welche mit Hydroxyl- und Amino-(alkylen)carbonsäuren texturiert wurden, aufgetragen gegen die Ätzrate der basischen Lösung der jeweils verwendeten Substanz.

3.2.2.3.2 Die Wirkung der organischen Additive auf die Ätzrate basischer wässriger Lösungen

In Tab. 3.2.2-5 sind die durchschnittlichen Ätzraten bei 20-minütiger Prozesszeit für Vertreter verschiedener Verbindungsklassen zusammengestellt. Insgesamt ergibt sich bei den Ätzraten innerhalb einer Gruppe ein sehr uneinheitliches Bild. Die meisten Substanzklassen besitzen Ausreißer, deren Ätzraten sich deutlich von jenen der restlichen Gruppenmitglieder unterscheiden. Auch hierzu gibt Tab. 3.2.2-5 Aufschluss. Das Verhalten der Ausreißer lässt sich in manchen Fällen mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Substanzen deuten. Generell kann jedoch festgestellt werden, dass klare, eindeutige Trends bei den Ätzraten ansatzweise bei den aliphatischen Verbindungen besser erkennbar sind als bei den aromatischen.

Ätzlösungen mit aliphatischen Komplexbildnern als Zusätze besitzen häufig, jedoch nicht uneingeschränkt, sehr hohe Ätzraten. Eine Ausnahme bildet hier die Pimelinsäure als Homologes mit der längsten getesteten C-Kette, welche eine extrem starke Drosselung des Ätzangriffes der basischen Lösung auf dem Silizium hervorruft. Dieses Verhalten spricht für einen massiven Einfluss des Zusatzes auf die Oberflächenprozesse angesichts der Tatsache, dass die Löslichkeit dieses Stoffes in wässriger Lösung in Relation zu den anderen getesteten Dicarbonsäuren eher gering ist.

Gleichzeitig besitzen die Alkohole, von zwei Ausnahmen abgesehen, die im Schnitt niedrigsten durchschnittlichen Abtragsraten aller getesteten Substanzklassen. Die beiden Ausreißer sind hier jene beiden Homologen mit der kürzesten C-Kette. Die Siedepunkte beider Substanzen liegen unterhalb der Prozesstemperatur der Ätzbäder und des Substrats, was vermutlich dazu führt, dass diese beiden Stoffe nicht einmal ansatzweise eine geordnete Benetzungsschicht auf

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

der Silizium-Oberfläche ausbilden können und dadurch den Angriff des Ätzmediums kaum drosseln.

Stoffklasse	Kategorisierung der Stoffklasse nach Reinigungswirkung	Durchschnittlicher Ätzabtrag [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Abweichler	Durchschnittlicher Ätzabtrag des Abweichlers [$\mu\text{m}/\text{min}$]
Dicarbonsäuren	Aliphatische Komplexbildner	1,26 – 1,45	Pimelinsäure	0,28
Hydroxyl- und Carboxyl-Benzene	Aromatische Komplexbildner	0,51 – 2,02	Brenzcatechin	0,11
Alkohole	Aliphatische Micellen-Bildner	0,22 – 0,71	Methanol Ethanol	1,17 0,95
Verschiedene Stoffklassen	Aromatische Micellen-Bildner ohne Alkylrest	0,86 – 1,71	keine, da generell sehr breite Streuung	/
Verschiedene Stoffklassen	Aromatische Micellen-Bildner mit Alkylrest	0,87 – 1,47	keine, da generell sehr breite Streuung	/
/	KOH-Lsg. ohne Zusätze	1,41	/	/

Tab. 3.2.2-5: Durchschnittliche Ätzraten einiger Verbindungsklassen im Vergleich zur Ätzrate reiner wässriger, basischer Lösung. Einige, sich gegen den allgemeinen Trend der Gruppe verhaltende Substanzen sind mit angegeben.

Bei sämtlichen Gruppen von Substanzen, deren Moleküle über einen aromatischen Rest verfügen, ist eine sehr breite Streuung der Werte bei eher durchschnittlicher Ätzgeschwindigkeit relativ zu den anderen hier getesteten Additiven zu verzeichnen. Auffallend ist hier eine starke Korrelation zwischen der erzielten Texturqualität und dem Ätzabtrag, insbesondere bei den Dihydroxyl- und Dicarboxyl-Benzolen, ebenso wie bei den Toluolen mit einem polaren Rest in *para*-Stellung zur Methyl-Seitenkette.

3.2.2.3.3 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Wafer-Textur

Die im Rahmen dieser Arbeit getesteten Substanzen weisen ein sehr uneinheitliches Verhalten bezüglich ihrer Texturwirkung und der Ätzraten ihrer basischen Bäder auf monokristallinen Silizium-Substraten auf, wobei die Alkanole und die Dicarbonsäuren über ein substanzklassenspezifisches Verhalten verfügen.

Die im Schnitt besten Texturergebnisse werden von den Vertretern aus der Reihe der Alkanole erzielt, wobei die Isomeren des Pentanols und des Hexanols dabei am besten abschneiden. Nachteilig an diesen Additiven sind jedoch die relativ geringen Ätzraten ihrer basischen Lösungen, wodurch sie schnelle Texturprozesse kaum ermöglichen.

Die basischen Lösungen der aliphatischen Komplexbildner, zu denen die Dicarbonsäuren und Polycarbonsäuren zählen, weisen die im Schnitt höchsten Ätzraten aller getesteten Medien auf. Allerdings kommen sie aufgrund der hohen Reflexion der mit ihnen prozessierten Oberflächen als potenzielle Texturmittel nicht in Frage. Diese hohe Reflexion ist vorwiegend auf den geringen Bedeckungsgrad der Oberflächen mit Zufallspyramiden zurückzuführen.

Bei den getesteten aromatischen Verbindungen gibt es eine grobe Korrelation zwischen der Ätzrate der basischen Lösungen, welche diese Substanzen als Additive enthalten und der

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

erzielten gewichteten Reflexion der damit geätzten Substrate. Dabei führen Lösungen mit hohen Ätzraten auch hier tendenziell zu schlechteren Texturqualitäten. Innerhalb des getesteten Substanzenpools gibt es fast keine Stoffe, welche diesem Verhalten nicht folgen. Eine Ausnahme bildet p-Toluolsulfonsäure, deren basische Lösungen akzeptable Texturen auf monokristallinen Silizium-Substraten bilden, aber dennoch über relativ hohe Ätzraten verfügen. Auch die aromatischen Komplex-Bildner sind – ähnlich wie die aliphatischen Komplex-Bildner – mehrheitlich schlechte Texturmittel. Basische Resorcinol-Lösungen liefern dabei noch die besten Textur-Ergebnisse.

Die nachfolgende Graphik zeigt die Reflexionswerte und die Ätzraten der besten Vertreter der verschiedenen Stoffklassen im Vergleich:

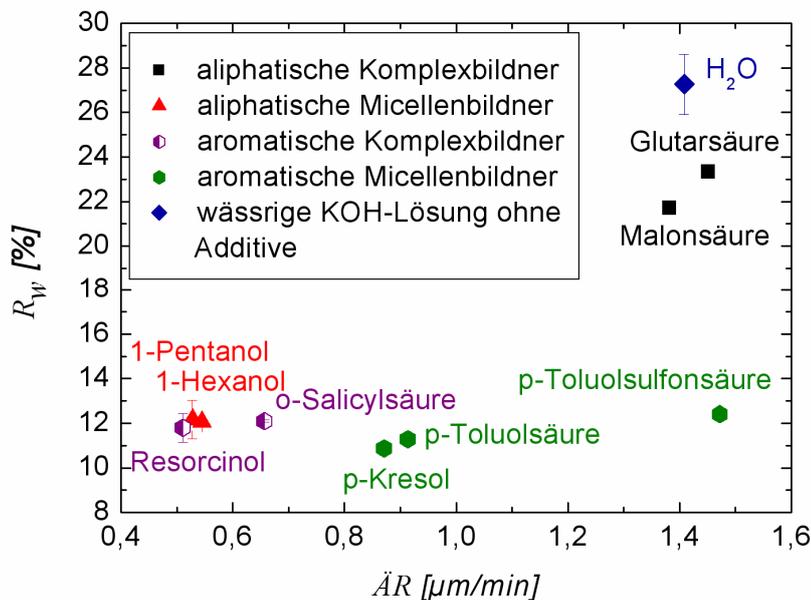


Abb. 3.2.2-16: Beste Texturmittel einer jeden getesteten Verbindungsklasse im Vergleich zu reiner wässriger KOH-Lösung ohne organische Zusätze. Bester aromatischer Micellen-Bildner ist Kresol, bester aliphatischer Micellen-Bildner ist Pentanol. Resorcinol verfügt unter den aromatischen Komplex-Bildnern über die beste Texturwirkung. Die besten aliphatischen Komplexbildner sind die beiden Dicarbonsäuren Malonsäure und Glutarsäure. p-Toluolsulfonsäure verfügt als einzige unter den getesteten Substanzen über eine höhere Ätzrate als reine KOH-Lösung bei gleichzeitiger Bildung von Oberflächentexturen mit einer gewichteten Reflexion unter 13 %.

3.2.2.3.4 Interpretation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur Wafer-Textur

In diesem Abschnitt soll eine mechanistische Deutung des beobachteten Ätzverhaltens der alkalischen Lösungen mit den verschiedenen Texturadditiven erfolgen. Die theoretische Basis für die hier dargestellten Erklärungsansätze bilden die zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Theorien zum basischen Texturprozess aus der Literatur.

Bezüglich der beim Texturprozess ablaufenden Teilschritte werden folgende Postulate als Grundlage für die Deutung der experimentellen Ergebnisse herangezogen:

- § 1. Angreifende Teilchen am Silizium sind beim Ätzprozess in erster Linie die Wassermoleküle selbst und nicht die Hydroxid-Ionen.
- § 2. Die Hydroxid-Ionen dienen lediglich dazu, die Wasserlöslichkeit eines der Reaktionsprodukte, der Kieselsäure, zu erhöhen und tragen dadurch zu einem

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

verbesserten Abtransport dieses Produktes aus der reaktiven Zone bei. Auf diese Weise erhöhen sie die Geschwindigkeit des Ätzprozesses.

- § 3. Die Silizium-Oberfläche ist bei der gegebenen Hydroxid-Ionen-Konzentration in Lösung von knapp 1 mol/L vorwiegend wasserstoffterminiert und somit hydrophob. Der Angriff des polaren Wassermoleküls an der Substratoberfläche ist unter diesen Bedingungen erschwert.
- § 4. Oberflächenaktive Stoffe können die Hydrophilie der Silizium-Oberfläche steigern, indem sie diese mit ihrem unpolaren Rest benetzen und dabei einen mehr oder weniger dichten Oberflächenfilm bilden, der als äußerste Schicht auf der Lösung zugewandten Seite eine hydrophile Zone besitzt.
- § 5. Die Struktur der Tensid-Moleküle bestimmt die Beschaffenheit des Oberflächenfilms, welche wiederum einen direkten Einfluss auf den Verlauf der Ätzreaktion hat. Sehr dichte Oberflächenfilme können beispielsweise die Oberfläche vor dem Angriff der reaktiven Teilchen sogar schützen und die Ätzgeschwindigkeit herabsetzen.
- § 6. Eine besonders effektive Benetzung ist nicht zwingend gleichbedeutend mit einem verbesserten Ätzangriff durch die Texturlösung oder einer qualitativ hochwertigen Textur. Ein ideales Textur-Tensid im Sinne der eingangs definierten Ansprüche muss so geschaffen sein, dass es die Silizium-Oberfläche mit einem stabilen Film homogen benetzt, um eine gleichmäßige Texturwirkung hervorzurufen, gleichzeitig aber den Ätzangriff der Texturlösung relativ zu reiner KOH-Lösung nicht blockiert, sondern diesen gegebenenfalls sogar noch erhöht. Um dies zu ermöglichen, muss der Tensid-Film trotz guter Benetzung des Substrats einen regen Stoffaustausch zwischen der Lösung und der Silizium-Oberfläche zulassen.
- § 7. Im Fall einer guten Textur unterstützt der Tensid-Film die Adsorption des bei der Ätzreaktion gebildeten Wasserstoffs an der Silizium-Oberfläche, weil diese Adsorption der zentrale Schlüssel zur Ausbildung der Zufallspyramiden auf dem Substrat ist. Dies kann nach bisherigen Erkenntnissen nur dann geschehen, wenn der Tensid-Film eine hydrophobe Zone besitzt, an der die unpolaren Wasserstoff-Moleküle bis zu einem gewissen Grad adsorbiert werden können um Bläschen einer Größe auszubilden, die dann als Ätzmasken wirken.

Der eigentliche Ätzprozess kann in mehrere Teilschritte gegliedert werden:

1. den Transport der angreifenden Teilchen aus der Lösung hin zur Grenzschicht und durch diese hindurch zur Substratoberfläche
2. die Adsorption der angreifenden Teilchen an der Substratoberfläche
3. die eigentliche Ätzreaktion, bei der das Silizium oxidiert und Wasserstoff aus dem Wassermolekül reduziert wird, wobei die Ausgangsstoffe (elementares Silizium, Wasser und Hydroxid-Ionen) verbraucht und neue Produkte (Silicate und gasförmiger Wasserstoff) gebildet werden
4. die Desorption der Produkte von der Substratoberfläche
5. der Abtransport der Produkte weg von der Grenzschicht in die Lösung

Nicht an allen Teilschritten sind die oberflächenaktiven Stoffe in gleichem Umfang beteiligt. Während sie beispielsweise auf Schritt 1 und 5 großen Einfluss haben, greifen sie in den meisten Fällen nicht aktiv in die Ätzreaktion selbst ein. Gleichwohl existieren aber hierfür auch einige denkbare Beispiele, die hier kurz genannt werden sollen:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

a.) Besitzt das Tensid aufgrund seiner Struktur etwa eine stark oxidierende oder reduzierende Wirkung, so ist auch die Ätzreaktion selbst durch das Tensid beeinflussbar.

Als starkes Oxidationsmittel ist der oberflächenaktive Zusatz beispielsweise in der Lage, die Substratoberfläche mit einer passivierenden Oxidschicht zu überziehen, wodurch es zur Verringerung der Ätzrate beitragen kann weil oxid-passivierte Oberflächen langsamer geätzt werden. Da mit einem Oxid überzogene Oberflächen häufig hydrophil sind, sinkt dabei gleichzeitig die Adhäsionsneigung des beim Ätzprozess gebildeten, elementaren Wasserstoffs und damit auch die Tendenz zur Bildung von Zufallspyramiden. Der Einfluss stark oxidierender Zusätze in basischen Ätzbädern wurde beispielsweise von [Xia00] untersucht. Allerdings ist in wässrigen Lösungen mit hohem pH-Wert der Kreis jener Substanzen, welche eine stark oxidierende Wirkung auf das Silizium ausüben können, eher begrenzt.

Als Substanz mit stark reduzierender Wirkung kann das Tensid hingegen als Reaktionspartner des Wassers zum Silizium in Konkurrenz treten. Ein solches Verhalten hat zur Folge, dass der elektrochemische Teilschritt, der zur Oxidation des Siliziums führt, behindert wird, indem nicht das Silizium sondern der Badzusatzstoff selbst oxidiert wird. Das Ergebnis ist eine Drosselung des Ätzprozesses als Ganzes und damit verbunden auch eine Verringerung der Abtragsrate.

b.) In einigen Fällen kann auch die Desorption eines der Reaktionsprodukte, z.B. der Kieselsäure durch Tensid-Zusätze aktiv beeinflusst werden, etwa wenn diese dazu in der Lage sind, Komplexe mit dem Reaktionsprodukt einzugehen. Solche Komplexbildungen können die Konzentration freier Kieselsäure in der Lösung auf einem konstant niedrigen Niveau halten und deren weitere Bildung dadurch fördern.

Die Bildung von Kieselsäure-Komplexen mit disubstituierten Aromaten wurde von [Wei61] am Beispiel des Brenzcatechins untersucht. [Wei61] konnten mehrere Kieselsäure-Brenzcatechin-Komplexe isolieren und nachweisen, dass sich die Löslichkeit feinkristalliner Kieselsäure in basischer, wässriger Lösung in Anwesenheit des Komplexbildners deutlich erhöht. [Mol99] konnten zeigen, dass geringe Zusätze des Komplexbildners in Lösung die Ätzrate eines basischen Ätzsystems auf Silizium-Oberflächen unter bestimmten Bedingungen steigern können. Beide Ergebnisse sprechen für eine Förderung des Ätzprozesses durch den organischen Zusatz. Allerdings muss hier die Tatsache berücksichtigt werden, dass die Experimente von [Moll99] in einem extrem niedrigen Konzentrationsbereich des Komplexbildners durchgeführt wurden und sich die Verhältnisse ändern können, sobald mit einem Überschuss des Zusatzes in Lösung gearbeitet wird.

Bei der Beschaffenheit der Grenzschicht spielen die dem Ätzbad zugesetzten Tenside zweifellos die entscheidende Rolle. Ausschlaggebender Faktor für die Struktur der Grenzschicht sind dabei die unterschiedlichen Wechselwirkungen der strukturellen Elemente der Tensid-Moleküle untereinander, welche im Wesentlichen auf die chemische Beschaffenheit der Atomgruppen zurückzuführen sind, aus denen sie aufgebaut sind. Als wichtigstes Prinzip gilt dabei die Regel, wonach sich Gleiches in Gleichem am besten löst und am intensivsten miteinander in Wechselwirkung tritt. Für den konkreten Fall bedeutet dies, dass zwischen zwei unpolaren Resten untereinander oder zwei polaren Resten untereinander die Wechselwirkung höher ist als zwischen einem unpolaren und einem polaren Rest, weil diese sich gegenseitig nicht benetzen.

Zwischen den unpolaren Resten wirken **van der Waals-Anziehungskräfte**, die umso stärker sind, je größer die Kontaktfläche zwischen den Atomgruppen der beiden Moleküle ist, zwischen denen sie auftreten. Polare Atomgruppen können untereinander **Wasserstoffbrücken-Bindungen** ausbilden, während zwischen ionischen Resten **Coulomb-Kräfte** wirken. Letztere

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

führen zu einer Anziehung oder Abstoßung der Gruppen, abhängig davon, ob die Spezies gleich oder gegensätzlich geladen sind.

Eine etwas differenziertere Betrachtung erfordert die Wechselwirkung der unpolaren Reste untereinander. Die Moleküle der getesteten Substanzen verfügen über zwei Typen unpolare Gruppen: gesättigte aliphatische Atomgruppen, in denen der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert vorliegt und aromatische Reste mit einer sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs. Beide Bindungszustände unterscheiden sich in zwei Punkten wesentlich voneinander: 1. in der Bindungsgeometrie und 2. der Beteiligung von π -Elektronen an der C-C-Bindung. sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff besitzt eine tetraedrische Bindungssphäre, wobei alle vier Bindungspartner des Kohlenstoffs über σ -Einfachbindungen mit dem Kohlenstoff verknüpft sind, wohingegen in der sp^2 -hybridisierten Form der Kohlenstoff trigonal-planar von seinen Bindungspartnern umgeben ist. Anders als in Fall 1 sind hier π -Elektronen an der Bindungsbildung beteiligt.

Auch hier gilt oben erwähntes Prinzip, wonach die Wechselwirkungen, in diesem Fall die Anziehungskräfte, zwischen gleich gearteten Resten am höchsten sind, also zwischen aliphatischen Resten untereinander und aromatischen Resten untereinander, während sie hingegen in einem etwas schwächerem Maße zwischen aliphatischen und aromatischen Gruppen ausgeprägt sind.

Nach § 6 ist ein stabiler Oberflächenfilm eine entscheidende Voraussetzung für die Qualität der Textur. Die zweite wichtige Bedingung ist in § 7 definiert. Es handelt sich dabei um die Fähigkeit des Films, elementaren Wasserstoff zu speichern.

Sowohl die Stabilität des Films als auch seine Wasserstoffspeicherfähigkeit werden wesentlich durch die Wechselwirkungen der Tensid-Moleküle untereinander sowie durch deren Affinität zur Substratoberfläche bestimmt. Dabei kann zwischen stabilisierenden und destabilisierenden Kräften unterschieden werden.

Als potenziell stabilisierende Faktoren kommen dabei folgende Kräfte zum Tragen:

- 1.) van-der Waals-Kräfte zwischen den unpolaren Resten der Tensid-Moleküle untereinander
- 2.) van-der Waals-Kräfte zwischen den unpolaren Resten der Tensid-Moleküle und der Substratoberfläche
- 3.) Wasserstoff-Brücken zwischen nicht deprotonierten OH-Gruppen der Tensid-Moleküle

Potenziell destabilisierend wirken auf den Tensid-Film hingegen folgende Phänomene:

- 1.) Coulomb-Abstoßkräfte zwischen gleich geladenen polaren Resten der Tensid-Moleküle
- 2.) Sterische Wechselwirkungen zwischen räumlich ausgedehnten Gruppen der Moleküle, die zur Abstoßung der Moleküle untereinander führen
- 3.) Unterschiedliche Polarität verschiedener Atomgruppen der Additive und der Substratoberfläche.

Nach einer Benennung der als relevant erachteten Faktoren zur Beschreibung der Ätzwirkung der Badzusätze werden nun Oberflächenmodelle entwickelt, welche das Verhalten der Additive hinsichtlich ihres Einflusses auf den Ätzprozess veranschaulichen sollen. Die dabei skizzierten Filme aus Tensid-Molekülen auf der Substratoberfläche stellen idealisierte Grenzstrukturen dar, welche die realen Bedingungen nur ansatzweise abbilden. Trotzdem scheinen sie einen Großteil der beobachteten Verhaltensweisen der Additive sehr zutreffend erklären zu können, wie dies im Folgenden gezeigt wird.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen
-

1-Alkanole

Für die Vertreter aus der Reihe der 1-Alkanole gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten der Anordnung an der hydrophoben Silizium-Oberfläche, welche in **Abb. 3.2.2-17 A** und **B** schematisch dargestellt sind.

Bei Variante A stehen die Alkohol-Moleküle senkrecht zur Substratoberfläche und bilden dort eine Schicht mit Doppelcharakter aus, bestehend aus einer hydrophoben Zone und einem hydrophilen Bereich, wobei letzterer der wässrigen Lösung zugewandt ist, während der hydrophobe Teil der Alkohol-Moleküle die Substratoberfläche benetzt.

In einem auf diese Weise aufgebauten Oberflächenfilm aus Alkohol-Molekülen wirken ausschließlich stabilisierende Kräfte:

1. In der Kohlenstoffkette sind alle C-Atome sp^3 -hybridisiert wie die Siliziumatome an einer perfekt wasserstoffterminierten Oberfläche. Damit weisen die hydrophoben Reste des Additivs bezüglich der Bindungsgeometrie eine strukturelle Ähnlichkeit mit der Substratoberfläche auf. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff sowie Wasserstoff und Silizium ist niedrig – sowohl die *C-H*- als auch *Si-H*-Bindung sind relativ unpolare. Beide Ähnlichkeiten fördern die Benetzungsneigung der Kohlenwasserstoff-Reste auf der wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche.
2. In der senkrechten Anordnung besitzen die Kohlenwasserstoff-Reste der Alkohol-Moleküle eine sehr ausgedehnte Kontaktfläche, entlang derer von den van der Waals-Kräften wirken können.
3. Auch zwischen den polaren Resten der Alkohol-Moleküle – den *OH*-Gruppen – existieren starke Anziehungskräfte in Form von Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Die Wassermoleküle benetzen zwar die *OH*-Gruppen der Alkohol-Moleküle; im Idealmodell können sie jedoch an keiner einzigen Stelle den Molekül-Film des Alkohols durchbrechen um zur Substrat-Oberfläche vorzudringen und dort eine Ätzwirkung hervorzurufen. Eine derartige Benetzung der Oberfläche würde demnach eine drastische Reduktion der Ätzabtragsgeschwindigkeit zur Folge haben.

Anders verhält es sich bei der zweiten Möglichkeit der Oberflächenbenetzung durch kettenförmige Alkohole (vgl.: **Abb. 3.2.2-17 B**). Hier bedecken die Molekülketten die Substratoberfläche in horizontaler Lagerung nebeneinander, wobei die Moleküle so zueinander angeordnet sind, dass ihre polaren Reste, die *OH*-Gruppen zueinander ausgerichtet sind.

Stabilisiert wird diese Form der Bedeckung auch hier durch van der Waals-Kräfte zwischen den unpolaren Resten der Alkohol-Moleküle und der hydrophoben Siliziumoberfläche, mit der sie hier die größte Kontaktfläche besitzen. Die *OH*-Gruppen interagieren auch hier über Wasserstoff-Brücken miteinander. Insgesamt betrachtet, verursacht eine derartige Form der Bedeckung eine im Kontrast zu Benetzungsvariante A vorwiegend hydrophobe Terminierung des Substrats, die über den größten Teil der Kontaktfläche wenig vom Wasser benetzt wird. Gleichwohl besitzt sie zahlreiche Lücken, über welche die Wasser-Moleküle bis zur Substratoberfläche vordringen können. Auf diese Weise ist im Verhältnis zur unbenetzten Oberfläche eine Ätzraten steigernde Wirkung zu erwarten, worin sich dieser Fall makroskopisch deutlich von Variante A unterscheidet.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

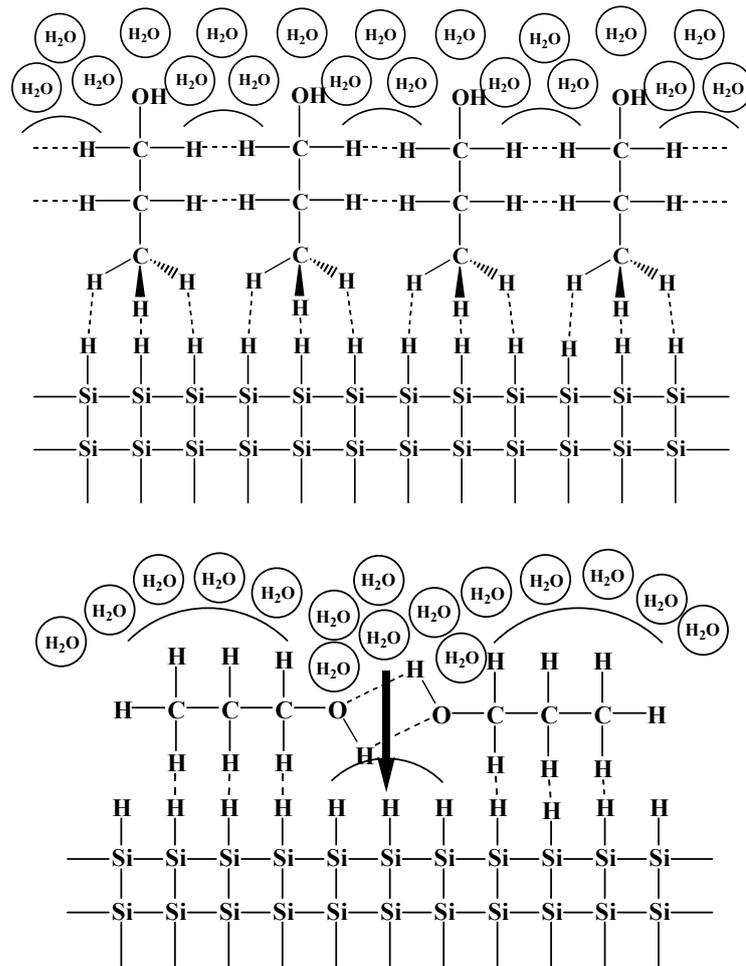


Abb. 3.2.2-17: Mögliche Formen der Anlagerung von Alkohol-Molekülen an einer hydrophoben Silizium-Substrat-Oberfläche: Oben: **Benetzungsvariante A:** Vertikale Anordnung der Alkohol-Moleküle relativ zur Silizium-Oberfläche. Unten: **Benetzungsvariante B:** Horizontale Anordnung der Alkohol-Moleküle am Substrat. Die polaren Reste der Alkohol-Moleküle besitzen dabei Oberflächenkontakt mit dem Silizium und bewirken dabei eine stärkere Benetzung der Substratoberfläche mit Wassermolekülen. Der senkrecht zur Substrat-Oberfläche weisende Pfeil deutet eine Durchbruchstelle für Wassermoleküle durch den Tensid-Film hindurch an. Gestrichelte Linien markieren van der Waals-Kräfte zwischen hydrophoben Resten; Bögen deuten ein abweisendes Verhalten aneinander angrenzender Bereiche mit unterschiedlicher Hydrophilie an. Der besseren Überschaubarkeit wegen sind die Wassermoleküle nicht in der Lewis-Schreibweise (wie die Alkohol-Moleküle) sondern als kugelförmige Gebilde angedeutet.

Die besagten Lücken im Tensid-Film sind jene Bereiche, an denen die *OH*-Gruppen der Alkohol-Moleküle positioniert sind. Anders als bei Variante A besitzen sie hier direkten Oberflächenkontakt. Sie werden durch Wasser-Moleküle solvatisiert, wodurch sie die reaktiven Solvens-Moleküle näher an die hydrophobe Oberfläche heranführen.

In erster Näherung ist keine der beiden Benetzungsvarianten der anderen überlegen, da bei beiden Systemen starke molekulare Anziehungskräfte zwischen einander sehr ähnlichen Atomsystemen zum Tragen kommen. Trotzdem scheint Variante A im Experiment etwas zu dominieren, erkennbar am deutlich gedrosselten Ätzabtrag der alkoholischen Texturlösungen relativ zur reinen *KOH*-Lösung (vgl.: **Tab. 3.2.2-5**). Dieses Phänomen erscheint auch vor dem Hintergrund der sehr hoch gewählten Tensid-Konzentration plausibel: Variante A ermöglicht einen deutlich höheren Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Tensid-Molekülen als Variante B

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

und fördert damit die Reduzierung der Konzentration freier Moleküle des – im Falle langkettiger Alkoholen – nur begrenzt wasserlöslichen Stoffes in wässriger Lösung.

Polyalkohole

Auch das Ätz- und Textur-Verhalten der beiden Polyalkohole **Glykol** und **Glycerin** in basischer Lösung steht im Einklang mit dem hier vorgestellten Modell.

Alkohol	Mittlere Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Gewichtete Reflexion [%]
Ethanol	0,95 $\pm 0,01$	17,76 $\pm 0,81$
Ethylenglykol	1,46 $\pm 0,01$	30,5 $\pm 0,3$
1-Propanol	0,79 $\pm 0,01$	13,19 $\pm 0,11$
Glycerin	1,45 $\pm 0,01$	26,26 $\pm 0,29$

Tab. 3.2.2-6: Vergleich mittlerer Ätzraten und gewichteter Reflexionen zweier Polyalkohole und ihrer Derivate mit gleicher C-Kettenlänge aber nur einer OH-Gruppe.

Die Lösungen beider Substanzen weisen deutlich höhere Ätzraten auf Silizium-Substraten auf, als das 1-Propanol – das Derivat des Glycerins mit gleicher C-Kettenlänge, aber nur einer endständigen OH-Gruppe. Gleichzeitig sind beide Polyalkohole jedoch deutlich schlechtere Texturmittel, was auf eine inhomogene Benetzung der Substratoberfläche durch beide Stoffe schließen lässt, ebenso wie auf eine dadurch hervorgerufene geringe Wasserstoffspeicher-Kapazität der Oberflächenfilme (vgl.: Tab. 3.2.2-6).

Eine wie in **Abb. 3.2.2-18 oben** dargestellte Benetzung der Oberfläche trägt **nicht** dem tatsächlichen Verhalten der beiden Alkohole Rechnung. Sie würde eine sehr gute H-Speicher-Kapazität zur Folge haben, wäre insgesamt sehr stabil und besäße aller Voraussicht nach eine geringe Ätzrate und eine

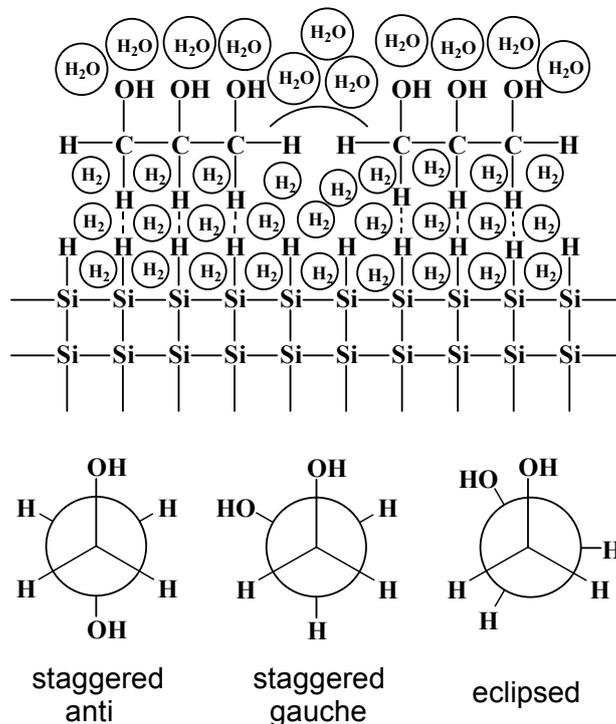


Abb. 3.2.2-18: Oben: **Falsche** Annahme einer möglichen Anordnung der Glycerin-Moleküle an einer hydrophoben Silizium-Oberfläche. Unten: Darstellung des Glykol-Moleküls in Newman-Projektion. In der anti-Stellung der beiden Reste zueinander besitzt das Molekül die geringste Energie. Die höchste Energie verfügt das Rotamer in jenem Zustand, bei dem beide Reste verdeckt (eclipsed) zueinander stehen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

gute Textur-Wirkung. Sowohl Glykol als auch Glycerin verfügen in der Realität jedoch nicht wie die 1-Alkohole über klar räumlich voneinander getrennte hydrophile und lipophile Reste, welche eine derartige Anordnung ermöglichen würden. Der Grund hierfür liegt in der freien Rotation der *C-C*-Bindungen, wodurch die polaren Reste sehr unterschiedliche Stellungen zueinander einnehmen können, wie am Beispiel des Glykols in **Abb. 3.2.2-18 unten** dargestellt.

Da die Aktivierungsenergie für eine Rotation aus dem Zustand mit der niedrigsten Energie – wenn beide Reste in *anti*-Stellung zueinander stehen – in den Zustand mit der höchsten Energie (verdeckte Stellung) im isolierten Zustand der Moleküle unter 20 *kJ/mol* beträgt [Vol95], ist eine starre Strukturkonstellation mit verdeckt zueinander stehenden polaren Resten schon deswegen unwahrscheinlich. Berücksichtigt man nun noch die Tatsache, dass beide polaren Reste in einem polaren protischen Lösemittel, wie es das Wasser darstellt, stark solvatisiert sind, so wird die verdeckte Stellung, welche für eine Benetzung der Substrat-Oberfläche gemäß **Abb. 3.2.2-18 oben** erforderlich ist, aufgrund der starken sterischen Effekte noch ungünstiger.

Di- und Polycarbonsäuren

Eine der Variante B vergleichbare Anordnung nehmen die Dicarbonsäuren bei der Benetzung der hydrophoben Silizium-Oberfläche ein (vgl.: **Abb. 3.2.2-19**).

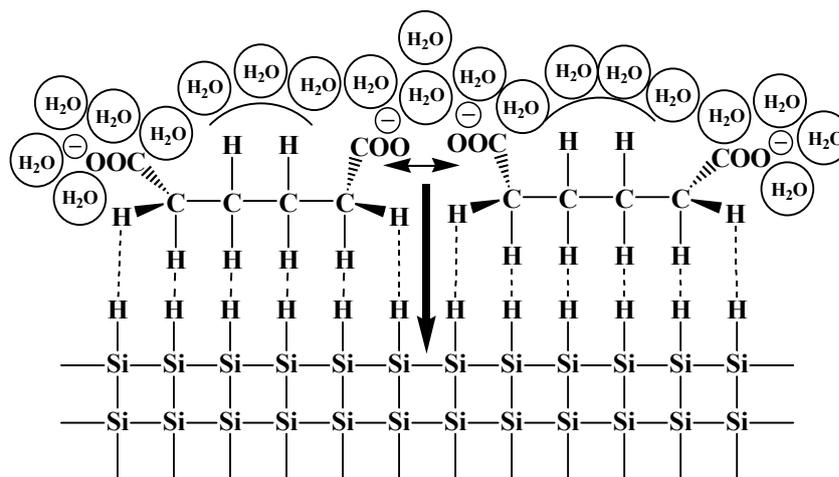


Abb. 3.2.2-19: Oberflächenfilm aus Dicarbonsäure-Molekülen am Beispiel von Bernsteinsäure. Es handelt sich dabei um ein Analogon zu Benetzungsvariante B bei den Alkoholen. Der Doppelpfeil deutet elektrostatische (Coulombsche) Abstoßungskräfte zwischen den gleich geladenen Carboxyl-Gruppen an. Der vertikale Pfeil zeigt den Angriffspunkt der Wasser-Moleküle an der hydrophoben Silizium-Oberfläche durch die Lücke des Oberflächenfilms hindurch.

Anders als die Alkohole verfügen sie an beiden Enden der Kohlenstoffkette über einen polaren Rest, der in stark basischer Lösung vollständig deprotoniert vorliegt und somit eine negative Ladung besitzt. Durch ihre Strukturkonstellation sind die Dicarbonsäure-Moleküle nicht in der Lage, eine vertikale Anordnung zur Silizium-Oberfläche einzunehmen wie etwa die Alkohol-Moleküle in Variante A. Anders als bei den Alkoholen, wo sich die polaren Reste untereinander anziehen, indem sie *H*-Brücken ausbilden, stoßen bei den Dicarbonsäuren die polaren Reste aufgrund ihrer gleichsinnigen Ladung einander ab. Dies führt dazu, dass die Lücken zwischen benachbarten Säure-Molekülen größer sind, als bei den Alkohol-Molekülen in Anordnungsvariante B. Die Ladung der deprotonierten Carboxyl-Gruppen erfordert auch eine stärkere

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Solvatation als die ungeladenen *OH*-Gruppen der Alkohole, was wiederum zur Folge hat, dass die Konzentration der Wassermoleküle an diesen Stellen im sonst hydrophoben Film noch höher ist, als bei den Alkoholen in Benetzungsvariante B. Makroskopisch sollten sich diese Faktoren in einer deutlich höheren Ätzrate bei den Dicarbonsäuren im Vergleich zu den Alkoholen äußern, was in den Experimenten auch mit relativ guter Übereinstimmung beobachtet wurde.

Die in **Abb. 3.2.2-19** dargestellte Beschaffenheit des Oberflächenfilms der Dicarbonsäure-Moleküle stützt auch die These, wonach der Angriff der Wassermoleküle an der Substrat-Oberfläche und nicht jener der Hydroxid-Ionen der Initialschritt beim Ätzprozess ist [Pal91], [Ash98], [All93]: Wassermoleküle solvatisieren die deprotonierten Carboxyl-Gruppen und werden auf diese Weise von den Lücken im Oberflächenfilm angezogen, Hydroxid-Ionen werden hingegen durch ihre negative Ladung von den ebenfalls negativ geladenen Carboxyl-Gruppen abgestoßen. Sie könnten den Oberflächenfilm der Alkohole, wo solche Abstoßungskräfte nicht herrschen, besser passieren und würden dadurch dort eine höhere Ätzrate verursachen, als in Dicarbonsäure-Lösungen. Gegenteiliges wird jedoch beobachtet.

Für die Polycarbonsäuren gilt Ähnliches wie für die Polyalkohole: Wie diese, so verfügen auch sie über keine ausgedehnten, endständigen hydrophoben Bereiche im Molekül, die dazu notwendig wären, hydrophobe Silizium-Substrate homogen zu benetzen. Der Grund hierfür ist auch hier die Bindungsrotation der *C-C*-Bindungen, welche durch sterische Effekte der Carboxylgruppen noch gefördert wird. Aus diesem Grund sind die Ätzraten ihrer basischen Lösungen gegenüber jenen der Alkohole vergleichsweise hoch.

Aromatische Verbindungen

Bei den Oberflächenfilmen der aromatischen Verbindungen besitzt der Methyl-Rest des aromatischen Rings eine hohe Bedeutung für deren Benetzungsverhalten auf Silizium-Substraten. In der Methylseitenkette ist der Kohlenstoff ähnlich wie das Silizium auf einer *H*-terminierten Oberfläche sp^3 -hybridisiert, während im aromatischen Ring eine sp^2 -Hybridisierung an den *C*-Atomen vorliegt. Die unterschiedliche Bindungsgeometrie könnte zur Folge haben, dass die hydrophobe Silizium-Oberfläche von der ihr ähnlicheren Methyl-Gruppe besser benetzt wird, als durch den aromatischen Ring.

Dies hätte zur Folge, dass bei jenen Substanzen, deren Moleküle über eine derartige Methyl-Seitenkette verfügen, die senkrechte Anordnung der Tensid-Moleküle analog Benetzungsvariante A bei den Alkoholen klar bevorzugt wird. In diesem Fall könnten auch die aromatischen Systeme der einzelnen Moleküle besser untereinander in Wechselwirkung treten, was nicht möglich wäre, wenn die Tensid-Moleküle eine waagrechte Anordnung relativ zur Substratoberfläche analog Benetzungsvariante B einnehmen würden. Darüber hinaus gilt hier Gleiches wie für die Alkoholfilme: Eine senkrechte Anordnung der Moleküle ermöglicht vermutlich eine höhere Besetzungsdichte der Oberfläche mit Tensid-Molekülen, auch wenn diese im vorliegenden Fall wahrscheinlich weniger dicht ausfällt, als bei den Alkoholen. Diese Vermutung liegt nahe, angesichts der Tatsache, dass die polaren Reste der aromatischen Substanzen in stark basischer Lösung fast durchgehend deprotoniert vorliegen, wodurch zwischen ihnen starke Coulombsche Abstoßungskräfte wirksam sind.

Diese geringere Packungsdichte ermöglicht gleichzeitig ein stärkeres Durchdringen des Tensid-Films durch Wassermoleküle, was sich makroskopisch in einer gegenüber den 1-Alkanolen gesteigerten Ätzrate äußert. Da die polaren Reste an den aromatischen Ringen wie

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

die Carboxylat-Reste bei den Dicarbonsäuren vorwiegend deprotoniert vorliegen, werden sie auch in stärkerem Maße von Wassermolekülen solvatisiert, als die *OH*-Gruppen der Alkohole. Auch dieses Phänomen wirkt sich Ätzzraten steigernd auf die basischen Lösungen mit aromatischen, anionischen Zusätzen aus.

Bei jenen aromatischen Verbindungen, welche nicht über eine Methyl-Seitenkette verfügen, liegt bei der Filmbildung auf der Substrat-Oberfläche keine besondere Bevorzugung hinsichtlich der Ausrichtung der Moleküle vor. Diese Filme zeichnen sich durch eine geringere Dichte und eine größere Inhomogenität im Vergleich zu jenen mit methylsubstituierten Aromaten aus.

An dieser Stelle stellt sich nun die Frage, welchen Einfluss ein solches Benetzungsverhalten auf die Textur der Oberfläche hat. Nach Schröder entstehen die Ätzpyramiden dadurch, dass der beim Ätzprozess freigesetzte Wasserstoff über die Oberfläche wandert und auf diese Weise zeitweise immer andere Stellen der Oberfläche blockiert [Schr00].

[Pal91] und [Hai06] haben festgestellt, dass für ein adäquates Pyramidenwachstum bedingt durch Maskierungseffekte der Wasserstoffblasen eine bestimmte Mindestgröße für die Gasblasen erforderlich ist, damit der Maskierungseffekt eintreten kann. Diese Mindestgröße kann nur erreicht werden, wenn ein bedeutender Teil des bei der Ätzreaktion entstandenen Wasserstoffs nicht sofort von der Substratoberfläche desorbiert wird. Da das Wasserstoff-Molekül selbst völlig unpolar ist, lagert es sich auch bevorzugt an unpolaren Bereichen an, z.B. an der hydrophoben Silizium-Oberfläche, aber auch an hydrophoben Tensid-Filmen, die an der Oberfläche adsorbiert sind.

Betrachtet man die zur Ätzlösung gerichteten Zonen der Tensid-Filme in den **Abb. 3.2.2-17** bis **3.2.2-20**, so verfügen gerade jene Varianten über ausgesprochen hydrophile Oberflächen, die in der Praxis zu vorwiegend guten Texturergebnissen führten (z.B.: 1-Pentanol), was sich zur obigen Theorie scheinbar widersprüchlich verhält, weil hydrophile Substrate als Haftstellen für Wasserstoff-Moleküle eher ungeeignet sind. Wenn es nicht die unmittelbare Grenzfläche zur Lösung sein kann, welche die erforderlichen Mengen an Wasserstoff aufnimmt, die schließlich zur Bläschenbildung führen, dann müssen andere Bereiche des Tensid-Films diese Aufgabe übernehmen. Eine denkbare Möglichkeit hierfür sind die hydrophoben, räumlich ausgedehnten Bereiche der Tensid-

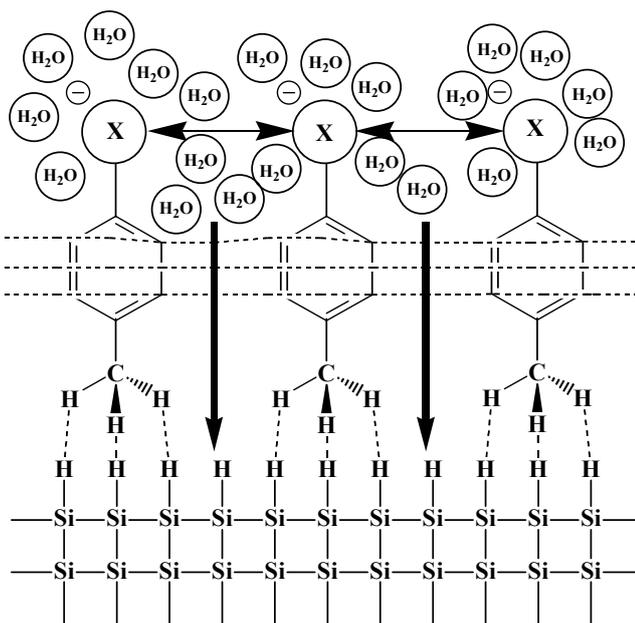


Abb. 3.2.2-20: Senkrechte Anordnung eines aromatischen Tensids an der hydrophoben Siliziumoberfläche. Die Doppelpfeile symbolisieren abstoßende Coulomb-Kräfte zwischen gleich geladenen Resten. Die senkrecht zur Substrat-Oberfläche deutenden Pfeile markieren die Durchbruchstellen für Wasser-Moleküle im Tensid-Film. Die gestrichelten Linien deuten auf die Waals-Kräfte zwischen den aromatischen Ringen der Tensid-Moleküle an.

Moleküle, welche durch starke van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden und dadurch eine dichte, äußerst stabile, unpolare Teilchenpackung bilden. Je dichter diese Teilchenpackung ist, desto besser ist ihre Fähigkeit, Wasserstoff aufzunehmen. Dieser tritt dann erst an

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

die Oberfläche des Tensid-Films, wenn eine Übersättigung dieser unpolaren Zone vorliegt oder wenn an einer Unstetigkeitsstelle die kompakte Anordnung der Tensid-Moleküle aufbricht. Dies ist beispielsweise an jenen Stellen der Fall, wo die Terminierung der Substrat-Oberfläche spontan wechselt und dadurch möglicherweise auch die Orientierung der Tensid-Moleküle darauf (vgl.: **Abb. 3.2.2-21**). Dieser Fall tritt beispielsweise bevorzugt an Ecken und Kanten oder in kontaminierten Bereichen der Substratoberfläche auf.

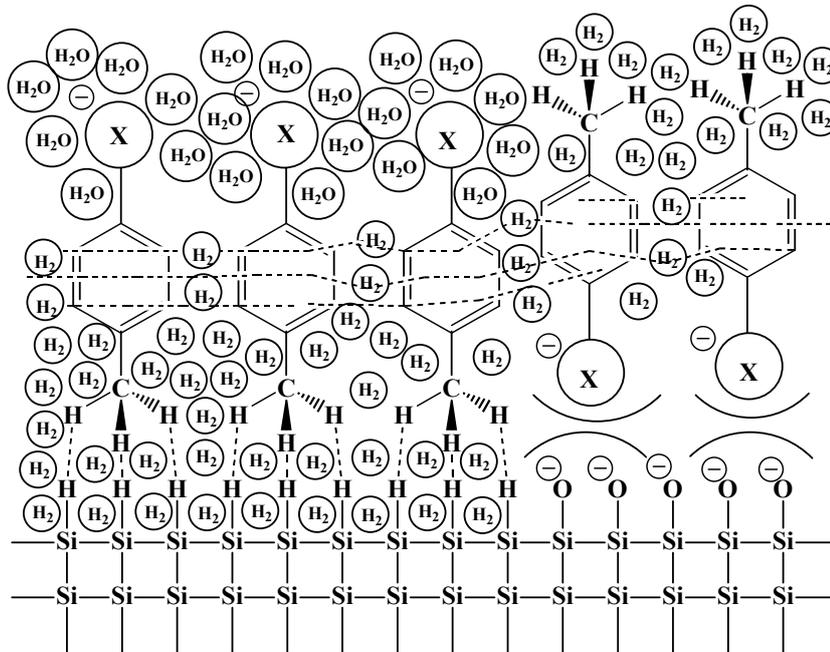


Abb. 3.2.2-21: Wasserstoffaustritt aus einem aromatischen Tensid-Film an einer Unstetigkeitsstelle der Substrat-Oberfläche, hervorgerufen durch eine wechselnde Oberflächenterminierung.

Unstetigkeitsstellen im Tensid-Film treten aber auch überall dort auf, wo sich die gleich geladenen, polaren Reste der Moleküle abstoßen. Dies ist bei den Dicarbonsäuren in Benetzungsvariante B der Fall, nicht aber bei den Alkoholen, unabhängig davon, welche Position sie zur Substratoberfläche einnehmen. Damit erklären sich die qualitativen Unterschiede bei der Textur zwischen den Alkoholen und den Dicarbonsäuren, die dabei deutlich schlechter abschneiden. Liegen die Tensid-Moleküle im Oberflächenfilm weiter auseinander, so ist die Speicherkapazität des Films für elementaren Wasserstoff deutlich begrenzter, weil dieser leichter durch sie hindurch an die Grenzfläche zur Lösung diffundieren kann. Vereinfacht ausgedrückt, ist die erreichte Texturqualität somit auch eine Funktion der Speicherkapazität des Tensid-Films für Wasserstoff. Ist diese hoch, steigt auch die Wahrscheinlichkeit für eine gute Texturqualität.

Der Einfluss der Tensid-Film-Dichte auf die Texturwirkung wird unter anderem auch beim Vergleich der aromatischen Micellen-Bildner deutlich. Die in **Abb. 3.2.2-4** aufgeführten aromatischen Substanzen unterscheiden sich zum einen in der räumlichen Ausdehnung ihrer polaren Reste, welche vom Kresol hin zur p-Toluolsulfonsäure und entsprechend auch vom Phenol hin zur Benzolsulfonsäure stark zunimmt. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Ladungsdichte an ihren polaren Resten. Diese ist beim deprotonierten Sauerstoff am höchsten und bei der Sulfon-Gruppe am niedrigsten. Je höher die Ladungsdichte, desto höher ist auch die Solvatisierung der Gruppe durch Wassermoleküle. Gleichzeitig führt die ansteigende Größe

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

der geladenen Reste zu einer zunehmenden elektrostatischen Abstoßung der Tensid-Moleküle untereinander.

Gemeinsam mit den gleichzeitig auftretenden sterischen Effekten wirkt sich dies unmittelbar auf die Filmdichte aus, welche vom Kresol hin zur p-Toluolsulfonsäure und vom Phenol hin zur Benzolsulfonsäure abnimmt. Parallel dazu sinkt die Speicherkapazität des Films für elementaren Wasserstoff. Die Konsequenz ist eine, wenn auch nur geringe, Abnahme der Texturqualität unter den Verbindungen mit einer Methyl-Seitenkette und eine starke Abnahme der Texturqualität vom Phenol hin zur Toluolsäure. Anders als die anderen beiden Vertreter der aromatischen Micellen-Bildner ist der polare Rest des Phenols in seiner räumlichen Ausdehnung sehr begrenzt, während sich die geladene Gruppe bei der Benzoesäure und noch in viel stärkerem Maße bei der Benzolsulfonsäure über mehrere räumliche Dimensionen erstreckt. Beim Phenol ist die polare Seitenkette linear angeordnet und erstreckt sich nur über ein einziges Atom – den Sauerstoff aus der deprotonierten *OH*-Gruppe.

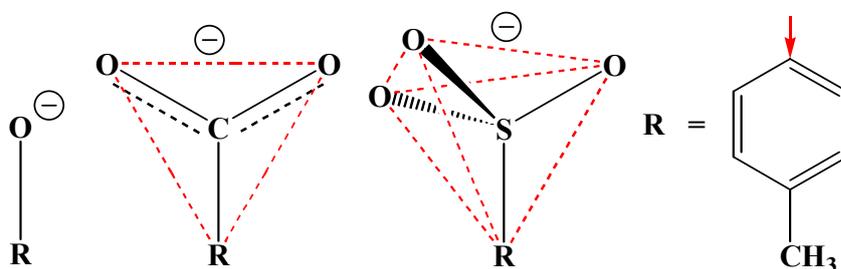


Abb. 3.2.2-22: Räumliche Struktur der polaren Reste des Kresols, der Toluolsäure und der Toluolsulfonsäure. Die deprotonierte Carboxyl-Gruppe des Kresols besitzt eine eindimensionale räumliche Ausdehnung, während die trigonal-planare Carboxyl-Gruppe der Toluolsäure ebenso wie die tetraedrische Sulfonat-Gruppe der Toluolsulfonsäure weitere Raumdimensionen beanspruchen. Die dargestellten Strukturformeln stellen je eine mesomere Grenzstruktur des jeweiligen Rests dar. Sowohl in der Carboxyl-Gruppe wie in der Sulfonat-Gruppe sind die negative Ladung und die π -Elektronen über den gesamten Rest delokalisiert. Der Pfeil markiert die Andockstelle des polaren Rests am aromatischen Ring. Die Bindungslängen zwischen den Atomen in den polaren Resten sind in **Tab. 3.2.2-7** aufgeführt.

Bei der Benzoesäure und der Toluolsäure besteht der polare Rest bereits aus drei Atomen, die durch ihre trigonal-planare Anordnung eine zweite Dimension in Anspruch nehmen, während die deprotonierte Sulfon-Gruppe bei der Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure durch ihren verzerrt-tetraedrischen Aufbau bei ihrer räumlichen Ausdehnung alle drei Raumdimensionen beansprucht (vgl.: **Abb. 3.2.2-22**).

Die aus der polaren Seitenkette resultierenden Abstoßeffekte fallen umso stärker ins Gewicht, je geringer der Zusammenhalt des Films durch weitere Molekül-Molekül- oder Molekül-Substrat-Wechselwirkungen stabilisiert ist. Durch den Wegfall der sp^3 -hybridisierten Methyl-Seitenkette erleidet diese Stabilisierung einen doppelten Dämpfer: Einerseits verliert das Tensid-Molekül mit dem Alkylrest exakt jenen Teil, der mit der Substrat-Oberfläche die stärkste Wechselwirkung zeigte, weil die Benetzungs-

Bindung	Bindungslänge [pm]
C – C (Einfachbindung)	154
C – O (Einfachbindung)	130
C – O (mesomeres System)	143
C – S (Einfachbindung)	181
O – S (mesomeres System)	154

Tab. 3.2.2-7: Mittlere Bindungslängen verschiedener Bindungen in den polaren Resten der aromatischer Micellen-Bildner [HoW76].

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

neigung zwischen der sp^3 -hybridisierten, H -terminierten Oberfläche und den sp^2 -hybridisierten C -Atomen im aromatischen Ring geringer ist. Außerdem entfällt mit dem Methyl-Rest auch der wichtigste Grund für eine senkrechte Anordnung der Tensid-Moleküle zur Substratoberfläche. Die senkrechte und waagerechte Anordnung werden plötzlich wieder gleichwertig und die Zusammensetzung des Tensid-Films bekommt dadurch eine relativ inhomogene, poröse Struktur mit deutlich geringerer Wasserstoff-Speicher-Kapazität.

Gleichzeitig ermöglicht eine solche Öffnung des Tensid-Films einen verstärkten Angriff der Wassermoleküle, was sich makroskopisch theoretisch in einem Anstieg der Ätzrate mit sinkender Textur-Qualität äußern sollte. Dieser Zusammenhang wird auch tatsächlich für die große Mehrheit der getesteten, aromatischen Substanzen festgestellt.

3.2.2.3-5 Grenzen des Modells

Mit dem hier entwickelten Modell lassen sich sehr viele Experimentergebnisse anhand relativ einfacher Annahmen deuten, die aus der molekularen Struktur des Ätzbaddzusatzes und der Silizium-Oberfläche abgeleitet werden können. Gleichwohl gibt es bei jeder Substanzklasse Ausreißer, die sich in ihrem Verhalten deutlich von den restlichen Vertretern der jeweiligen Gruppe unterscheiden. Einige davon können mit besonderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften, etwa einem relativ zu den anderen Homologen einer Reihe sehr niedrigen Siedepunkt, wie beim Methanol und Ethanol geschehen, oder beispielsweise mit der besonderen Oxidationsempfindlichkeit des Stoffes, wie bei Brenzcatechin und Hydrochinon, gedeutet werden.

Einige Phänomene sind jedoch auf der Basis der in dieser Arbeit formulierten Postulate nicht erklärbar. So z.B. sollte anhand des Modells die Texturqualität bei den 1-Alkoholen mit steigender Kettenlänge kontinuierlich zunehmen, was auch tatsächlich bei den Homologen mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffen in der Kette beobachtet wird. Warum jene Homologen mit einer geraden Anzahl an C -Atomen hingegen diesem Trend nicht folgen, kann bisher nicht erklärt werden. Ebenso ist es aus den dargestellten Zusammenhängen zwischen Struktur und Reaktivität nicht ersichtlich, warum die Homologen mit einer C_6 -Kette sowohl bei den Alkoholen, wie bei den Dicarbonsäuren, zwei Stoffgruppen also, die außer einer linearen, aliphatischen C -Kette als Grundgerüst kaum weitere Gemeinsamkeiten aufweisen, die mit Abstand beste Struktur-Konstellation innerhalb der Stoffgruppe zum Erreichen einer guten Texturwirkung darstellen. Dieses auffällige Phänomen lässt vermuten, dass die reale Struktur des Oberflächenfilms weit komplexer sein könnte, als im hier entwickelten, zweidimensionalen Modell dargestellt.

In seiner Einfachheit konzentriert sich das Modell ausschließlich auf die mögliche Wirkung des entstehenden Wasserstoffs auf Textur und Ätzrate. Nicht berücksichtigt wird der Einfluss der schwerlöslichen Spezies im System. Die sich bei Ätzprozess bildenden Silicate werden anders als der Wasserstoff in hydrophilen, stark basischen Medien besser gelöst. Demnach ist es sogar durchaus wahrscheinlich, dass sich diese Spezies in den hydrophoben Bereichen des Tensid-Films abscheiden werden, weil ihre Löslichkeit in diesen Zonen sehr schlecht ist.

Auch sollte hier der Vollständigkeit halber noch einmal erwähnt werden, dass die berichteten Oberflächenfilmstrukturen ideale Grenzstrukturen darstellen. In der Realität befindet sich die Oberfläche während des Ätzprozesses in starken Turbulenzen, bedingt durch ständig entweichende Produkte und neu ankommende Ätzteilchen, so dass alle Oberflächenfilme, seien ihre Strukturkonstellationen auch noch so günstig, einer permanenten lokalen Zerstörung und

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.2 Experimentelles Vorgehen und Ergebnisse bei der Ermittlung geeigneter Textur-Alternativen

Reorganisation unterworfen sind. Gleichwohl ist es aber einleuchtend, dass das Verhältnis zwischen Lyse und Genesis des Oberflächenfilms sehr stark von den molekularen Dispositionen der Spezies, insbesondere der anziehenden und abstoßenden Effekte zwischen den Molekülen untereinander, aus denen der Film besteht, sowie zwischen den Molekülen und der Substrat-Oberfläche wirkenden Kräften abhängen muss.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse der Wafer, welche mit den aussichtsreichsten, in der Breitenstudie ermittelten, neuen Texturmitteln prozessiert und anschließend einem angepassten Reinigungsprozess unterzogen wurden. Die aus dieser Analyse gewonnenen Erkenntnisse sollen als Basis für die Klärung der Frage nach der Tauglichkeit der neuen Substanzen als Ersatzstoffe für 2-Propanol beim Texturprozess dienen. Zum besagten Kreis der Substanzen zählen **1-Pentanol** als bester aliphatischer Micellen-Bildner, **p-Toluolsulfonsäure** als bester aromatischer Micellen-Bildner und **Resorcinol** als bester aromatischer Komplex-Bildner. Aliphatische Komplex-Bildner waren wegen der geringen Qualität der Texturen der mit ihnen prozessierten Wafer nicht Bestandteil der folgenden Studie.

Als Qualitätskriterien für die Wafer wurden folgende Aspekte herangezogen:

1. Die Veränderung der optischen Qualität der texturierten Wafer bei Variation der Ätzbaddzusammensetzung. Als Beurteilungsfaktoren dienten hier die gewichtete Reflexion und die Homogenität der Oberflächentextur. Dabei wurde untersucht, in wieweit Schwankungen der Konzentration der Komponenten des Ätzbads, wie sie in der industriellen Produktion auftreten können, die Texturqualität beeinträchtigen.
2. Die Qualität der elektrischen Eigenschaften der Wafer nach der Textur und der Reinigung, messbar an der Lebensdauer der Ladungsträger im Material.
3. Die mechanische Stabilität der prozessierten Wafer im Vergleich zu jener, welche bei Wafern erzielt wird, die mit dem klassischen Texturmittel 2-Propanol prozessiert wurden. Als Beurteilungskriterien dienen hier die Streuung bei der Bruchwahrscheinlichkeit sowie die charakteristische Bruchspannung der Wafer nach der nasschemischen Behandlung.

Als Substrate wurden sowohl mit Hilfe des klassischen Wafering-Verfahrens hergestellte, monokristalline Silizium-Wafer verwendet, als auch monokristalline Siliziumscheiben aus demselben Material, die mit dem LMJ-Verfahren produziert wurden. Parallel zur Evaluation der Texturmittel sollte damit auch überprüft werden, ob gelaserte Oberflächen aufgrund ihrer erwarteten höheren Reinheit und ihres bereits nachgewiesenen, geringeren Grads an Kristallschädigungen tatsächlich einer verkürzten und somit ökonomischeren nasschemischen Behandlung bedürfen, als drahtgesägte Substrate, wie dies eingangs postuliert wurde.

Das Kapitel beginnt mit einem Vergleich der neuen Textursubstanzen mit dem Standard-Texturmittel 2-Propanol hinsichtlich einiger prozessrelevanter Eigenschaften.

Es folgt eine Darstellung der experimentellen Ergebnisse der Versuchsreihen zu den drei aussichtsreichsten Texturmitteln auf drahtgesägten Substraten.

Im letzten Teil findet schließlich ein Prozessvergleich texturierter Substrate statt, die einmal mit Hilfe des MWSS-Verfahrens und einmal mit dem LMJ-Verfahren hergestellt wurden.

3.2.3.1 Wichtige Eigenschaften alternativer Texturmittel und des 2-Propanols im direkten Vergleich

Der Einsatz einer Substanz als möglicher, kommerzieller Ersatzstoff für 2-Propanol als Texturadditiv im Industriemaßstab setzt – wie dies bereits früher in dieser Arbeit angedeutet

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

wurde – eine Reihe günstiger Eigenschaften bei der Substanz voraus, die über ihre reine Texturwirkung bei einer bestimmten Badkonzentration hinaus reichen. Dazu zählen unter anderem ihre preisgünstige Verfügbarkeit und ihre gute technische Handhabbarkeit. Tabelle 3.2.3-1 liefert hierzu eine Übersicht.

Texturmittel	Reinheitsgrad	Eisen-Gehalt [ppm]	Listenpreis [€/kg]	Siedepunkt [°C]	Löslichkeit in H_2O [g/L]	Gefahren-Symbol / MAK-Wert
2-Propanol	Halbleiterrein VLSI-Reinheitsstufe	≤ 0,01	20,13	82	unbegrenzt	F, Xi 500 mg/ m ³
1-Pentanol	Analysenrein	≤ 0,1	48,71	136-138	2,2	Xn 360 mg/ m ³
Para-Toluol-sulfonsäure-Monohydrat	Technisch	10	18,20	140	750	Xi k. A. v. Hersteller
Resorcinol	Analysenrein	k. A. v. Hersteller	172,75	281	1000	Xn 45 mg/ m ³

Tab. 3.2.3-1: Einige prozessrelevante Eigenschaften des Standard-Texturmittels 2-Propanol und seiner potenziellen Ersatzstoffe

Darin ist zu erkennen, dass alle in Frage kommenden Ersatzstoffe über höhere Siedepunkte als 2-Propanol einerseits und H_2O andererseits verfügen, eine wichtige Voraussetzung dafür, dass möglicherweise bei höheren Prozesstemperaturen gearbeitet werden kann, als dies beim KOH / IPA / H_2O -System der Fall ist. Der Vorteil eines solchen Vorgehens wurde bereits erwähnt: Durch eine Erhöhung der Badtemperatur erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit des Ätzprozesses, wodurch die Prozesszeit bei der Wafer-Textur möglicherweise reduziert werden kann.

Bei den Anschaffungskosten besitzt 2-Propanol (IPA) gegenüber den neuen Substanzen einen unübersehbaren Vorteil: Trotz des höchsten Reinheitsgrads aller aufgelisteten Stoffe ist es nur geringfügig teurer als p-Toluolsulfonsäure (im Folgenden kurz: „p-TOS“ genannt), der preisgünstigste Ersatzstoff, der gleichzeitig aber auch jener mit der höchsten Eisen-Kontamination ist. Die teuerste aufgelistete Substanz, das Resorcinol (im Folgenden kurz: „RES“ genannt), ist fast zehnmal kostenintensiver in der Anschaffung als p-TOS. Ökonomisch betrachtet rentiert sich sein Einsatz nur, wenn sich damit wesentlich bessere Ergebnisse erzielen lassen, als mit den anderen erwähnten Substanzen. Die Löslichkeit des 2-Propanols in Wasser ist unbegrenzt, was eine hohe Flexibilität bei der Badzusammensetzung ermöglicht. Allerdings sind auch RES und p-TOS in großen Mengen in Wasser löslich und dadurch ähnlich flexibel in der Dosierung.

Hinsichtlich der Handhabbarkeit der Textur-Additive liegen die Vorteile auf der Seite der neuen Substanzen: Keine der drei aufgeführten Stoffe ist leicht brennbar, wie dies beim IPA der Fall ist. Allerdings liegen die MAK-Werte der neuen Stoffe höher als jene des Standard-Texturmittels. Dieser Nachteil relativiert sich jedoch, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass IPA leicht flüchtig ist und sich somit im Gasraum über den Bädern anreichert, während der Dampfdruck seiner Ersatzstoffe relativ dazu sehr niedrig ausfällt.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

3.2.3.2 Die Qualität der optischen Eigenschaften prozessierter Wafer

1-Pentanol galt in der Breitenstudie als jener Stoff, welcher in 20-minütiger Ätzzeit die homogensten Texturmuster und die geringste gewichtete Reflexion unter den 40 getesteten Substanzen erzielte. Allerdings lag die Ätzrate der Lösungen bei den Experimenten mit 1-Pentanol als Textur-Additiv mit nur $0,51 \mu\text{m}/\text{min}$ auf drahtgesägten Substraten relativ niedrig, um damit einen schnellen Texturierung dieser Oberflächen zu gewährleisten. Um 1-Pentanol jedoch auch für schnelle Texturprozesse mit Ätzzeiten zwischen 10 und 15 *min* einsetzen zu können, müssten die Ätzraten seiner Textur-Bäder mindestens $1 \mu\text{m}/\text{min}$ betragen. Dann könnte parallel zur Wafer-Textur auch eine Schadensätze auf Substraten erfolgen, die über eine Schädigungstiefe von ca. $15 \mu\text{m}$ beidseitig des Wafers verfügen. Aus diesem Grund erscheint es hier sinnvoll, die Texturbeschaffenheit der mit 1-Pentanol prozessierten Wafer auch bei höheren Temperaturen als 80°C zu untersuchen.

Beim **1-Pentanol**, jener Substanz mit der geringsten Löslichkeit unter allen drei näher untersuchten Textur-Alternativen, wurden ausschließlich gesättigte Lösungen des Stoffes verwendet, wobei selbst in jenen die maximale Konzentration des Alkohols lediglich $0,22 \text{ Gew.-%}$ beträgt. Variiert wurde hier, wie in den Experimentreihen zu TOS und RES, die anschließend vorgestellt werden, die *KOH*-Konzentration, welche bei den Experimenten zwischen 2 und 8 *Gew.-%* lag. Als Substrat dienten auch hier, wie in den Experimenten der Breitenstudie im vorhergehenden Kapitel, monokristalline $\langle 100 \rangle \text{Cz-Si}$ -Wafer der Kantenlänge $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ mit einer Grunddotierung von 10^{16} Bor-Atomen/ cm^3 . Die Ätzzeit betrug 20 min , die Badtemperatur $80 \pm 1^\circ\text{C}$ bzw. $90 \pm 1^\circ\text{C}$. Jedes Experiment wurde dreimal wiederholt; die Ergebnisse wurden gemittelt. Die erhaltenen Daten für die gewichtete Reflexion und die Ätzraten sind in der folgenden Graphik in **Abb. 3.2.3-1** und **Abb. 3.2.3-2** dargestellt.

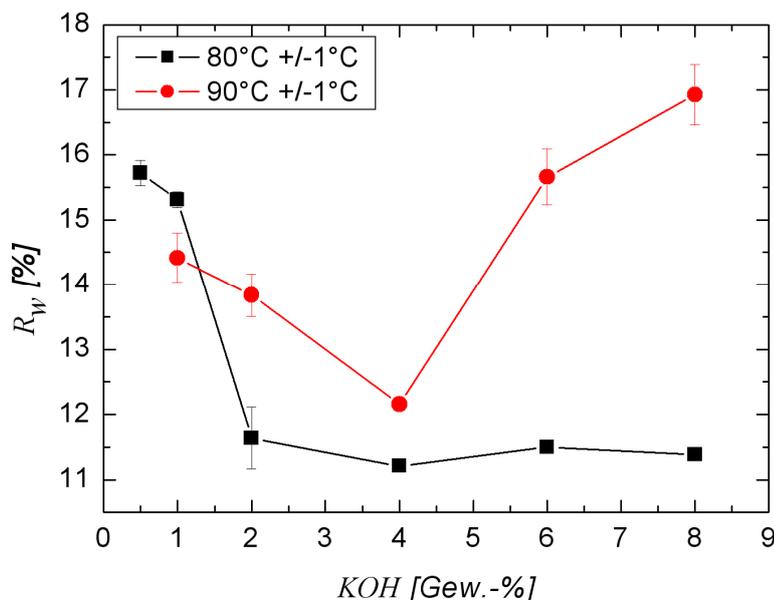


Abb. 3.2.3-1: Gewichtete Reflexion R_w beim *KOH*/ 1-Pentanol/ H_2O -System in Abhängigkeit von der *KOH*-Konzentration bei zwei verschiedenen Temperaturen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

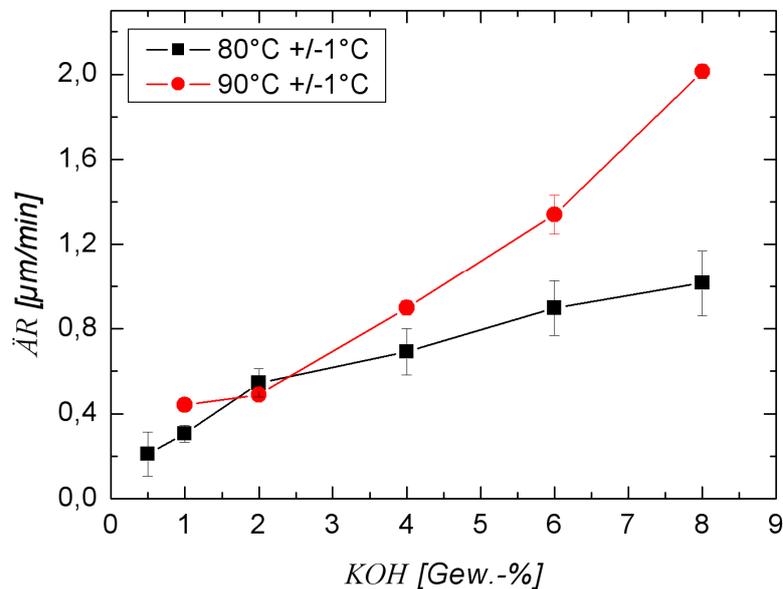


Abb. 3.2.3-2: Mittlere Ätzrate $\bar{A}R$ des $KOH/1\text{-Pentanol}/H_2O$ -Systems in Abhängigkeit von der KOH -Konzentration bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Demnach werden bei 80°C Badtemperatur bei fast allen getesteten Konzentrationen an Ätzmittel die besseren Texturergebnisse erzielt. Die Ausnahme bildet die geringe KOH -Konzentration von 1 Gew.-%. Der hier erhaltene Wert für die gewichtete Reflexion liegt jedoch über 14 % und ist somit für den praktischen Einsatz nicht interessant, auch wegen der niedrigen Ätzrate des verwendeten Bades, die hier gerade einmal $0,44 \mu\text{m}/\text{min}$ beträgt. Bei 90°C Badtemperatur erreicht die gewichtete Reflexion bei 4 Gew.-% KOH im Ätzbad ihren niedrigsten Wert, der hier deutlich unter 13 % liegt, was den oben definierten Anforderungen an eine gute Textur entspricht. Die dabei erzielte mittlere Ätzrate von knapp $0,9 \mu\text{m}/\text{min}$ ist jedoch auch hier immer noch relativ niedrig, um für schnelle Texturprozesse geeignet zu sein.

Trotzdem könnte 1-Pentanol einen sehr geeigneten Ersatzstoff für 2-Propanol darstellen, vor allem, wenn der geschädigte Bereich der Wafer-Oberfläche über eine geringe Schichtdicke (z. B. ca. $10 \mu\text{m}$ beidseitig) verfügt oder Prozesszeiten von ca. 20 min für die Wafer-Textur immer noch toleriert werden können.

Wie aus **Tab. 3.2.3-1** hervorgeht, unterscheiden sich die beiden Additive RES und p-TOS deutlich in ihrer Löslichkeit von der dritten Alternativsubstanz, dem 1-Pentanol demgegenüber sie viel besser löslich sind. Dies ermöglicht eine breitere Konzentrationsvariation der Zusammensetzung der Bäder beider Substanzen im Vergleich zu jenen des Alkohols. Im Folgenden wurden sechs verschiedene Tensid-Konzentrationen und fünf verschiedene KOH -Konzentrationen zwischen 2 und 10 Gewichtsprozent für jedes der beiden Systeme $KOH/ p\text{-TOS}/ H_2O$ und $KOH/ RES/ H_2O$ getestet. Die Ergebnisse für die jeweils erzielte gewichtete Reflexion auf den texturierten Oberflächen sind in **Abb. 3.2.3-3** graphisch dargestellt.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

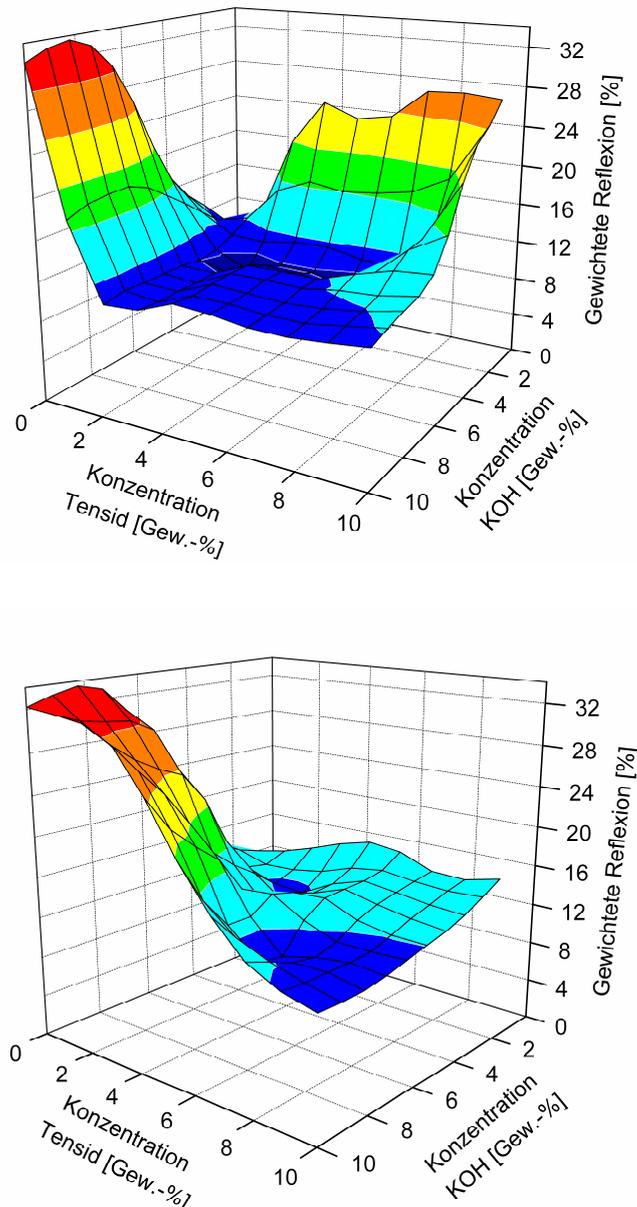


Abb. 3.2.3-3: Abhängigkeit der gewichteten Reflexion von der Konzentration der KOH und des Zusatzstoffes in der Texturlösung bei der p-Toluolsulfonsäure (oben) und beim Resorcinol (unten).

Die beiden darin gezeigten Schaubilder unterscheiden sich in zwei Details grundlegend voneinander: Die obere Graphik besitzt im Zentrum des getesteten Konzentrationsparameterraumes ein nahezu waagerechtes Plateau, welches das untere Schaubild nicht aufweist. In diesem Bereich bleibt die Texturqualität trotz erheblicher Änderung der Badkonzentration beider gelöster Komponenten nahezu konstant.

Der zweite wichtige Unterschied ist die Lage des tiefblauen Bereichs des Graphen im Parameterraum. Dieser Bereich markiert jene Badkonzentrationen, mit deren Hilfe Werte bei der gewichteten Reflexion von unter 13 % erzielt wurden. Beim RES liegt diese tiefblaue Zone im Bereich hoher Badkonzentrationen an *KOH* und RES, während sie sich bei TOS auch über Bereiche niedriger Badkonzentration des Ätzmittels und des Texturmittels erstreckt. 60 % aller getesteten Konzentrationsparameterpaare beim p-TOS-System erzielten dabei einen Wert bei

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

der gewichteten Reflexion von unter 13 %; bei einem knappen Viertel (23,3 %) lag die erzielte Reflexion der prozessierten Wafer sogar unter 12 %. Die Vergleichswerte für das RES-System fallen wesentlich schlechter aus: Hier führten nur ein gutes Viertel (26,6 %) der getesteten Konzentrationskombinationen zu einer Reflexion von unter 13 % und mit nur glatten 10% der Ätzlösungen konnten Reflexionswerte unter 12 % erreicht werden. Die qualitativen Unterschiede bei der Oberflächentextur werden sehr deutlich, wenn man den Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Zufallspyramiden ebenso wie die Struktur der Pyramiden beider Systeme bei den verschiedenen Konzentrationskombinationen miteinander vergleicht (vgl.: **Abb. 3.2.3-4**).

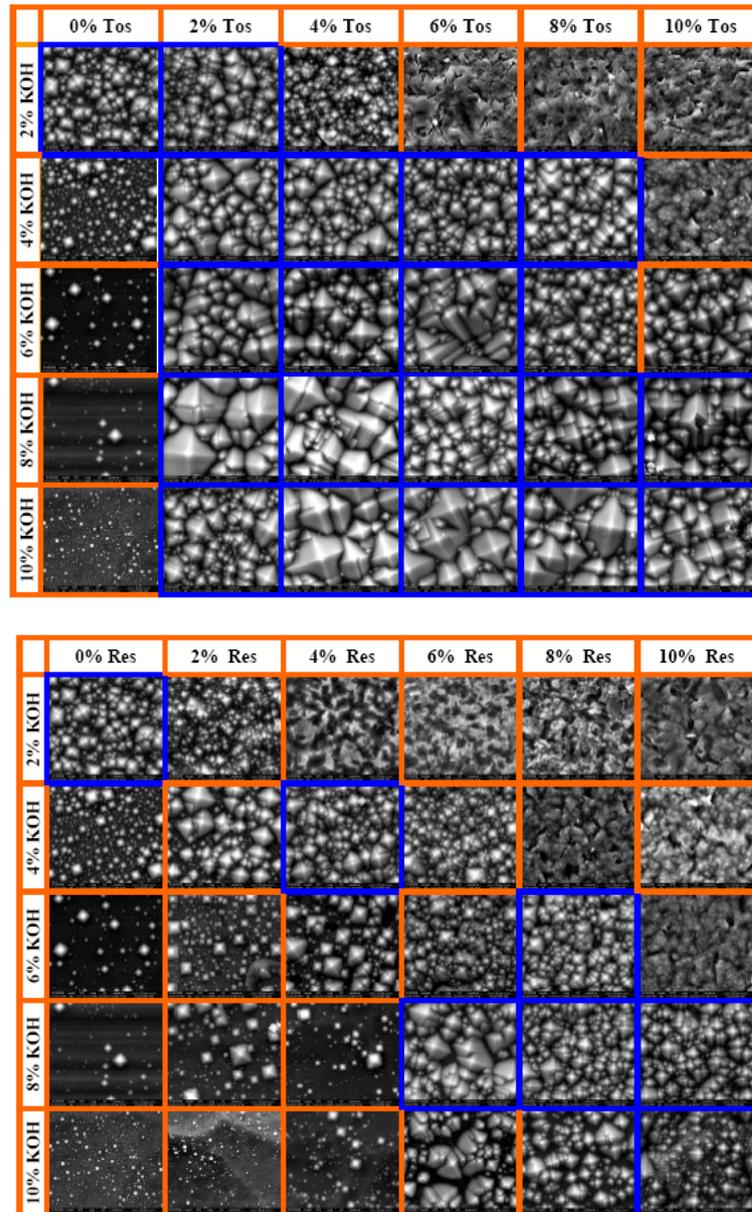


Abb. 3.2.3-4: REM-Aufnahmen (in 3000-facher Vergrößerung) der Oberflächentextur repräsentativer Bereiche der Substratoberfläche bei unterschiedlichen Konzentrationen des Ätz- und Texturmittels beim *KOH*/p-TOS/*H*₂*O*-System (oben) und beim *KOH*/RES/*H*₂*O*-System (unten). Jene Bereiche mit $R_w < 13\%$ sind blau markiert.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

Hier ist klar zu erkennen, dass die Zahlen für die gewichtete Reflexion einen wichtigen Teil der Informationen über die tatsächliche Beschaffenheit der Textur unterschlagen: Sowohl bei den Substraten mit einer hohen gewichteten Reflexion gibt es untereinander erhebliche Unterschiede wie auch bei jenen mit geringen Reflexionswerten.

Hohe Werte für die gewichtete Reflexion werden sowohl in jenen Fällen erzielt, in denen die Ätzrate des Texturbades auf der Wafer-Oberfläche sehr gering ist und ein Großteil der durch den Drahtsägeprozess eingebrachten Schädigungen auch nach 20minütiger Ätzzeit nicht beseitigt wurde, als auch in jenen Fällen, in denen das Texturbad glättend auf die Wafer-Oberfläche wirkt, wie im Fall hoher *KOH*-Konzentrationen und gleichzeitig geringer Zusätze des Textur-Additivs. Diese glättende Wirkung des Ätzmittels scheint durch p-TOS-Zusätze deutlich stärker gehemmt zu werden als dies beim Resorcinol der Fall ist.

Für den kommerziellen Einsatz weit mehr von Bedeutung sind jedoch jene Ätzbäder, die über verhältnismäßig geringe Badzusätze beider Substanzen, des Ätzmittels wie auch des Texturmittels verfügen. Gerade in diesem Bereich schneiden die RES-Systeme gegenüber den TOS-Systemen besonders schlecht ab. Während es bei der p-Toluolsulfonsäure 8 Bäder gibt, die bei einer Konzentration von 4 – 6 Gewichtsprozent *KOH* zu sehr guten Texturen führen, gilt dies beim Resorcinol für gerade einmal 2 Ätzsysteme in diesem Konzentrationsbereich.

Innerhalb jenes Parameterraumes, in dem gute Texturergebnisse erzielt wurden, gibt es beim p-TOS-System ein gewisses Gefälle bei der Größe der Zufallspyramiden: Die Kantenlänge steigt mit zunehmender *KOH*-Konzentration im Ätzbad merklich an. Tendenziell werden in Ätzbädern, die zu guten Texturergebnissen führten mit TOS-Zusätzen größere Zufallspyramiden gebildet als mit RES-Beimengungen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus der Breitenstudie. Ebenso wird hier die dortige Feststellung bestätigt, wonach selbst die Oberflächen aus der RES-Reihe mit der besten Textur immer noch über eine merkliche Anzahl formunvollendeter Pyramiden verfügen, ein Charakteristikum, das bei der TOS-Reihe kaum zu beobachten ist. Dieses Phänomen steht in direktem Zusammenhang mit der Ätzrate der Texturbäder: Der langsamere Ätzangriff der RES-Bäder scheint für schnelle Texturprozesse hinderlich zu sein; die Texturbildung ist selbst nach 20 *min* Ätzzeit noch nicht abgeschlossen. Berücksichtigt man die aus der 1-Pentanol-Reihe erzielten Erkenntnisse zum Einfluss der Temperatur auf die Texturqualität, so erscheint es hier jedoch wenig sinnvoll, die Ätzrate der RES-Bäder mit Hilfe einer Erhöhung der Temperatur des Bades forcieren zu wollen. Ein solches Vorgehen würde nicht zwangsläufig zu einer Verbesserung der Texturqualität beitragen sondern im Gegenteil die Oberflächentextur eher inhomogenisieren und deren Qualität dadurch sogar verschlechtern.

Ebenfalls erkennbar an beiden Schaubildern in **Abb. 3.2.3-4** ist die Tatsache, dass es ein Idealverhältnis zwischen der Stoffmenge des Ätzmittels und jener des Texturmittels im Ätzbad zu geben scheint, eine Erkenntnis, die bereits einige Autoren früherer Arbeiten äußerten. Der treppenförmige Verlauf der besten Texturergebnisse im Konzentrationsparameterraum, insbesondere beim RES-System, legt eine solche Vermutung nahe.

Abschließend sollen hier noch einmal die wichtigsten Charakteristika der Ätzbäder in Bezug auf ihr Texturverhalten und ihren Ätzabtrag auf monokristallinen $\langle 100 \rangle$ Si-Substraten tabellarisch zusammengefasst und dem klassischen Textursystem, basierend auf 2-Propanol, gegenübergestellt werden (vgl.: **Tab. 3.2.3-2**).

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Texturmittel	Mittelwert Gew. Reflexion (10 beste Werte) R_w [%]	Mittelwert Ätzrate (10 beste Werte) ER [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Gew. Reflexion (bei höchster Ätzrate) R_w [%]	Höchste Ätzrate (unter 10 besten Werten für R) ER [$\mu\text{m}/\text{min}$]
2-Propanol	---	---	12,74 $\pm 0,64$	0,40 $\pm 0,012$
1-Pentanol	11,73 $\pm 0,12$	0,79 $\pm 0,21$	11,38 $\pm 0,02$	1,02 $\pm 0,16$
p-Toluolsulfonsäure	11,86 $\pm 0,27$	0,69 $\pm 0,25$	11,88 $\pm 0,09$	1,25 $\pm 0,09$
Resorcinol	12,73 $\pm 0,91$	0,47 $\pm 0,28$	13,63 $\pm 0,32$	0,88 $\pm 0,11$

Tab. 3.2.3-2: Übersicht zu den besten erzielten Ergebnissen bei der gewichteten Reflexion und der dazugehörigen Ätzrate, sowie der höchsten erzielten Ätzrate und der dazugehörigen gewichteten Reflexion für die drei untersuchten neuen Textur-Additive im Vergleich zum Standard-Textur-Mittel 2-Propanol. Die Ätzzeit betrug in allen Fällen 20 min, die Badtemperatur $80 \pm 1^\circ\text{C}$.

Demnach wurden die besten Texturergebnisse der vorliegenden Studie mit 1-Pentanol als Texturmittel erzielt. Im Mittel lagen auch die Ätzraten der besten Texturbäder auf der Basis von 1-Pentanol über jenen der anderen beiden Texturmittel. Dies liegt darin begründet, dass die Hydroxid-Ionen-Konzentration in diesen Bädern etwas höher lag, als in jenen der beiden aromatischen Substanzen, was wiederum darauf zurückzuführen ist, dass die polaren Reste sowohl beim Resorcinol und in einem noch viel stärkeren Maße bei der p-Toluolsulfonsäure in stark basischer Lösung deprotoniert werden und somit einen nicht unerheblichen Teil der Hydroxid-Ionen der Textur-Lösung neutralisieren¹.

p-Toluolsulfonsäure verfügt im Gegenzug im getesteten Konzentrationsparameterraum über Bäder mit den höchsten Ätzraten aller drei getesteten Texturmittel, wobei die dabei gebildeten Texturen nur wenig schlechter abschneiden, als jene, welche mit dem besten Textur-Mittel 1-Pentanol erzielt wurden.

Texturbäder auf der Basis von Resorcinol führten sowohl im Hinblick auf die damit erzielten Texturqualitäten als auch hinsichtlich ihres Ätzabtrags zu nahezu identischen Ergebnissen wie jene, basierend auf dem Standard-Texturmittel 2-Propanol. Berücksichtigt man bei der Texturmittelwahl auch den Kostenfaktor, so relativieren sich die Vorteile dieser Alternativ-Substanz, etwa ihr geringerer Verlust während des Texturprozesses bedingt durch die niedrige Flüchtigkeit im Vergleich zum 2-Propanol.

Im Folgenden soll nun die Wirkung eines Alternativ-Texturmittels auf gelaserten Silizium-Substraten im Hinblick auf die Texturwirkung und den Ätzabtrag in basischer Lösung untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist vor allem die Frage von Interesse, in wieweit sich die auf drahtgesägten Substraten erzielten Ergebnisse bei der Texturqualität auch auf gelaserten Oberflächen reproduzieren lassen und welche Prozesszeiten hierzu erforderlich sind.

Als Texturmittel wurde eine basische Lösung bestehend aus 5 Gewichtsprozent KOH und 7 Gewichtsprozent p-Toluolsulfonsäure verwendet. Die Badtemperatur betrug $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Als Substrate dienten hier $\langle 100 \rangle$ Cz-Si-Wafer der Maße 20 mm x 20 mm x 0,5 mm, welche mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 532 nm aus einem monokristallinen Silizium-Block entsprechender kristalliner Orientierung abgeschnitten wurden.

¹ In der Breitenstudie wurde dieser Effekt ausgeschaltet, indem die Kaliumsalze stark saurer Substanzen, wie etwa der p-Toluolsulfonsäure eingesetzt wurden, wodurch der pH-Wert der Vergleichslösungen nahezu konstant war. Aus diesem Grund dreht sich dort das Verhältnis bei den Ätzraten der p-TOS-Lösungen und der 1-Pentanol-Lösungen um.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Derartige Oberflächen besitzen eine etwaige Schädigungstiefe von $11 \mu\text{m}$ und eine Oberflächenrauigkeit von $1,866 \mu\text{m}$.

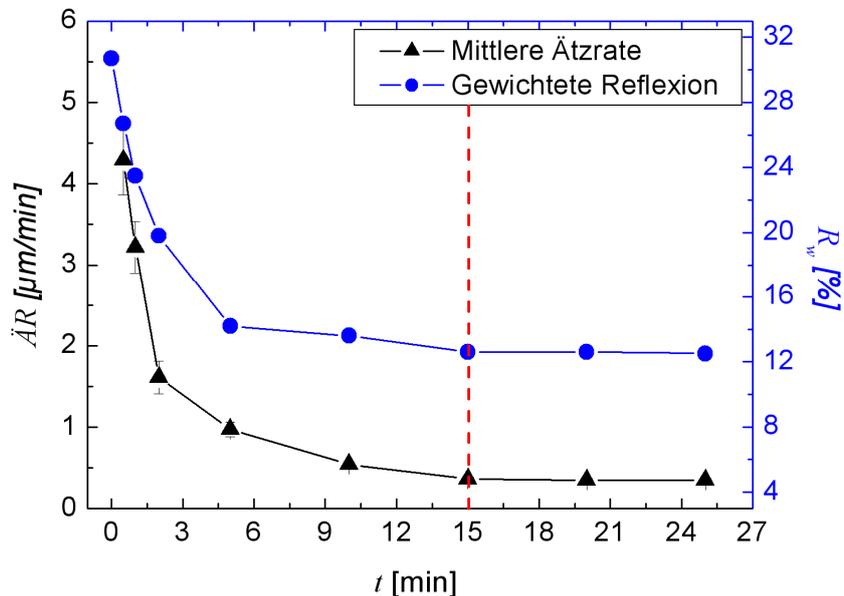


Abb. 3.2.3-5: Mittlere Ätzrate $\bar{A}R$ des Texturbades sowie gewichtete Reflexion R_w der damit prozessierten Oberfläche aufgetragen gegen die Ätzzeit t bei gelaserten, mono-kristallinen Silizium-Oberflächen.

Sowohl Ätzrate als auch gewichtete Reflexion folgen einem exponentiellen Abfall (vgl.: **Abb. 3.2.3-5**). Beide Kurven besitzen dabei dieselbe Steigung, wodurch sie nahezu deckungsgleich verlaufen. Dies ist ein weiterer starker Beleg für einen direkten Zusammenhang zwischen Ätzrate und Texturqualität. Sowohl Ätzrate als auch gewichtete Reflexion nähern sich nach einer Ätzzeit von ca. 15 Minuten einem asymptotischen Verlauf, wobei die Ätzrate einem Wert von $0,35 \mu\text{m}/\text{min}$ entgegenstrebt; bei der gewichteten Reflexion liegt die untere Grenze bei 12,5 %.

Die anfänglichen hohen Werte bei der Ätzrate und der Reflexion können folgendermaßen gedeutet werden: Die hohe Oberflächenrauigkeit sorgt für eine starke Oberflächenvergrößerung relativ zu planen Bereichen, wodurch sie über wesentlich mehr Angriffsfläche für das Ätzmittel verfügt. Ist diese Oberflächenrauigkeit eingeebnet, so verbleibt ein geschädigter Bereich mit einer definierten Tiefenausdehnung, der ebenfalls noch zahlreiche Risse und Kristallversetzungen besitzt, welche leichter geätzt werden, als der perfekte Einkristall. Das Ausmaß der Schädigungen nimmt mit zunehmender Tiefe exponentiell ab und mit ihm die Ätzrate, welche auf einem schädigungsfreien Kristall einen konstanten Wert aufweist. Dieser ist spätestens nach ca. 15-minütiger Ätzzeit, möglicherweise aber auch schon nach 12 Minuten erreicht.

Parallel zum Schädigungsabtrag findet eine allmähliche Ausbildung der Zufallspyramiden statt, wobei das Texturmuster erst dann seine höchste Güte, gekennzeichnet durch eine perfekte Geometrie der Pyramiden, erreichen kann, wenn die Oberfläche über keinerlei gravierende Kristalldefekte mehr verfügt.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

Obiges Beispiel macht deutlich, dass ein schneller Texturprozess auf der Basis der neuen Texturmittel möglich ist: Innerhalb von 15 Minuten kann eine Oberflächentextur geschaffen werden, welche der gegenwärtigen Standardtextur hinsichtlich der gewichteten Reflexion qualitativ mindestens gleichwertig ist, obwohl die Prozesszeit nahezu halbiert wurde.

3.2.3.3 Die Qualität der elektrischen Eigenschaften prozessierter Wafer

Kernanliegen des folgenden Abschnittes ist es, zu prüfen, ob sich mit Hilfe der neuen Texturmittel Substrate mit vergleichbarer Ladungsträgerlebensdauer wie beim klassischen Reinigungs- und Textur-Prozess erzielen lassen. Gleichzeitig steht auch die Vermutung auf dem Prüfstand, wonach monokristalline Siliziumoberflächen, welche mit Hilfe des LMJ-Verfahrens gefertigt wurden, einen entscheidenden Vorteil für die weitere nasschemische Prozessierung gegenüber jenen aufweisen, deren Herstellung mit Hilfe des MWSS-Verfahrens erfolgte. Dieser Vorteil – so die Annahme – könnte zum einen auf deren geringerer kristalliner Schädigung basieren, zum anderen aber auch seinen Grund im geringeren Kontaminationsgrad der gelaserten Oberflächen haben.

Die in dieser Arbeit getesteten nasschemischen Prozesssequenzen enthalten neben einem neuen Texturverfahren auch noch jeweils gestraffte Partikel-Reinigungen und den jeweiligen Substrat-Bedingungen und verwendeten Texturmitteln angepasste Reinigungen für Metallkontaminationen, welche an aus der Literatur bekannte Rezepturen angelehnt sind.

Nicht angedacht ist hier eine umfassende, quantitative Evaluation des Reinigungspotenzials neuer Reinigungskonzepte. Ein solches Vorhaben setzt eine umfassende Auseinandersetzung mit verschiedenen Kontaminationsanalysemethoden für die Ätzbäder ebenso wie für die prozessierten Oberflächen voraus, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit erheblich ausdehnen würde und hier nicht geleistet werden kann. Hinzu kommt die Tatsache, dass klassische Kontaminationsanalyseverfahren für Halbleiteroberflächen aus der Chip-Technologie, wie etwa VPD-TXRF, welche für Substrate sehr geringer Rauigkeit und homogenen Benetzungseigenschaften konzipiert wurden, bisher auf texturierten Silizium-Oberflächen mit hoher topographischer Unebenheit und stark wechselnder Hydrophilie keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern und für die Belange dieser Arbeit erst weiterentwickelt werden müssten.

Der Fokus bei der Analyse der nasschemischen Badsequenzen liegt klar bei der Beurteilung des Einflusses der Oberflächenstrukturierung auf die Ladungsträgerlebensdauer. Ausgeklammert werden kann die Kontaminationsproblematik dabei jedoch nicht, weil sie sich in ihren Einflüssen mit jenen, die aus der Oberflächenstruktur der Wafer herrühren, überlagert.

Rückschlüsse zum Reinheitsgrad der Oberfläche erfolgen jedoch – anders als bei der Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit – nicht etwa über eine direkte Messung der Konzentration an Fremdatomen auf dem Substrat mittels verschiedener Elementanalyseverfahren, sondern indirekt über die Messung der Ladungsträgerlebensdauer von Substraten mit etwa gleicher Kristallqualität. Die Betrachtungen beschränken sich dabei jedoch auf rein qualitative Aussagen zum Einfluss der Reinigungsprozesse.

In diesem Zusammenhang soll noch einmal erwähnt werden, dass die potenzielle Reinigungswirkung der Substanzen neben deren Texturwirkung und der Ätzrate ihrer basischen Bäder auch ein wichtiges Auswahlkriterium bei der Wahl der Texturmittel gewesen ist.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

3.2.3.3.1 Erwartetes Ätz- und Reinigungsverhalten der Additive in basischer wässriger Lösung

Als potenziell beste alternative Texturmittel haben sich in den vorhergehenden beiden Kapiteln die Stoffe p-Toluolsulfonsäure (p-TOS) und 1-Pentanol herauskristallisiert, wobei mit einigen p-TOS enthaltenden Texturbädern die höheren Ätzraten, mit 1-Pentanol-Bädern hingegen die etwas besseren Texturqualitäten und Oberflächenhomogenitäten erzielt werden konnten.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass bereits nach höchstens 15-minütiger Ätzzeit der Großteil der durch den Laser-Schneid-Prozess in den Siliziumkristall eingebrachten, Kristallschädigung mit neuen Texturbädern basierend auf p-TOS beseitigt werden kann. Selbiges sollte auch mit Systemen, die 1-Pentanol als Texturmittel enthalten, erreichbar sein, wenn die Ätzzeit auf etwa 20 Minuten verlängert wird.

Aus dem ersten Teil der Arbeit ist ebenso bekannt, dass drahtgesägte Oberflächen neben einer starken Kristallschädigung, die bis zu max. 20 μm tief in das Innere des Substrats reichen kann, auch noch über erhebliche metallische Verunreinigungen verfügen. Hauptkontaminationsquelle und gleichzeitig schwerwiegendster Lebensdauerkiller für die Ladungsträger im Halbleiterkristall ist dabei das Eisen, das durch den mechanischen Abrieb des Schneiddrahtes auf der Wafer-Oberfläche deponiert wird.

Diese metallische Kontaminationsquelle fällt beim Wafering-Verfahren mit Hilfe eines Flüssigkeitsstrahl geführten Laserstrahls weg, weil hier die Substratoberfläche ausschließlich Kontakt mit der weitgehend metallfreien, halbleiterreinen Strahlflüssigkeit besitzt, bei der es sich in den vorliegenden Fällen ausschließlich um deionisiertes Wasser handelte. Aus vorhergehenden Untersuchungen ist auch bekannt, dass die Schädigungstiefe auf gelaserten Oberflächen nur ca. 11 μm beträgt. Dieser niedrigere Wert erfordert einen entsprechend geringeren Ätzabtrag des Substrats als dies bei den drahtgesägten Wafern der Fall ist, um Oberflächen mit vergleichbarer Kristallqualität zu schaffen.

Die partikuläre Hauptkontaminationsquelle gelasierter Siliziumoberflächen sind Schmelztröpfchen des Halbleiters, die sich bei der Rekondensation thermisch abgetragenen Materials auf der Oberfläche abscheiden und dieser mehr oder weniger fest anhaften. Auf halb gereinigten, drahtgesägten Wafern sind neben einer partikulären Kontamination durch Siliziumbruchstücke und Siliziumcarbid, dem Schleifmittel, auch noch nennenswerte Mengen eines organischen Films bestehend aus Polyethylenglykol, der Trägersubstanz des Schleifmittels, zu erwarten.

Sowohl zur Beseitigung feinsten Partikel als auch zur Entfernung des organischen Films sollte die p-Toluolsulfonsäure als Badadditiv am besten geeignet sein, weil sie sich bereits vielfach in der Slurry-Reinigung bewährt hat, wo sie einen wichtigen Bestandteil der Reinigungsmischung PURATRON 67 der Firma ICB darstellt. Als anionisches Tensid besitzt sie hier gegenüber dem 1-Pentanol einen klaren Vorteil, das selbst in stark basischer, wässriger Lösung nichtionisch vorliegt. Außerdem könnte die geringe Löslichkeit des Alkohols in Wasser das 1-Pentanol daran hindern, seine Aufgabe als Reinigungstensid und gleichzeitiges Texturmittel in vollem Umfang wahrzunehmen. Gerade für die erste Aufgabe sind relativ große Stoffmengen erforderlich, die zur Micellen-Bildung benötigt werden.

Da die p-Toluolsulfonsäure jedoch im großen Maßstab nur in einem technischen Reinheitsgrad verfügbar ist, in der sie einen um den Faktor 100 höheren Eisen-Gehalt als das 1-Pentanol aufweist, ist die Frage nach dem besten Texturmittel für die getesteten Silizium-Substrate noch keineswegs vorab entschieden. Auf den ersten Blick ergibt es scheinbar keinen Sinn,

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Oberflächen, die bereits nach dem Wafering-Prozess über sehr geringe metallische Kontaminationen verfügen, wie dies bei den gelaserten Proben der Fall ist, mit einem kontaminierten Texturmittel nachträglich zu verunreinigen, auch wenn im Anschluss an die Texturierung eine Reinigung der Metallkontamination nachgelagert ist. Auf gelaserten Proben sollte daher 1-Pentanol das besser geeignete Texturmittel darstellen, zumal auch der geringere Schädigungsgrad der gelaserten Oberflächen einen geringeren Ätzabtrag erfordert und die höheren Ätzraten der Bäder mit p-TOS als Zusatz möglicherweise entbehrlich sind.

Andererseits fällt die Eisen-Kontamination der technischen p-Toluolsulfonsäure gegenüber dem metallischen Abrieb vom Schneidprozess mit der Drahtsäge kaum ins Gewicht, wodurch die p-TOS auf drahtgesägten Substraten klar ihre Vorteile gegenüber 1-Pentanol entfalten kann.

3.2.3.3.2 Getestete Badsequenzen zur nasschemischen Prozessierung

Die nasschemischen Sequenzen, welche im Rahmen dieser Arbeit getestet wurden, lassen sich drei Subprozessen zuordnen: 1. der Partikel-Reinigung nach dem Wafering, 2. der Textur und 3. der Entfernung der Metallkontamination vor den Hochtemperatur-Prozessen.

Bei der Partikel-Reinigung wurden im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit drei verschiedene Konzepte getestet, welche in der **Tab. 3.2.3-3** aufgelistet sind.

Standard bei der **Partikelreinigung** am Fraunhofer ISE ist gegenwärtig die so genannte PURATRON®-Reinigung, wie sie bereits am Anfang dieses Kapitels in **Tabelle 3.1.2-2** ausführlich dargestellt wurde. Dieser fast einstündige Prozess greift auf die Verwendung der Tensid-Mischung PURATRON® 67 der Firma ICB zurück ebenso wie auf eine Beschallung der Wafer während des Reinigungsprozesses mit Megaschall-Wellen. Dieses aufwändige, sieben Schritte umfassende Verfahren wurde bei einem ersten Alternativ-Prozess auf drei Prozessschritte gekürzt, wobei auf die tensidhaltigen Bäder verzichtet wurde. Ein solches Vorgehen ist dann sinnvoll, wenn als Texturmittel p-TOS verwendet wird, eine Substanz, die, wie dies eben angedeutet wurde, ohnehin als Reinigungstensid für durch den Drahtsägeprozess kontaminierte Oberflächen standardmäßig eingesetzt wird. Die zweite getestete Alternativ-Variante zur Partikelreinigung sah ein schlichtes Absprühen der Wafer mit einer DI- H_2O -Pistole vor. Dieses Vorgehen könnte sich dann als ausreichend erweisen, wenn die Oberfläche lediglich mit weitgehend losen Partikeln kleinsten Durchmessers im Submikrometerbereich übersät ist, wie dies bei den gelaserten Proben der Fall ist, jedoch keinen fest haftenden organischen Film aufweist, wie etwa die drahtgesägten Wafer. (vgl.: **Tab. 3.2.3-3**).

Bezeichnung Reinigung	Prozessablauf	Beckenanzahl	Temperatur-Bereich [°C]	Prozess-Zeit [min]
PURATRON-R.	Vgl.: Gesamtprozess in Tab. 3.1.2-2	7	21-65 85	56
<i>H₂O</i> -Becken	Vgl.: erste 3 Schritte in Tab. 3.1.2-2	3	21-40	21
<i>H₂O</i> -Rinser	Rinserbecken, DI- H_2O	1	21	2

Tab. 3.2.3-3: Partikel-Reinigungen, wie sie in den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Der Referenz-Prozess ist darin farblich hervorgehoben.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Bei der **Wafer-Textur** dient als Referenz-Prozess ein Bad mit 2-Propanol als Texturmittel. Die Konzentration des Ätzmittels *KOH* liegt mit 2 Gew.-% relativ niedrig verglichen mit jener bei den neuen Rezepturen. Im Gegenzug ist die Ätzzeit beim Standard-Prozess fast doppelt so lange. Eine Übersicht zu den drei durchgeführten Oberflächentexturierungen im Rahmen dieser Arbeit bietet **Tab. 3.2.3-4**.

Einen weiteren wesentlichen Unterschied zwischen dem Standard-Texturverfahren und den neuen Texturprozessen bildet die Prozesstemperatur. Sie liegt bei den neuen Texturbädern um 5°C höher als beim Standard-Prozess, wodurch hier auch deswegen bei den neuen Bädern mit wesentlich höheren Ätzraten zu rechnen ist, als beim 2-Propanol-System.

Textur	Konzentration Ätzmittel (<i>KOH</i>) [Gew.-%]	Texturmittel	Konzentration Texturmittel [Gew.-%]	Bad-Temperatur [°C]	Prozess-Zeit [min]
IPA-TEX	2	2-Propanol	4	80	35
TOS-TEX	5	p-Toluolsulfonsäure	7	85	20
PentOH-TEX	4	1-Pentanol	0,22	85	20

Tab. 3.2.3-4: Texturprozesse, wie sie im Rahmen der Experimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Der Referenz-Prozess ist in der Tabelle farblich hervorgehoben.

Bei der **Entfernung der Metallkontamination** (im Folgenden nur noch kurz als „**Metall-Reinigung**“ bezeichnet) diente neben der in der Solartechnologie üblichen HNF-Reinigung als zweiter Referenz-Prozess, obwohl im klassischen Verfahren gegenwärtig nicht üblich, die so genannte RCA-Reinigung (vgl.: **Tab. 3.2.3-5**).

Bezeichnung Reinigungsschritt	Badkomponenten (Mischverhältnis)	Badtemperatur [°C]	Ätzzeit [min]
TEXTUR			
1	Piranha-Dip <i>H₂SO₄</i> (96 %) / <i>H₂O₂</i> (30 %) (5 mL : 1 mL)	80	2
2	DI- <i>H₂O</i>	21	1
3	HF-Dip <i>HF</i> (1 %)	21	0,5
4	DI- <i>H₂O</i>	21	1
5	SC-1 <i>NH₄OH</i> (29 %) / <i>H₂O₂</i> (30 %) / DI- <i>H₂O</i> (1 mL : 1 mL : 5 mL)	80	10
6	DI- <i>H₂O</i>	21	1
7	HF-Dip <i>HF</i> (1 %)	21	0,5
8	DI- <i>H₂O</i>	21	1
9	SC-2 <i>HCl</i> (37 %) / <i>H₂O₂</i> (30 %) / DI- <i>H₂O</i> (1 mL : 1 mL : 6 mL)	80	10
10	DI- <i>H₂O</i>	21	1
11	HF-Dip <i>HF</i> (1 %)	21	0,5
12	DI- <i>H₂O</i>	21	1
Tab. 3.2.3-5: In vorliegenden Experimenten verwendete Badsequenz bei der Standard-RCA-Reinigung (ST-RCA)			Prozesszeit [min] 29,5

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Die RCA-Reinigung garantiert die umfassendste Beseitigung metallischer Restkontaminationen nach dem Textur-Schritt, bedeutet aber gleichzeitig den maximal möglichen Aufwand, der zur Entfernung der Metallkontamination betrieben wird. Durch Hinzuziehen der RCA-Reinigung sollten die Effekte auf die Lebensdauer, welche durch die Oberflächentopographie, insbesondere die Textur und die an der Oberfläche verbliebene Restschädigung nach den nasschemischen Schritten verursacht werden, stärker betont und die Einflüsse aus der Wafer-Kontamination etwas relativiert werden.

Alternative Reinigungsprozesse zur RCA-Reinigung sind neben der bereits erwähnten HNF-Reinigung (vgl.: **Tab. 3.2.3-8**) auch zwei neue Badsequenzen (vgl.: **Tab. 3.2.3-6** und **3.2.3-7**), welche auf die Verwendung eines Komplex-Bildners im SC-1-Bad zurückgreifen und im Gegenzug auf den SC-2-Schritt verzichten, wie es beispielsweise bei [Mar99] und [Bae99] vorgeschlagen wurde.

Außerdem wird in den beiden modifizierten Verfahren – relativ zur klassischen RCA-Reinigung – mit verdünnten Lösungen gearbeitet. Der *HF*-Dip wurde darüber hinaus mit Zusätzen an *HCl* versehen, um metallische Restkontaminationen im *HF*-Bad, insbesondere mit Edelmetallen, zu komplexieren.

Neben einer Auflistung der Bäder, der jeweiligen Prozesszeiten und Badtemperaturen, sind in den Tabellen auch die Stellen im Prozess markiert, an denen die Wafer-Texturierung durchgeführt wurde. Sie erfolgte bei den getesteten Prozess-Varianten nicht einheitlich vor der Reinigung der Metallkontamination, sondern ist zum Teil in diese eingebettet. Um die Struktur der Reinigungskonzepte besser zu visualisieren, sind in den Tabellen die korrespondierenden Bäder einheitlich farblich gestaltet.

Bezeichnung Reinigungsschritt		Badkomponenten (Mischverhältnis)	Badtemperatur [°C]	Ätzzeit [min]
1	Piranha-Dip	H_2SO_4 (96%) / H_2O_2 (30%) (5 mL : 1 mL)	80	2
2		DI- H_2O	21	1
TEXTUR				
3	HF-Dip	<i>HF</i> (1 %)	21	0,5
4		DI- H_2O	21	1
5	D SC-1+ Komplex	NH_4OH (25 %) / H_2O_2 (30 %) / H_2O / Dequest 2060 (1 mL : 4 mL : 20 mL : 50 ppm)	70	8
6		DI- H_2O	90	1
7	HF/ dHCl-Dip	<i>HF</i> (1 %) / d <i>HCl</i> (0,01 %)	21	2
8		DI- H_2O	21	1
Tab. 3.2.3-6: Badsequenz bei der ersten modifizierten RCA-Reinigung (RCA-MOD-1)			Prozesszeit [min]	16,5

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Bezeichnung Reinigungsschritt	Badkomponenten (Mischverhältnis)	Badtemperatur [°C]	Ätzzeit [min]
1	DI- H_2O	21	1
TEXTUR			
2	dd SC-1+Komplex <i>NH₄OH (25 %) / H₂O₂ (30 %) / H₂O / Dequest (0,25 %) (3 mL : 9 mL : 144 mL : 0,6 mL)</i>	70	5
3	DI- H_2O	90	1
4	HF / dHCl-Dip <i>HF (40 %) / HCl (0,37 %) / H₂O (5 mL : 4,5 mL : 190,5 mL)</i>	21	2
5	DI- H_2O	21	2
Tab. 3.2.3-7: Badsequenz bei der zweiten modifizierten RCA-Reinigung (RCA-MOD-2)			Prozesszeit [min] 11

Bezeichnung Reinigungsschritt	Badkomponenten (Mischverhältnis)	Badtemperatur [°C]	Ätzzeit [min]
TEXTUR			
1	<i>HNO₃ (70 %)</i>	80	10
2	DI- H_2O	21	2
3	HF-Dip <i>HF (1 %)</i>	21	1
4	DI- H_2O	21	2
Tab. 3.2.3-8: Badsequenz bei der HNF-Reinigung (HNF-R)			Prozesszeit [min] 15

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte RCA-Reinigung (ST-RCA) umfasst sechs Wasserspülschritte und drei HF-Dips, deren Anzahl bei den beiden modifizierten Reinigungssequenzen sowie der HNF-Reinigung deutlich reduziert wurde.

Die kürzeste Reinigungssequenz im Hinblick auf die verwendete Beckenanzahl stellt die HNF-Reinigung dar, während die RCA-MOD-2-Reinigung aufgrund der hohen Verdünnung ihrer Bäder den geringsten Chemikalienverbrauch unter allen vier durchgeführten Verfahren aufweist.

Die hier dargestellten nasschemischen Prozesssequenzen wurden zu dreizehn verschiedenen Gesamtprozessen A bis L bestehend aus je einer Partikel-Reinigung, einer Wafer-Texturierung und einer Metall-Reinigung kombiniert. Diese sind in Tabelle 3.2.3-9 aufgelistet:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Beckenanzahl gesamt	Prozesszeit [min]
A	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / HNF	13	106
B	MWSS	H ₂ O-Becken / IPA-TEX / HNF	9	61
C	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / RCA	21	121
D	MWSS	PURATRON-R / TOS-TEX / HNF	13	91
E	MWSS	H ₂ O -Becken / TOS-TEX / HNF	9	56
F	MWSS	H ₂ O -Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1	13	57,5
G	MWSS	H ₂ O -Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1/ HNF	17	72,5
H	MWSS	PURATRON-R / PentOH-TEX / HNF	13	91
I	MWSS	H ₂ O -Becken / PentOH-TEX / HNF	9	56
J	LMJ	H ₂ O -Rinser / PentOH-TEX / RCA- MOD-2	10	33
K	LMJ	H ₂ O -Rinser / PentOH-TEX / HNF	8	37
L	LMJ	H ₂ O -Rinser / TOS-TEX / RCA-MOD-1	11	38,5
M	LMJ	H ₂ O -Rinser / TOS-TEX	7	22

Tab. 3.2.3-9: Nasschemische Prozesssequenzen, wie sie im den Experimenten dieser Arbeit durchgeführt wurden. MWSS steht dabei für Multi-Wire-Slurry-Sawing (Drahtsäge-Prozess), LMJ hingegen für Laser-Micro-Jet (Laser-Schneiden mit Hilfe eines in einem Flüssigkeitsstrahl geführten Laserstrahls). Variante A, der Standard-Prozess, sowie die beiden besten Varianten bezüglich der Beckenanzahl und der Prozesszeit sind farblich hervorgehoben. Verfahren „M“ gilt im eigentlichen Sinne hier nicht als neues Reinigungskonzept, weil hier auf jegliche Nachreinigung nach der Textur verzichtet wurde und die Lebensdauern der auf diese Weise prozessierten Wafer schon vorhersehbar schlecht ausfallen werden.

Je drei Cz-(100)-Si-Wafer mit einer Grunddotierung von 10^{16} Bor-Atomen/ cm^3 wurden nach den Verfahren A bis L prozessiert. Die Wafer hatten eine Grundfläche der Größe $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ und eine Dicke von $0,5\text{ mm}$ bei den gelaserten Proben und ca. $0,25\text{ mm}$ bei den drahtgesägten Wafern. Die Prozessierung der Substrate erfolgte wie bei der Breitenstudie zur Texturmittelwahl in abgedeckten Glaszylindern, in denen die Wafer während des Ätzworgangs in Glas-Carriern senkrecht gelagert waren. Als Behältnisse für HF-haltige Bäder wurden Teflonbecher verwendet. Die prozessierten Wafer wurden hinsichtlich der Qualität ihrer elektrischen Eigenschaften nach der nasschemischen Behandlung untersucht. Als Untersuchungsmethode diente dabei das MW-PCD-Verfahren. Eine kurze Beschreibung der Messmethode befindet sich im Anhang.

3.2.3.3.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur Messung der Ladungsträger-Lebensdauer

In diesem Abschnitt werden die experimentell erzielten Ergebnisse bei der Lebensdauer der Ladungsträger in den prozessierten Wafern mit den Erwartungen abgeglichen, die an die einzelnen Prozessschritte bezüglich ihres Einflusses auf die elektrischen Eigenschaften der prozessierten Substrate gestellt wurden. Wie bereits eingangs dieses Abschnittes erwähnt

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

wurde, umfasst die Interpretation der Ergebnisse eine rein qualitative Betrachtung. Quantitative Aussagen sind aufgrund des sehr begrenzten Datenpools und der zum Teil starken Streuung der Messwerte hier nicht möglich.

Die bei der Ladungsträger-Lebensdauer erhaltenen Werte sind in der **Abb. 3.2.3-6** graphisch aufgetragen, wobei für jeden der dreizehn getesteten Prozesse der Mittelwert aus drei Messwerten und der beste erzielte Wert angegeben sind. Gleicht man die Daten mit den nasschemischen Sequenzen aus **Tab. 3.2.3-9** ab, so lassen sich auf den ersten Blick keine eindeutigen Trends bezüglich der Frage erkennen, welche Maßnahme den entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer ausübt – das Wafering-Verfahren, die Wafer-Reinigung, der Ätzabtrag des Texturbades oder die Beschaffenheit der Textur. Es liegt die Vermutung nahe, dass je nach gewählter Subprozesskonstellation verschiedene Einflüsse einander überlagern.

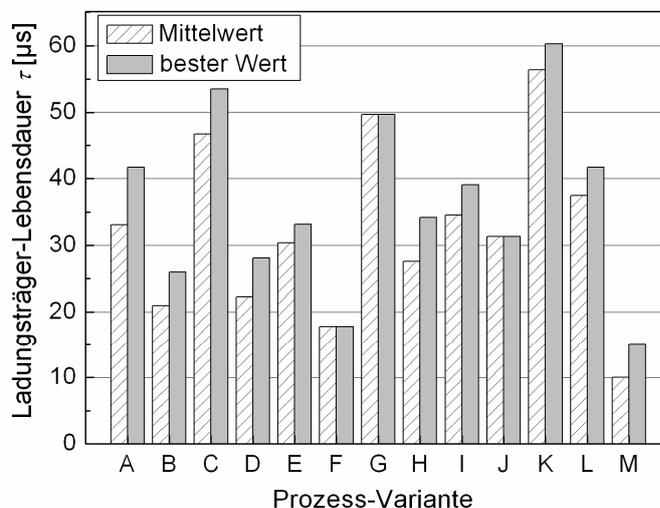


Abb. 3.2.3-6: Erhaltene Werte bei der Lebensdauer der Ladungsträger τ [μs] in den Wafern, die nach den dreizehn in Tab. 3.2.3-9 genannten nasschemischen Verfahren A bis M prozessiert wurden.

Die gemessenen Werte bei der Lebensdauer liegen zwischen ca. $10 \mu\text{s}$ bei Prozess M und über $60 \mu\text{s}$ bei Prozess K. Zwischen beiden Extremen gibt es eine breite Streuung, sowohl zwischen den einzelnen Prozessen, als auch innerhalb der Werte für ein und dasselbe Verfahren. Als beste Varianten erscheinen in dieser Statistik die Prozesse K, C und A, abgeschlagen sind hingegen die Verfahren D, B, F und M.

Alle erhaltenen Lebensdauern sind in ihrer Größenordnung auf einem Niveau angesiedelt, wie es für das elektrische Verhalten monokristallinen Cz-Siliziums typisch ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Abscheidung der Passivierungsschicht insgesamt betrachtet, erfolgreich verlief. Da alle Wafer den gleichen Bedingungen bei der Passivierung ausgesetzt waren und aus demselben Material bestehen, das aus einem einzigen Siliziumkristallstück entstammt – statistische Schwankungen bei der Materialqualität also unwahrscheinlich sind – ist der Grund für die Streuung der Werte im Wafering-Prozess oder den darauf folgenden, variablen nasschemischen Behandlungen der Wafer vor der Passivierung zu suchen, welche die Substratoberflächen in unterschiedlichem Zustand hinterlassen.

Dieser zeichnet sich zum Einen durch zum Teil deutlich voneinander abweichende Oberflächen-Topographien aus, auf denen das Nitrid mit unterschiedlicher Dicke und Geschwindigkeit aufwächst und dadurch ein Gefälle bei der Passivierungswirkung verursacht.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Dieses Gefälle wird durch einen zweiten, chemischen Effekt verstärkt, der auf sich abwechselnden Bereichen verschiedener Hydrophilie und chemischer Terminierung auf dem Substrat basiert, was in der Praxis dazu führt, dass die Prozessgase während der CVD-Abscheidung über die gesamte Oberfläche des Substrats dieses nicht gleichmäßig angreifen. Außerdem sind selbst auf intensiv gereinigten Substraten nach der Texturierung immer noch vereinzelt Rückstände des Texturbades anzutreffen, welche als Ätzmasken für das Substrat dienen können und die Abscheidung der Passivierungsschicht ebenfalls behindern.

Um die sich überlagernden Effekte bei der Prozessierung der Wafer vor der Passivierung voneinander isoliert betrachten zu können, werden im Folgenden jeweils Prozesspaare gebildet, die sich in nur wenigen Details voneinander unterscheiden. Begonnen wird dabei mit dem Wafering, dem ersten Schritt der Solarzellenproduktionskette, der im Rahmen dieser Arbeit einer Umgestaltung unterzogen wurde.

Aus theoretischer Sicht kann der gewählte **Wafering-Prozess** die Lebensdauerergebnisse auf zwei Ebenen beeinflussen: Er bestimmt die Dicke der geschädigten Schicht auf der Substratoberfläche und ebenso den Kontaminationsgrad der Wafer vor den nasschemischen Schritten, vor allem mit dem wichtigsten Lebensdauerkiller, dem Eisen.

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit praktizierten Wafering-Prozesse werden in **Tab. 3.2.3-10** in ihrer Wirkung auf die damit hergestellten Substrate miteinander verglichen:

Wafering-Verfahren	Schädigungstiefe [μm]	Oberflächenrauigkeit [μm]	Vermeintliche Haupt-Kontaminationsquellen
MWSS	~18	~0,35	<i>Si-</i> und <i>SiC</i> -Partikel <i>Fe</i> -Partikel PEG-Film
LMJ	~11	~1,8	<i>Si</i> -Partikel

Tab. 3.2.3-10: Oberflächenbeschaffenheit der Substrate, welche nach den beiden in dieser Arbeit praktizierten Wafering-Verfahren prozessiert wurden im Vergleich.

Die Vorteile beider Prozesse sind in der Tabelle farblich hervorgehoben. Beim MWSS-Prozess ist dies die geringere Oberflächenrauigkeit der auf diese Weise hergestellten Wafer, beim LMJ-Verfahren die geringere Schädigungstiefe und Kontamination, vor allem mit dem Schwermetall Eisen.

Der tatsächliche Einfluss des gewählten Wafering-Verfahrens wird dann deutlich, wenn man die Prozesse H, I und K einerseits und die beiden Verfahren F und I andererseits einander gegenüberstellt, wie in **Tab. 3.2.3-11** und **3.2.3-12** geschehen:

Bezeichnung Prozess	Wafering- Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μs]
H	MWSS	PURATRON-R / PentOH-TEX / HNF	27,56 \pm 6,3
I	MWSS	<i>H₂O</i> -Becken / PentOH-TEX / HNF	34,56 \pm 3,92
K	LMJ	<i>H₂O</i> -Rinser / PentOH-TEX / HNF	56,36 \pm 3,88

Tab. 3.2.3-11: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse H, I und K sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μs]
F	MWSS	H_2O -Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1	$17,8 \pm 2$
L	LMJ	H_2O -Rinser / TOS-TEX / RCA-MOD-1	$37,45 \pm 4,24$

Tab. 3.2.3-12: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse F und L sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Sowohl beim PentOH-System als auch beim p-TOS-System fallen die Lebensdauerwerte bei jenem Prozess fast doppelt so hoch aus, bei dem als Wafering-Verfahren LMJ verwendet wurde. Dieser massive Einfluss des Wafering-Verfahrens kann, wie dies bereits oben erwähnt wurde, theoretisch zwei Gründe haben: die erhöhte Eisenkontamination der Substrate beim MWSS gegenüber LMJ, die auch nach der gewählten Metall-Reinigung vor der Passivierung nicht entfernt wurde oder die geringere Oberflächenschädigung im Falle der Verwendung von LMJ.

Gegen den dominierenden Einfluss der Oberflächenschädigung im vorliegenden Fall spricht die Beobachtung, dass der Effekt nicht nur beim 1-Pentanol sondern auch bei der p-Toluolsulfonsäure auftritt, obwohl deren basische Bäder aufgrund ihrer hohen Ätzrate die Oberflächenschädigung nach der Wafer-Textur weitestgehend abgetragen haben müssten. Die These, wonach im vorliegenden Fall tatsächlich die Substrat-Kontamination während des Wafering-Prozesses der Ausschlag gebende Faktor ist, kann durch einen Vergleich der Prozesse F und G erhärtet werden. Bei Prozess G wurde bei sonst völlig gleichen Subprozessen die Metall-Reinigung gegenüber Prozess F aufgestockt (vgl.: **Tab. 3.2.3-13**):

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μs]
F	MWSS	H_2O -Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1	$17,8 \pm 2$
G	MWSS	H_2O -Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1/ HNF	$46,74 \pm 5$

Tab. 3.2.3-13: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse F und G sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Tatsächlich führte diese Maßnahme hier zu einem erheblichen Anstieg in der Lebensdauer. Auch bei den drei gewählten **Partikel-Reinigungsverfahren** sind auf theoretischer Ebene die Vorteile der einzelnen, hier getesteten Verfahren offensichtlich: Die Becken-Reinigungen (PURATRON-R und H_2O -Becken) nutzen eine Beschallung der Wafer, die einen nachweislich positiven Einfluss bei der Entfernung kleinster Partikel von der Oberfläche besitzt, wobei die PURATRON-Reinigung darüber hinaus durch ihre tensidischen Zusätze den abweisenden Effekt der aufgeladenen Oberfläche auf die in Micellen eingeschlossenen, ebenfalls aufgeladenen Partikel ausnutzt. Der Vorteil der modifizierten Reinigungsverfahren (H_2O -Becken und DI- H_2O -Pistole) liegt – sofern ihr Reinigungseffekt ausreicht – in einem deutlich geringeren apparativen und zeitlichen Aufwand gegenüber dem Standardprozess, der sich jedoch nicht in einer Verbesserung der Lebensdauer der auf diese Weise prozessierten Wafer niederschlagen sollte, sondern lediglich einen Kostenvorteil darstellt.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Zur Verifikation des tatsächlichen praktischen Einflusses verschiedener Partikel-Reinigungsverfahren werden die Prozesse A und B sowie D und E miteinander verglichen (vgl.: **Tab. 3.2.3-14** und **Tab. 3.2.3-15**).

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μ s]
A	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / HNF	33,07 ± 9,75
B	MWSS	H ₂ O-Becken / IPA-TEX / HNF	20,95 ± 5,07

Tab. 3.2.3-14: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse A und B sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μ s]
D	MWSS	PURATRON-R / TOS-TEX / HNF	22,27 ± 5,08
E	MWSS	H ₂ O-Becken / TOS-TEX / HNF	30,38 ± 3,77

Tab. 3.2.3-15: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse D und E sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Tatsächlich führte eine intensivere Partikel-Reinigung auf den ersten Blick zu einer Verbesserung in der Lebensdauer, sofern 2-Propanol im Anschluss an die Partikel-Reinigung als Texturmittel eingesetzt wurde. 2-Propanol scheint demnach mit einer partikulären Restkontamination der Oberfläche weniger gut zurechtzukommen als dies bei der p-Toluolsulfonsäure der Fall ist, wo der beschriebene Effekt nicht beobachtet wird. Im Gegenteil werden hier sogar die besseren Ergebnisse bei den nur halb gereinigten Oberflächen erzielt, was jedoch nicht zum – mit hoher Wahrscheinlichkeit falschen – Schluss verleiten sollte, dass hier kontaminierte Oberflächen für die Weiterprozessierung den günstigeren Fall darstellen würden. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann lediglich der Schluss gezogen werden, dass bei Verwendung von p-TOS als Texturbadzusatz die partikuläre Kontamination der Wafer-Oberfläche wahrscheinlich eine weit geringere Rolle spielt, als dies bei IPA-Bädern der Fall ist. Dieses Phänomen wäre mit den verschiedenen Reinigungseigenschaften der beiden Badzusätze leicht zu deuten: Das p-Tosylat-Ion ist als anionisches Tensid der wesentlich bessere Micellen-Bildner als das neutrale Alkohol-Molekül des 2-Propanols, nicht zuletzt auch wegen des strukturellen Aufbaus seiner Moleküle, der sich durch einen ausgedehnten unpolaren Rest auszeichnet, der vom polaren Teil räumlich deutlich isoliert ist. Auf diese Weise kann er unpolare Partikel besser benetzen, als das Alkohol-Molekül, das eine solche Struktur nicht aufweist. Die vom Wafering-Prozess verbliebenen Silizium-Partikel an der Substrat-Oberfläche stellen daher für das p-TOS-System ein geringeres Problem dar, als für die IPA-Systeme.

Die Tatsache, dass der p-TOS-Prozess trotzdem nicht zu wesentlich besseren Lebensdauern führt als der IPA-Prozess, ist möglicherweise auf den Umstand zurückzuführen, dass p-TOS selbst durch seinen hohen Eisengehalt die Bäder zusätzlich kontaminiert, was seinen Vorteil bei der Partikel-Reinigung relativiert.

Berücksichtigt man aber die starke Streuung der Messwerte, insbesondere bei den Experimenten mit dem IPA-System (besonders deutlich erkennbar am hohen Fehler der Messwerte bei Prozess A), so kann an der Signifikanz der Lebensdauerunterschiede zwischen

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

beiden Prozessvarianten (volle Partikel-Reinigung und halbe Partikelreinigung) jedoch gezweifelt werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das beobachtete Phänomen allein auf statistische Schwankungen zurückzuführen ist.

Einen erheblichen Einfluss auf die erzielten Ergebnisse kann man auch dem **Texturschritt** beimessen. weil mit ihm nicht nur die Oberflächenhomogenität sondern auch der an der Oberfläche bis zur Passivierung verbliebene Umfang der Restschädigung beeinflusst wird. Außerdem kann das Texturmittel – je nach Reinheitsgrad – auch eine zusätzliche Kontaminationsquelle darstellen, was insbesondere für die p-Toluolsulfonsäure gilt, weniger jedoch für das Standard-Texturmittel 2-Propanol, wie dies im vorhergehenden Prozessvergleich bereits vermutet wurde. Damit tangiert der Textur-Schritt gleich drei Kriterien der Oberflächenqualität: die Homogenität, die Sauberkeit und den Schädigungsgrad. Dieser dreifache Effekt macht ein Abschätzen des Einflusses der Texturqualität auf die Lebensdauer schwierig. Einige prozessrelevante Charakteristiken der drei verwendeten Textur-Varianten sind in **Tab. 3.2.3-16** dargestellt.

Textur-Bad	Texturbeschaffenheit	Gewichtete Reflexion [%]	Mittlere Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Reinheitsgrad des Texturmittels
KOH (2 %)/ IPA (4 %)	Hohe Homogenität; Kantenlänge der Mehrheit der Zufallspyramiden: 10-15 μm	12,3	~ 0,4	Halbleiterrein $c(\text{Fe}) \leq 0,01\text{ppm}$
KOH (4 %)/ PentOH (0,22 %)	Hohe Homogenität; Kantenlänge der Mehrheit der Zufallspyramiden: $\leq 10 \mu\text{m}$	11,5	~ 0,8	Analyserein $c(\text{Fe}) \leq 0,1 \text{ ppm}$
KOH (5 %)/ K-p-TOS (7 %)	Geringere Homogenität; Inseln mit Zufalls-pyramiden der Kantenlänge $\ll 10 \mu\text{m}$ wechseln sich mit Pyramiden der Kantenlänge 10-15 μm ab.	11,9	~ 1,4	Technisch $c(\text{Fe}) = \sim 10 \text{ ppm}$

Tab. 3.2.3-16: Charakteristiken der drei angewendeten Textursysteme in den Prozesssequenzen A bis L. Die orange markierten Felder heben die jeweils vorteilhaftere Eigenschaftskonstellation hervor.

Demnach besitzt das Standard-System den Vorteil der höchsten Reinheit, das PentOH-System erreicht die beste gewichtete Reflexion und Homogenität der prozessierten Oberflächen, während das p-TOS-System durch seine hohe Ätzrate am besten den vollständigen Abtrag des geschädigten Bereichs in der kurzen zur Verfügung stehenden Ätzzeit sicherstellt.

Um die tatsächliche Wirkung der Oberflächentextur auf die Lebensdauer zu ermitteln, werden zunächst die Prozess-Varianten C, D und H miteinander verglichen. Als Wafering-Verfahren wurde dabei MWSS gewählt, wobei in allen drei Fällen als Partikel-Reinigung die PURATRON-Reinigung diente. Nach der Textur wurde als Reinigung der Metallkontamination bei allen drei Prozessen das HNF-Verfahren gewählt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tab. 3.2.3-17** dargestellt:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μs]
C	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / HNF	33,07 ± 9,75
H	MWSS	PURATRON-R / PentOH-TEX / HNF	27,56 ± 6,3
D	MWSS	PURATRON-R / TOS-TEX / HNF	22,27 ± 5,08

Tab. 3.2.3-17: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse C, D und H sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Betrachtet man allein die Mittelwerte bei den erhaltenen Lebensdauern der Ladungsträger bei den drei Prozess-Varianten, so korrelieren die Werte nicht mit der Texturqualität, sondern mit dem Reinheitsgrad des verwendeten Texturmittels. Berücksichtigt man jedoch auch hier die Streuung der Ergebnisse, so relativiert sich diese Aussage. Ein signifikanter Vorteil einer der drei Prozessvarianten ist dann nicht mehr eindeutig auszumachen. Im Gegenteil liegt dann die Vermutung nahe, dass der Einfluss der Texturunterschiede in jenen Grenzen, die bei den drei Texturverfahren im Rahmen dieser Arbeit auftraten, gemessen an anderen Effekten marginal ist. Diese Annahme wird durch den Vergleich der Prozesse C und G gefestigt (vgl.: Tab. 3.2.3-18). Um den Einfluss der Wafer-Kontamination durch das Texturmittel hier auszuschalten, wurde bei beiden Verfahren der Variation des Texturmittels auch die Metall-Reinigung angepasst, d. h. wesentlich aufgestockt.

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μs]
C	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / RCA	46,84 ± 6,49
G	MWSS	H ₂ O-Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1/ HNF	46,74 ± 5

Tab. 3.2.3-18: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse C und G sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Obwohl sehr unterschiedliche Texturmittel eingesetzt wurden, sind die gemessenen Lebensdauern unter diesen Umständen identisch, was für einen praktisch nicht vorhandenen Einfluss des Texturmusters auf die Lebensdauer spricht – sofern die Textur über eine gute Qualität verfügt.

Unter den getesteten **Reinigungen der Metallkontamination** wird der beste Reinigungseffekt von der klassischen RCA-Reinigung erwartet, nicht zuletzt weil schon allein durch die hohe Anzahl an Prozessbädern hier der Verdünnungseffekt bei der Kontaminationsentfernung am besten zur Geltung kommen sollte. Darüber hinaus müssten die hohen Konzentrationen reinigungswirksamer Zusätze in den Bädern relativ zu den beiden hier getesteten Prozessmodifikationen den erwarteten hohen Gehalt metallischer Kontaminationen vergleichsweise am besten neutralisieren können.

Allerdings besitzen auch die Bäder der RCA-Reinigung eine nur sehr begrenzte Aufnahmefähigkeit für metallische Verunreinigungen, daran erkennbar, dass die Lebensdauer mit steigender Anzahl prozessierter Wafer drastisch abfällt, wie in der folgenden Graphik in **Abb. 3.2.3-7** dargestellt.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

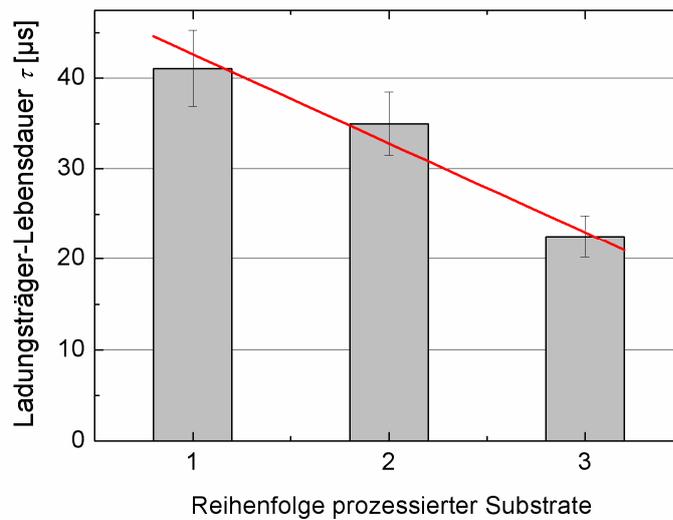


Abb. 3.2.3-7: Abnahme der Lebensdauer der Ladungsträger τ [μs] in den Wafern, wenn die verwendeten Bäder nicht zwischen der Prozessierung der einzelnen Wafer ausgetauscht werden. Wafer Nr. 1 wurde zuerst, Wafer Nr. 3 zuletzt prozessiert. Die Volumengröße der Bäder betrug wie bei allen anderen Experimenten in diesem Kapitel 200 mL, die Wafer-Größe 25 cm². Die gereinigten Wafer durchliefen beim Wafering, der Partikel-Reinigung und der Wafer-Textur die Teilprozesse des Standard-Prozesses der Solarzellenherstellung (Variante C).

Ob das hohe Oxidationspotenzial der heißen Salpetersäure bei der HNF-Reinigung oder die eher chemisch milderen, dafür aber mit einem starken Komplexbildner ausgestatteten Medien bei den Prozessen RCA-MOD-1 und RCA-MOD-2 eine bessere Entfernung der Metallkontamination gewährleisten, ist im Vorfeld jedoch schwer abschätzbar. Die Antwort auf diese Frage wird erst durch die experimentellen Ergebnisse geliefert werden können.

Zunächst werden HNF-Reinigung und RCA-Reinigung miteinander verglichen. Als Vergleichsprozesse einigen sich hierfür die Verfahren A und C, deren experimentelle Ergebnisse in der folgenden **Tab. 3.2.3-19** dargestellt sind:

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μs]
A	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / HNF	33,07 ± 9,75
C	MWSS	PURATRON-R / IPA-TEX / RCA	46,84 ± 6,49

Tab. 3.2.3-19: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse A und C sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Erwartungsgemäß werden mit jenem Prozess, der die RCA-Reinigung als Reinigungsverfahren zur Entfernung der Metallkontamination vorsieht, die im Schnitt höheren Lebensdauern erreicht als mit der HNF-Reinigung, auch wenn hier die Schwankungen bei den Messwerten, vor allem bei Prozess A erheblich sind. Obige These bezüglich der Reinigungswirkung der verschiedenen Konzepte scheint demnach zutreffend zu sein.

Im Folgenden soll nun die HNF-Reinigung an den zwei modifizierten Reinigungsverfahren RCA-MOD-1 und RCA-MOD-2 gemessen werden, welche beide auf verdünnte Lösungen bei den Reinigungsbädern und dem Zusatz eines Komplexbildners im SC-1-Bad aufbauen. Hierzu

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

werden die Prozesse E und F sowie J und K miteinander verglichen. Die experimentellen Daten sind in den folgenden beiden Tabellen **3.2.3-20** und **3.2.3-21** zusammengestellt:

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μ s]
E	MWSS	H_2O -Becken / TOS-TEX / HNF	30,38 \pm 3,77
F	MWSS	H_2O -Becken / TOS-TEX / RCA-MOD-1	17,8 \pm 2

Tab. 3.2.3-20: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse E und F sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μ s]
J	LMJ	H_2O -Rinser / PentOH-TEX / RCA-MOD-2	31,33 \pm 3,2
K	LMJ	H_2O -Rinser / PentOH-TEX / HNF	56,36 \pm 3,88

Tab. 3.2.3-21: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse J und K sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Demnach ist keines der beiden neuen Reinigungskonzepte in der Lage, eine der HNF-Reinigung vergleichbare Reinigungswirkung auf den gegebenen Oberflächen hervorzurufen. Dies gilt sowohl für drahtgesägte als auch für gelaserte Substrate. Der Grund für das scheinbare Versagen der beiden Alternativ-Prozesse liegt hier vermutlich in der geringen Aufnahmefähigkeit der Bäder für metallische Verunreinigungen bedingt durch die relativ zum Metallkontaminationsgehalt zu geringe Konzentration des Komplex-Bildners im Ätzbad.

Die Tatsache, dass generell auf eine Reinigung der Metallkontamination nicht vollständig verzichtet werden kann, auch nicht auf gelaserten Substraten, wird deutlich, wenn man sich die Ergebnisse bei der Lebensdauer von Prozess L mit jenen vergleicht, die auf denselben Substraten erreicht werden, wenn nach der Wafer-Textur mit dem p-TOS-System auf eine zusätzliche Reinigung der Metallkontamination komplett verzichtet wird, erkennbar an den Daten zur Lebensdauer der Wafer in **Tab. 3.2.3-22**:

Bezeichnung Prozess	Wafering-Methode	Teilprozesse Partikel-R./ Texturierung/ Metall-R.	Lebensdauer [μ s]
L	LMJ	H_2O -Rinser / TOS-TEX / RCA-MOD-1	37,45 \pm 4,24
M	LMJ	H_2O -Rinser / TOS-TEX	~10

Tab. 3.2.3-22: Nasschemische Badsequenzen der Prozesse L und M sowie Lebensdauern der Ladungsträger in den nach diesen Verfahren prozessierten Wafern.

Hier sei noch einmal auf den hohen Eisengehalt des Texturmittels p-Toluolsulfonsäure verwiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse bei der Lebensdauer mit Substanzen höherer Reinheit, etwa halbleitereinem 2-Propanol besser ausfallen werden; gleichzeitig ist jedoch zweifelhaft, ob sie das Niveau jener Proben erreichen, bei denen eine, selbst nur mäßig wirkende Reinigung der Metallkontamination durchgeführt wird.

Zum Abschluss der vorliegenden Studie zur Ladungsträger-Lebensdauer in nasschemisch prozessierten Wafern sollen nun noch die 13 verschiedenen getesteten Verfahren hinsichtlich des Zeit- und Beckenbedarfs untereinander verglichen werden. Hierzu wurde in den folgenden

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten

3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

beiden Abbildungen 3.2.3-8 und 3.2.3-9 die Ladungsträger-Lebensdauer einmal gegen die gesamte Prozesszeit und einmal gegen die erforderliche Beckenanzahl bei den einzelnen Prozessen aufgetragen.

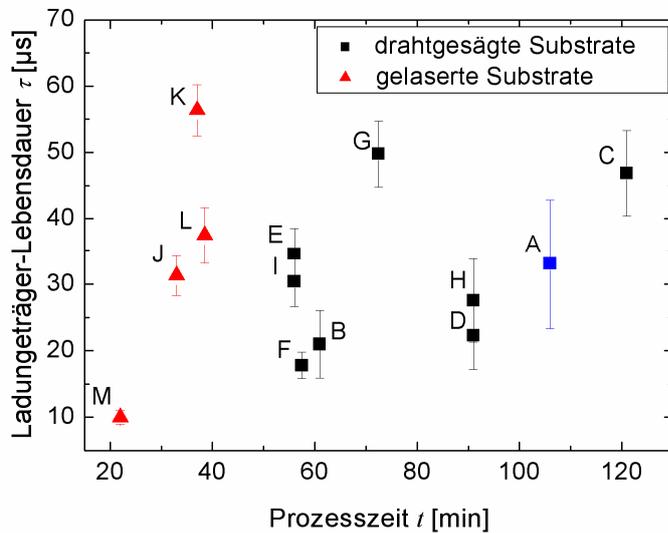


Abb. 3.2.3-8: Lebensdauer der Ladungsträger τ [μ s] aufgetragen gegen die Dauer des gesamten nasschemischen Prozesses t [min] ausgehend von der Partikel-Reinigung über die Textur bis hin zur Metall-Reinigung vor der Passivierung. Der Referenzprozess (Prozess-Variante A) ist farblich hervorgehoben.

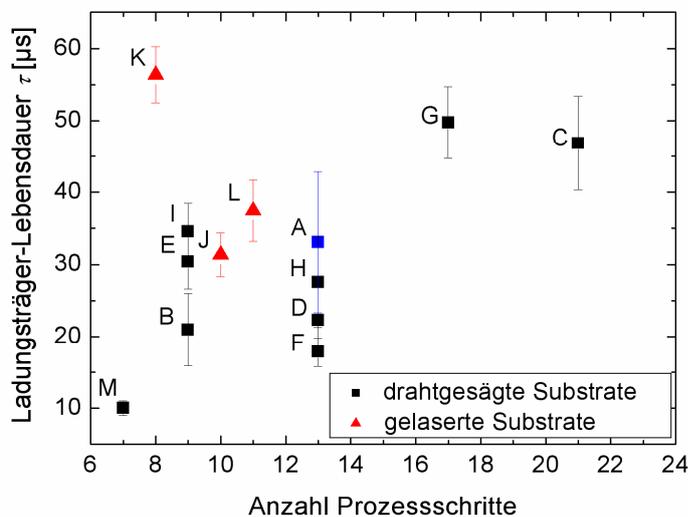


Abb. 3.2.3-9: Lebensdauer der Ladungsträger τ [μ s] in den Wafern aufgetragen gegen die Anzahl der nasschemischen Schritte bei der Prozessierung der Wafer. Der Referenzprozess (Prozess-Variante A) ist farblich hervorgehoben.

Aus beiden Statistiken geht Prozess-Variante K als vermeintlich bestes Verfahren hervor, nicht nur aufgrund der damit erzielten, höchsten Lebensdauerwerte der Vergleichsstudie, sondern auch wegen der geringen Anzahl an Prozessschritten und der relativ kurzen Prozesszeit im Vergleich zu den anderen getesteten Verfahren. Viel versprechende Konzepte sind auch die Prozess-Varianten E und I bei Verwendung drahtgesägter Substrate sowie die Verfahren J und L bei gelaserten Wafern.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Als wenig aussichtsreiche Konzepte gelten hingegen die Verfahren H, D und F, welche zwar die gleiche Anzahl nasschemischer Prozessschritte aufweisen wie der Referenzprozess A, jedoch im Vergleich dazu allesamt zu schlechteren Lebensdauern führen.

Prozess M besitzt mit seinem erwartungsgemäß extrem niedrigen Lebensdauerwert in dieser Vergleichsstudie nur theoretischen Wert.

Die Verfahren C und G ermöglichen zwar ebenfalls das Erzielen sehr guter Lebensdauerwerte, sind jedoch aufgrund ihres hohen Zeitbedarfs und technischen Aufwands wahrscheinlich ebenfalls nicht konkurrenzfähig.

Neben dem Zeitaufwand und Beckenbedarf für die verschiedenen Prozesse spielen vor allem auch die laufenden Chemikalien-Kosten der verschiedenen Verfahren eine wichtige Rolle bei der Beurteilung ihrer Konkurrenzfähigkeit. Diese sind in der Graphik der **Abb. 3.2.3-10** gegen die Lebensdauer der prozessierten Wafer aufgetragen.

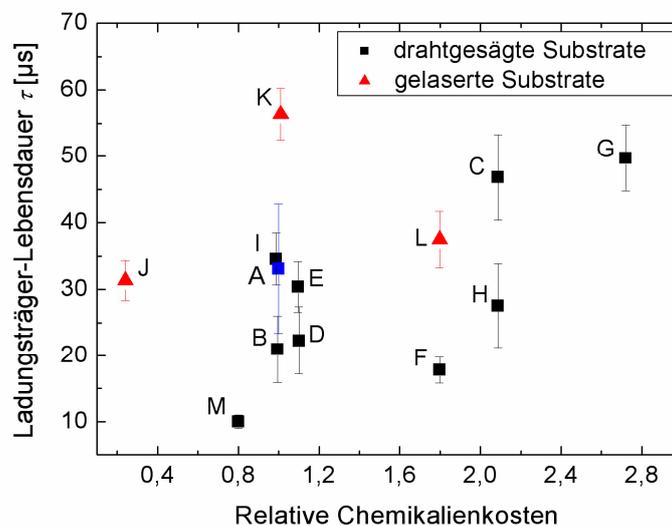


Abb. 3.2.3-10: Lebensdauer der Ladungsträger τ [μ s] aufgetragen gegen die relativen Chemikalienkosten der jeweiligen Prozesse. Als Datengrundlage für die Kostenberechnung dienten die Listenpreise der Chemikalien bei Sigma-Aldrich (Stand: 09-04-15). Nicht berücksichtigt sind in der Statistik die Kosten für deionisiertes, hoch reines Wasser.

In dieser Statistik schneidet Prozess-Variante J überdurchschnittlich gut ab. Bei etwa gleichen Lebensdauer-Werten wie beim Referenzprozess liegen die Chemikalien-Kosten hier nur bei ca. $\frac{1}{4}$ des Referenz-Prozesses. Neben Prozess K, der bereits in den vorhergehenden Graphiken als besonders viel versprechendes Verfahren identifiziert wurde, liegt auch hier Prozess-Variante I wieder in einer sehr aussichtsreichen Position, während die Varianten B, D, E, F und H auch hier abgeschlagen sind. Variante L führt trotz eines ca. 1,7-fachen Kostenmehraufwands nur zu einem vergleichsweise geringen Anstieg bei den Lebensdauer-Werten, was wenig effektiv erscheint.

Schwieriger einzuordnen sind hingegen die Verfahren C und G mit einem 2 bzw. 2,8-fachen Kostenmehraufwand, gleichzeitig aber mit erheblichen Steigerungen bei den erzielten Lebensdauern.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

3.2.3.4 Der Einfluss neuer Textur-Verfahren auf die mechanische Stabilität prozessierter Wafer

Nach der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Wafer, welche mit Hilfe neuer nasschemischer Verfahren, insbesondere unter Zuhilfenahme noch nicht untersuchter Texturmittel prozessiert wurden, gilt es nun zu überprüfen, ob die Wafer-Stabilität durch die Oberflächenstrukturen, welche mit Hilfe der neuen Substanzen p-Toluolsulfonsäure und 1-Pentanol als Texturadditive entstehen, relativ zu jenen, die mit 2-Propanol als Texturmittel prozessiert wurden, beeinträchtigt wird. Ebenso soll hier geprüft werden, inwiefern eine Temperaturerhöhung der Ätzbäder zum Zweck einer Prozessbeschleunigung Einflüsse auf die mechanische Stabilität der Wafer haben kann und wie sich diese in das Gesamtkonzept der neuen nasschemischen Prozesse einfügen.

3.2.3.4.1 Statistische Mittel zur Beschreibung der mechanischen Stabilität

Um die mechanische Stabilität verschiedener Wafer-Gruppen untereinander zu vergleichen, wird in der Regel die charakteristische Bruchspannung σ_0 herangezogen. Sie besitzt die Dimension eines Druckes [Kraft/Fläche] und kennzeichnet jenen Druck, der auf die Wafer ausgeübt werden muss, damit exakt 63,2 % der Wafer-Population zu Bruch gehen [Beh03], [Fer97].

Die charakteristische Bruchspannung einer Wafer-Horde kann aus der individuellen Bruchspannung σ_i eines jeden Wafers i der Gruppe berechnet werden. Diese wird in der Praxis wiederum mit Hilfe eines Bruchtesters bestimmt. Dabei handelt es sich um ein technisches System, das mit zwei Druckvorrichtungen ausgestattet ist, die in der Lage sind, eine kontinuierliche, präzise bestimmbare Druckkraft auf einen Wafer auszuüben, um den Zeitpunkt des Wafer-Bruches mit hoher Genauigkeit bestimmen zu können.

Bei den Druckvorrichtungen handelt es sich in der Regel um zwei Platten, die entweder – wie beim Balkenbruchtester – mit je zwei Balken ausgestattet sind, die auf beiden Platten versetzt zueinander stehen (vgl.: **Abb. 3.2.3-11**), oder – wie beim so genannten Ringtester – über je einen Ring pro Platte verfügen, über den die Kraft auf die Wafer-Oberfläche übertragen wird. Der Balkenbruchtester berücksichtigt bei der Messung auch den destabilisierenden Einfluss der Kanten auf die Bruchfestigkeit der Wafer, während mit dem Ringtester ausschließlich die mechanische Stabilität der Oberflächen der zu testenden Substrate analysiert wird.

Während der Messung wird die obere Biegevorrichtung mit einer konstanten Geschwindigkeit auf das zu vermessende Werkstück abgesenkt, welches auf den beiden Stützbalken der unteren Biegevorrichtung aufliegt. Der Wafer wird unter der mechanischen Belastung wie in **Abb. 3.2.3-11** dargestellt, gebogen bis er schließlich bricht. Die dabei auf den Wafer ausgeübte

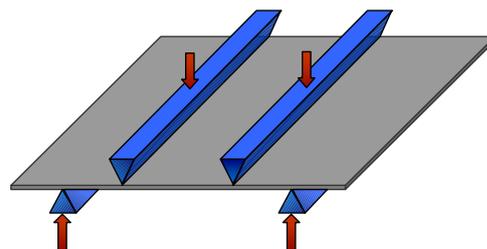


Abb. 3.2.3-11: Schematische Darstellung des Kraftübertrags mittels Pressbalken auf einen Wafer beim 4-Balken-Bruchtest. Die Platten, an denen die Pressbalken befestigt sind, wurden der besseren Übersicht halber nicht dargestellt. Die roten Pfeile symbolisieren jene Stellen an denen die Druckkraft auf die Wafer übertragen wird.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Bruchspannung wird anhand der am Drucktester ablesbaren Bruchkraft bestimmt, welche mittels eines Sensors exakt erfasst wird.

Aus den drei Parametern: Kantenlänge h_k , Wafer-Dicke t_w und der jeweils angewandten Bruchkraft F_i an der Substanzprobe i kann schließlich die Bruchspannung σ_{bruch} für jeden einzelnen getesteten Wafer mittels folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{GL 3.2.3-1: } \sigma = \frac{FL}{h_k t_w^2}$$

L steht dabei für den Abstand zwischen den Stützbalken der unteren Biegevorrichtung. Nach der Berechnung der Bruchspannungen für jeden Wafer werden die ermittelten Werte in steigender Reihenfolge geordnet, wobei dem kleinsten Wert der Index $i = 1$ zugewiesen wird. Aus den ermittelten Bruchspannungen wird jetzt die Bruchwahrscheinlichkeit $S(\sigma)$ für jeden einzelnen Wafer über folgende Gleichung bestimmt:

$$\text{GL 3.2.3-2: } S = \frac{i - 0,5}{n}$$

n stellt darin die Populationsgröße der getesteten Proben dar.

Die n berechneten Werte für S werden der jeweiligen Bruchspannung zugeordnet. Man erhält eine Punkteschar, welche einer **Exponential-Verteilung**, der so genannten **Weibull-Verteilung**, folgt. Diese wird durch den folgenden Funktionsterm beschrieben:

$$\text{GL 3.2.3-3: } S(\sigma_{bruch}) = 1 - \exp\left(-V_E \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

σ_0 ist dabei die **charakteristische Bruchspannung**, bei der exakt 63,2 % aller Wafer brechen, welche über die entsprechende Materialbeschaffenheit verfügen. V_E steht dabei für die Gesamtheit des unter mechanische Spannung gesetzten Materialvolumens, welches nicht dem gesamten Volumen des Wafers entspricht, weil gewisse Teile des Substrats beim Bruchtest nicht mechanisch beansprucht werden. Der exponentielle Faktor m , das so genannte **Weibull-Modul**, macht eine Aussage über die Steigung des Funktionsgraphen: Je höher der Wert für m ausfällt, desto steiler verläuft der Anstieg der Kurve der Exponential-Verteilung und desto geringer ist die Streuung bei der Bruchspannung in der untersuchten Probenpopulation, was im Sinne eines optimalen Wafer-Handlings den wünschenswerten Zustand darstellt.

Die drei Größen in der Exponential-Verteilung σ_0 , V_E und m sind aus den experimentellen Daten nicht direkt ersichtlich und müssen zunächst berechnet werden, bevor eine Auftragung der Weibull-Verteilung erfolgen kann, aus der heraus die charakteristische Bruchspannung für die Wafer-Horde bestimmt wird. Hierzu wird die obige Gleichung für die Bruchwahrscheinlichkeit durch doppellogarithmisches Auftragen in eine lineare Beziehung überführt:

$$\text{GL 3.2.3-4: } (\ln V_E - \ln \sigma_0) + m \ln \sigma = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - S} \right) \right],$$

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

welche dem Schema $b + mx = y$ folgt, mit:

$$x = \ln \sigma, \quad y = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-S} \right) \right] \quad \text{und } m = \text{Weibull-Modul (vgl.: Abb. 3.2.3-12)}$$

Wenn $\sigma = \sigma_0$ ist die Bruchwahrscheinlichkeit $S(\sigma) = 0,632$ In diesem Fall steht die charakteristische Bruchspannung σ_0 in folgender Beziehung zum Weibull-Modul m :

GL 3.2.3-5: $\sigma_0 = \exp(-b/m)$

Für das unter mechanische Spannung gesetzte Materialvolumen V_E gilt unter diesen Bedingungen:

GL 3.2.3-6: $V_E = \exp(b + m \ln \sigma_0)$

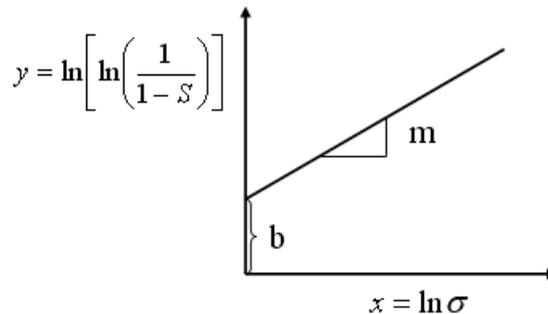


Abb. 3.2.3-12: Graphische Darstellung der Überführung der Exponential-Verteilung in die eine lineare Form durch doppellogarithmisches Auftragen des die Bruchwahrscheinlichkeit S enthaltenden Terms gegen den natürlichen Logarithmus der Bruchspannung σ .

Sind die drei Größen σ_0 , V_E und m bekannt, so kann die Weibull-Funktion gezeichnet werden.

3.2.3.4.2 Experimentelles Vorgehen bei der Analyse der mechanischen Stabilität prozessierter Wafer

Die Untersuchung der mechanischen Stabilität der texturierten Wafer erfolgte in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines **4-Balken-Bruchtester**, Typ: DO-FB0.5TS der Firma Zwick/Roell (vgl.: **Abb. 3.2.3-13**).

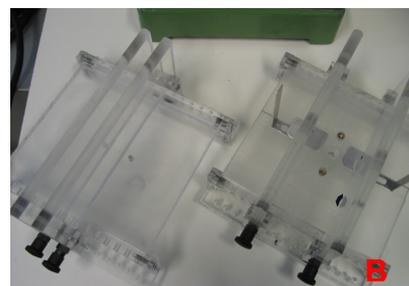
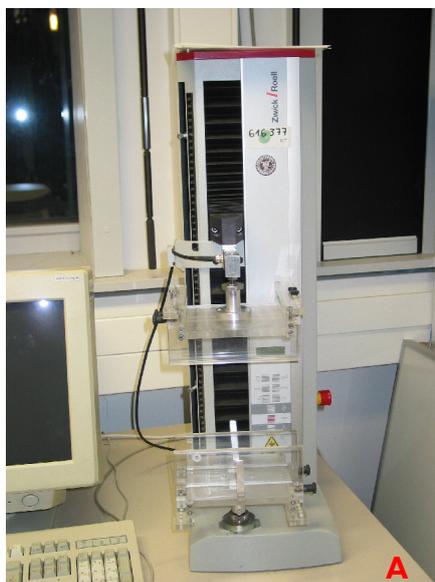


Abb. 3.2.3-13: A: 4-Balken-Bruchtester, Typ: DO-FB0.5TS der Firma Zwick/ Roell;
 B: Druckvorrichtungen mit Pressbalken zum Übertragen der Bruchspannung auf die zu testenden Substrate.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

Bei diesem System wird während der Messung die obere Biegevorrichtung mit einer konstanten Geschwindigkeit von $900 \pm 9 \text{ mm/min}$ auf das zu vermessende Werkstück abgesenkt, welches auf den Stützbalken der unteren Biegevorrichtung aufliegt. Die dabei auf den Wafer ausgeübte Bruchkraft wird mittels eines Sensors des Typs DO-LC0200N erfasst. Gesteuert wird das System mit Hilfe der Software testXpert™, Version V10.1.

Die Dicke der gebrochenen Wafer (Parameter t) betrug in der vorliegenden Studie ca. $240 \mu\text{m}$, die Kantenlänge (Parameter h) 125 mm . Die Stützbalken der verwendeten Biegevorrichtung waren 75 mm voneinander entfernt (Parameter L), jene der Pressvorrichtung oberhalb des Wafers hingegen 35 mm .

Die Studie zur mechanischen Stabilität umfasste in dieser Arbeit zwei Experimente: In Experiment 1 wurden zwei Wafer-Horden getestet, die mit den Textur-Systemen IPA-TEX und p-TOS-TEX bei gleicher Prozesszeit und einer zu den Angaben in **Tab. 3.2.3-4** abweichenden Badtemperatur von $90 \pm 1^\circ\text{C}$ prozessiert wurden. Die hohe Temperatur der Textur-Bäder sollte gewährleisten, dass eine möglichst große Menge des geschädigten Bereichs der Wafer-Oberfläche abgeätzt wird. Aus den Experimenten in vorhergehenden Kapiteln ist bekannt, dass sich die Ätzraten bei verschiedenen Textur-Additive enthaltenden Bädern jedoch erheblich unterscheiden können. Ziel dieses Experimentes war es, das Ausmaß des Einflusses der durch den Drahtsägeprozess eingebrachten, kristallinen Schädigung in das Substrat auf die Wafer-Stabilität zu bestimmen.

In Experiment 2 wurde je eine Wafer-Horde bestehend aus 20 Wafern mit je einem der in **Tab. 3.2.3-4** aufgeführten Textur-Systeme, IPA-TEX, PentOH-TEX und p-TOS-TEX, jedoch gleicher Badtemperatur von $80 \pm 1^\circ\text{C}$ prozessiert. Ziel dieses Experimentes war es, zu prüfen, welches Texturmittel unter gleichen Prozessbedingungen die beste mechanische Qualität der prozessierten Wafer nach dem Textur-Schritt gewährleistet.

3.2.3.4.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur mechanischen Stabilität prozessierter Wafer

Wie bei den Experimenten zur Analyse des Einflusses der nasschemischen Prozesse auf die Lebensdauer der Ladungsträger in den prozessierten Wafern so ist auch hier mit einer Überlagerung verschiedener Einflüsse auf die mechanische Stabilität der Wafer zu rechnen. Dieser Vorgang ist in der experimentellen Praxis kaum vermeidbar. Bei einer Verlängerung der Prozesszeit oder einer Erhöhung der Temperatur des Ätzbades erhöht sich nicht nur der Ätzabtrag an der Substrat-Oberfläche, wodurch sich die Ausdehnung der geschädigten Kristallschicht verringert; es kommt gleichzeitig auch zu einer Veränderung der Oberflächentopographie hinsichtlich der Beschaffenheit der Textur und dies sogar bei ein und demselben Texturmittel.

So kann sich beispielsweise die Texturqualität bei sehr langen Ätzzeiten wieder verringern und die Pyramidenbedeckung der Oberfläche, z.B. durch das Aufwachsen neuer kleiner auf bereits bestehenden großen Pyramiden inhomogenisieren (vgl.: **Abb. 3.2.3-14**). Das Schaffen zweier Oberflächen-Topographien, die sich allein in der Schädigungstiefe bei vollkommen gleicher Texturqualität auszeichnen, ist in Prozessen kaum zu realisieren, bei denen Schadensätze und Oberflächentextur in einem einzigen Schritt durchgeführt werden sollen, weil die Oberflächen-Schädigung einen starken Einfluss auf die sich bildende Textur ausübt, der auf der Basis bisheriger Kenntnisse noch nicht exakt beziffert, geschweige denn gezielt genutzt werden kann.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Es muss darüber hinaus damit gerechnet werden, dass dieser Einfluss stark stoffspezifisch ist und für jedes neue Ätzsystem gesondert ermittelt werden muss.

Für eine rein wissenschaftliche Betrachtung und Analyse der verschiedenen Faktoren, welche die mechanische Stabilität der Wafer beeinflussen, ist es jedoch sehr wichtig, dass stets nur ein Parameter bei sonst gleichen Bedingungen verändert wird, um dessen exakten Einfluss beziffern zu können. Dies ist anhand der hier durchgeführten Experimente, die sowohl im Hinblick auf die Badzusammensetzung als auch auf die sonstigen Prozessparameter stark an reale Produktionsbedingungen angelehnt sind, nicht möglich. Aus diesem Grund kann hier nur ein Prozessvergleich, nicht jedoch eine vertiefte wissenschaftliche Analyse der verschiedenen nasschemischen Verfahren auf die mechanische Stabilität der Wafer vorgenommen werden.

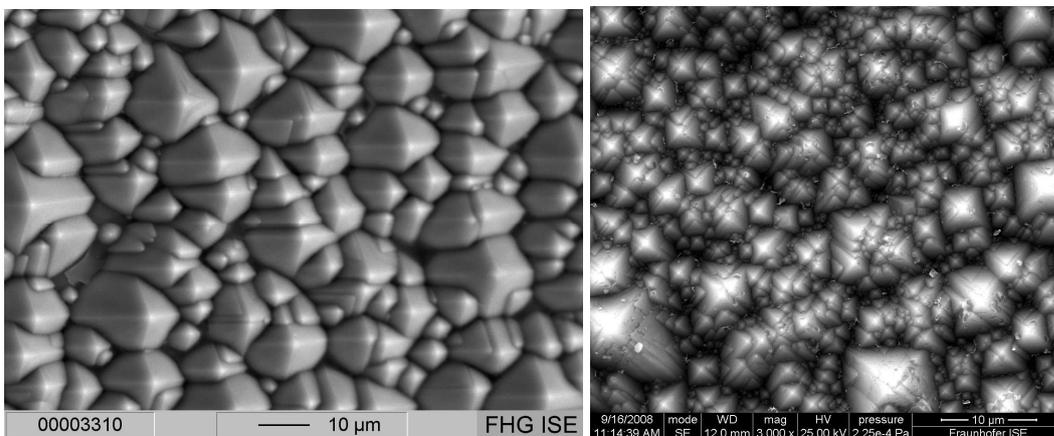


Abb. 3.2.3-14: Oberfläche mit gering ausgeprägter (links) und mit stark ausgeprägter (rechts) Sekundärstruktur auf einer bereits an der Substratoberfläche vorhandenen Primärstruktur bestehend aus Zufallspyramiden. Als Texturmittel dienten 2-Propanol (links) und p-Toluolsulfonsäure (rechts). Man beachte den etwas abweichenden Maßstab bei beiden Aufnahmen.

Vor diesem Hintergrund sind die Einflüsse der Oberflächenschädigung und der Texturqualität auf die Wafer-Stabilität hier auch nur qualitativ diskutierbar.

Die Analyse der Prozessbedingungen auf die mechanische Stabilität der Wafer beginnt mit einem Vergleich zweier Wafer-Horden, die beide bei 90°C prozessiert wurden, wobei in einem Fall das Standard-Additiv 2-Propanol, im zweiten p-Toluolsulfonsäure als Texturmittel eingesetzt wurde. Die Konzentration des 2-Propanols in der Lösung betrug hier 7 Gewichtsprozent, die der *KOH* 5 Gewichtsprozent. Die Ätzcharakteristika beider Systeme, wie der Ätzabtrag und die hervorgerufene Texturqualität, gemessen an der gewichteten Reflexion der prozessierten Oberfläche, sind in der Tabelle 3.2.3-23 aufgelistet:

Textursystem	Absoluter Materialabtrag [μm]	Ätzrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Gewichtete Reflexion [%]
IPA-TEX	12,22 $\pm 1,3$	0,61 $\pm 0,05$	12,3 $\pm 0,1$
p-TOS-TEX	24,16 $\pm 2,5$	1,21 $\pm 0,25$	13,2 $\pm 0,2$

Tab. 3.2.3-23: Ätzcharakteristika der beiden getesteten Textur-Systeme IPA-TEX und p-TOS-TEX bei 90°C Prozesstemperatur und 20-minütiger Ätzzeit

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Das IPA-System produziert demnach die bessere Oberflächentextur, während beim TOS-System nach 20-minütiger Ätzzeit mit einer möglicherweise schadungsfreien Oberfläche gerechnet werden kann, weil der absolute Materialabtrag hier höher liegt, als die in vorhergehenden Kapiteln bestimmte Oberflächenschädigung der Substrate vor Prozessbeginn, die eine Eindringtiefe von ca. $18 \mu\text{m}$ beidseitig der Wafer aufwies.

Abb. 3.2.3-15 zeigt die Graphik zur doppellogarithmischen Auftragung des Terms für die Bruchwahrscheinlichkeit gegen den Logarithmus der individuellen Bruchspannung eines jeden Wafers der beiden Horden.

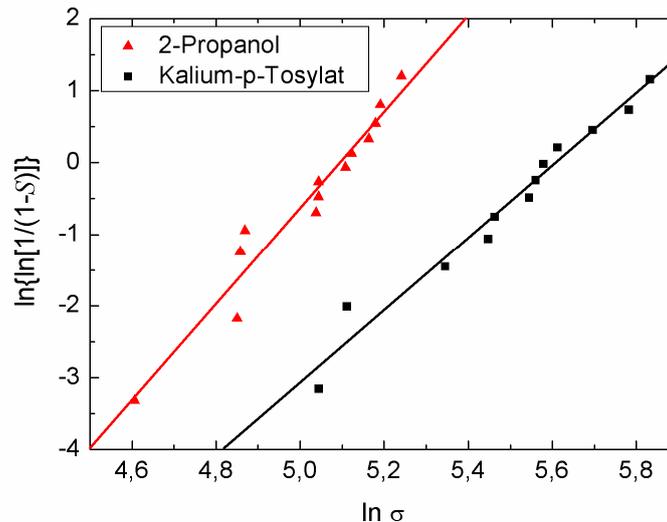


Abb. 3.2.3-15 Doppellogarithmische Auftragung des Terms für die Bruchwahrscheinlichkeit S gegen den logarithmischen Term der Bruchspannung σ für die Wafer beider Horden, die mit IPA und p-TOS als Textur-Additiven bei 90°C prozessiert wurden.

Steigung und Ordinatenachsenschnittpunkt der beiden Trendgeraden sind in Tabelle 3.2.3-24 aufgelistet.

Textursystem	Steigung der Trendgeraden m	Ordinatenachsenschnittpunkt B	Varianz der Trendgeraden R^2
IPA-TEX	6,689	34,082	0,9472
TOS-TEX	4,9726	27,918	0,9612

Tab. 3.2.3-24: Steigungen und Ordinatenachsen-Schnittpunkte sowie Varianz der Trendgeraden bei der doppellogarithmischen Auftragung der Bruchspannung gegen den die Bruchwahrscheinlichkeit umfassenden Term

Die Steigung entspricht – wie dies bereits eingangs des Kapitels angedeutet wurde – dem Weibull-Modul m der entsprechenden Horde. Der Ordinatenachsenschnittpunkt dient hingegen zur Berechnung des mechanisch belasteten Volumens V_E eines jeden gebrochenen Wafers und der charakteristischen Bruchspannung σ_0 jeder der beiden Horden. Beide Parameter werden ebenfalls zur Aufstellung der Weibull-Statistik benötigt, welche in der Graphik in **Abb. 3.2.3-16** dargestellt ist.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

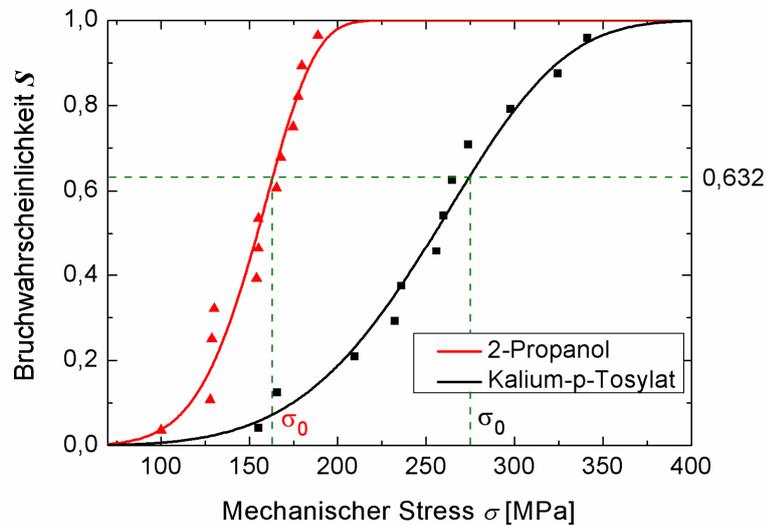


Abb. 3.2.3-16 Exponential-Verteilung (Weibull-Statistik) bei der mechanischen Stabilität der Wafer, die mit Hilfe der Textur-Varianten IPA-TEX und p-TOS-TEX bei 90°C und 20-minütiger Ätzzeit prozessiert wurden.

Die aus der Weibull-Verteilung ermittelten charakteristischen Bruchspannungen σ_0 für die beiden Wafer-Horden sind in **Tab. 3.2.3-25** aufgelistet.

Demnach besitzen die mit p-Toluolsulfonsäure als Textur-Additiv prozessierten Wafer eine um 70 % höhere charakteristische Bruchspannung als jene, bei denen 2-Propanol als Texturmittel diente. Da die Texturqualität der prozessierten Wafer im zweiten Fall höher lag, kommt sie als Ausschlag gebender Faktor für die hohe mechanische Stabilität der mit p-TOS geätzten Substrate nicht in Frage, sehr wohl aber die an der Oberfläche der Wafer nach dem Texturschritt verbliebene Restschädigung bei den anhand des IPA-TEX-Verfahrens prozessierten Wafern.

Textur-Prozess	Charakteristische Bruchspannung σ_0 der prozessierten Wafer
IPA-TEX	162,31
p-TOS-TEX	274,86

Tab. 3.2.3-25: Charakteristische Bruchspannung der Wafer, die mit Hilfe der beiden Textur-Prozesse IPA-TEX und TOS-TEX prozessiert wurden.

Die Wirkungsweise von Kristalldefekten an der Wafer-Oberfläche als Bruchkeime wird sehr deutlich, wenn man die Bruchfortpflanzung betrachtet, welche im Wafer auftritt, wenn man diesen einer wachsenden mechanischen Belastung aussetzt. Die folgenden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (vgl.: **Abb. 3.2.3-17**) zeigen eine solche Bruchfortpflanzung in einem drahtgesägten Wafer vor der Textur.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

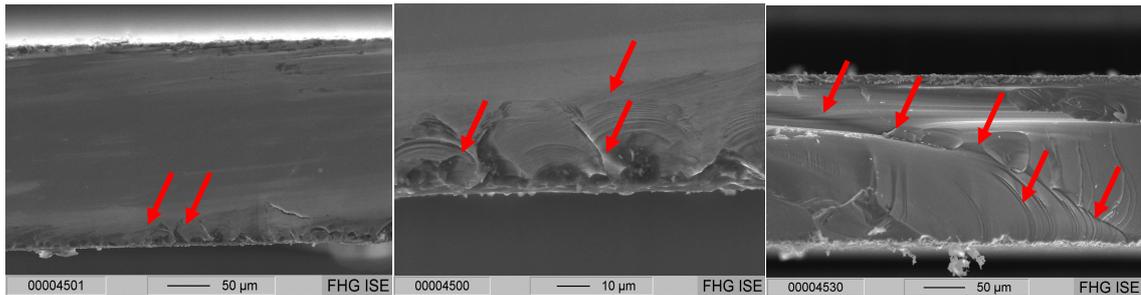


Abb. 3.2.3-17: Ausbreitung so genannter Muschelbrüche ausgehend von der Wafer-Oberfläche in das Innere des Wafers, wenn dieser einer zunehmenden mechanischen Belastung ausgesetzt wird. Diese steigt in den Abbildungen von links nach rechts an. Die roten Pfeile weisen auf den fortschreitenden Riss hin.

Die geringere Streuung der Werte bei der individuellen Bruchspannung der Wafer jener Horde, die mit 2-Propanol texturiert wurde, mag auf die höhere Homogenität des Texturmusters bei diesen Wafers zurückführbar sein. Diese Annahme ist jedoch hochgradig spekulativ und bedarf weiterer Überprüfungen. Wäre sie tatsächlich gültig, so läge eine Begründung hierfür jedoch weit weniger nahe als bei der Deutung des Einflusses der Oberflächenschädigung auf die charakteristische Bruchspannung der Wafer.

Einen wertvollen Hinweis auf den tatsächlichen kausalen Zusammenhang zwischen Textur-Beschaffenheit und Weibull-Modul könnte Experiment 2 geben. Dabei wurden drei Horden bestehend aus 20 Wafers, die anhand eines der drei in **Tab. 3.2.3-26** aufgeführten Textur-Verfahren prozessiert wurden, gebrochen. Alle Prozessparameter mit Ausnahme der Badtemperatur, die mit $80 \pm 1^\circ\text{C}$ bei allen drei Prozess-Varianten gleich gewählt wurde, entsprachen den Angaben in **Tab. 3.2.3-4**.

Die Wafer aller drei Horden sollten bei der gewählten Badtemperatur einerseits über eine – vermutlich variable – Restschädigung an der Oberfläche verfügen, die von der unterschiedlichen Ätzrate der Texturbäder herrührt; andererseits sollten sich die erzielten Texturen aber auch in ihrer Qualität – wenn auch nur geringfügig – voneinander unterscheiden, wie dies bereits in vorhergehenden Kapiteln festgestellt und beschrieben wurde. Demnach besitzen mit p-TOS texturierte Wafer zwar die geringste Oberflächenhomogenität, aber die höchste Anzahl sehr kleiner Zufallspyramiden mit Kantenlängen deutlich unter $10 \mu\text{m}$, während die Texturen beider Alkohole relativ homogene Strukturen aufweisen, d.h., die hier produzierten Zufallspyramiden besitzen sehr ähnliche Kantenlängen. Dabei liegen diese beim 1-Pentanol mehrheitlich in der Größenordnung von ca. $10 \mu\text{m}$, während sie beim 2-Propanol mehrheitlich Längen zwischen 10 und $15 \mu\text{m}$ erreichen.

Tabelle **3.2.3-26** enthält neben den beiden Prozessparametern Temperatur und Ätzzeit auch noch den bei den drei Textur-Verfahren jeweils erzielten absoluten Material-Abtrag und die mittlere Ätzrate der Bäder.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Textursystem	Prozess-Temperatur [°C]	Ätzzeit [min]	Absoluter Materialabtrag [μm]	Mittlere Ätzrate [μm/min]
IPA-TEX	80 ±1	35	14,12	0,40 ±0,05
PentOH-TEX	80 ±1	20	8,89	0,46 ±0,05
p-TOS-TEX	80 ±1	20	11,6	0,59 ±0,06

Tab. 3.2.3-26: Einige relevante Prozessparameter sowie absoluter Materialabtrag und mittlere Ätzrate der drei getesteten Textur-Systeme. Die Rangfolgen beim absoluten Materialabtrag und der mittleren Ätzrate sind farblich hervorgehoben.

Wie in Experiment 1 so wurde auch hier aus den Wafer-Parametern und den gemessenen Bruchspannungen zunächst die Bruchwahrscheinlichkeit S berechnet, dann durch lineare Auftragung des doppellogarithmischen Terms für die Bruchwahrscheinlichkeit gegen den Logarithmus der individuellen Bruchspannungen σ der einzelnen Wafer (vgl.: **Abb. 3.2.3-18**) das Weibull-Modul m und das mechanisch belastete Wafer-Volumen V_E sowie die charakteristische Bruchspannung σ_0 ermittelt. Im Anschluss wurde für alle drei Wafer-Horden eine Weibull-Statistik erstellt.

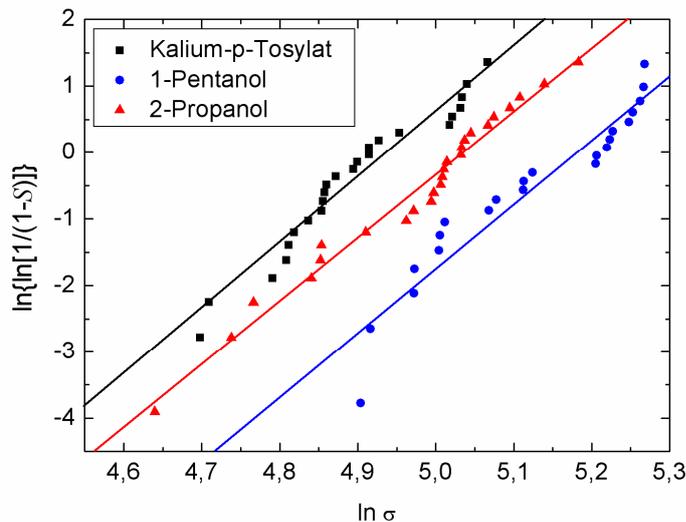


Abb. 3.2.3-18: Doppellogarithmische Auftragung des doppellogarithmischen Terms der Bruchwahrscheinlichkeit S gegen den logarithmischen Term der Bruchspannung σ für die Wafer beim IPA-TEX-, TOS-TEX- und PentOH-TEX-Prozess.

Die Parameter der Trendgeraden bei der Auftragung des Terms für die Bruchwahrscheinlichkeit gegen den Logarithmus der Bruchspannung sind in Tabelle **3.2.3-27** angegeben:

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Textur-System	Steigung m der Trendgerade (Weibull-Modul)	Ordinatenachsen-Schnittpunkt b	Varianz R^2
IPA-TEX	9,5012	44,753	0,9778
PentOH-TEX	9,666	46,928	0,9132
p-TOS-TEX	10,304	47,465	0,9519

Tab. 3.2.3-27: Steigungen und Ordinatenachsen-Schnittpunkte der Trendgeraden bei der Auftragung des doppellogarithmischen Terms der Bruchwahrscheinlichkeit gegen den Logarithmus der Bruchspannung. (Die Rangfolge der drei Prozesse bezüglich des Weibull-Moduls ist farblich hervorgehoben.)

Den höchsten Wert beim Weibull-Modul erreichen jene Wafer, die mit Hilfe des p-TOS-TEX-Verfahrens prozessiert wurden, d. h., dass sie die geringste Streuung bei der mechanischen Stabilität aufweisen. Ebenfalls ersichtlich wird aus **Tab. 3.2.3-27**, dass diese Streuung im vorliegenden Fall nicht in direkter Korrelation zum Ätzabtrag und somit zur an der Oberfläche der Wafer verbliebenen Rest-Schädigung steht. Auch scheint keine direkte Abhängigkeit des Weibull-Moduls zur Textur-Homogenität zu bestehen, welche beim PentOH-System am höchsten, beim p-TOS-TEX-System hingegen am niedrigsten ausfällt, wie dies im vorhergehenden Kapitel bereits beschrieben wurde. Damit stehen die hier erhaltenen Ergebnisse im Kontrast zu der im Anschluss an Experiment 1 formulierten These zum Zusammenhang zwischen Texturbeschaffenheit und Weibull-Modul.

Die Weibull-Verteilung für die drei Wafer-Horden ist in **Abb. 3.2.3-19** dargestellt. Die daraus ablesbaren charakteristischen Bruchspannungen sind in **Tab. 3.2.3-28** aufgeführt.

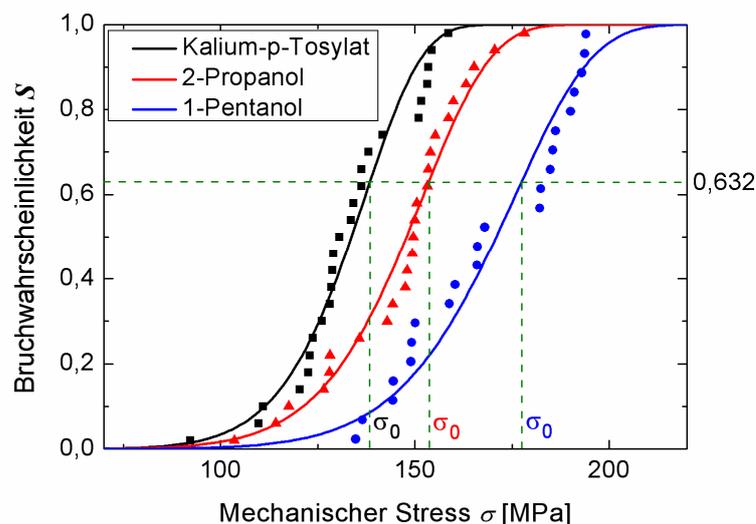


Abb. 3.2.3-19: Exponential-Verteilung (Weibull-Statistik) bei der mechanischen Stabilität der Wafer, die nach den drei Textur-Verfahren IPA-TEX, pentOH-TEX und p-TOS-TEX prozessiert wurden.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

Textur-Prozess	Charakteristische Bruchspannung σ_{ij} [MPa]	Rangfolge bei der Textur-Homogenität	Absoluter Materialabtrag [μm]
IPA-TEX	120	2	14,12
PentOH-TEX	128	1	8,89
p-TOS-TEX	111	3	11,6

Tab. 3.2.3-28: Charakteristische Bruchspannungen der prozessierten Wafer, Rangfolge bei der Texturhomogenität und absoluter Materialabtrag während des Texturprozesses für alle drei getesteten Textur-Verfahren. (Die Rangfolge jeder der drei Charakteristika ist farblich hervorgehoben.)

Die ermittelten charakteristischen Bruchspannungen fallen durchweg niedriger aus, als bei den Wafern aus Experiment 1, was angesichts der vermutlich verbliebenen Restschädigung an der Oberfläche nach dem Texturschritt plausibel erscheint.

Trotzdem liefern die Ergebnisse auch ein unerwartetes Ergebnis: Demnach ist bei der charakteristischen Bruchspannung im vorliegenden Fall keine direkte Abhängigkeit zum Materialabtrag an der Oberfläche während des Textur-Prozesses zu erkennen. Hingegen scheint es hier eine Korrelation zwischen der Texturqualität und der mechanischen Stabilität der Wafer zu geben, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mit steigender Texturqualität auch die Bruchspannung der Wafer ansteigt. Die Unterschiede zwischen den Werten sind jedoch – gemessen an jenen in Experiment 1 – relativ gering. Mit 1-Pentanol texturierte Wafer besitzen die höchste, mit p-Toluolsulfonsäure prozessierte hingegen die geringste mechanische Stabilität. Allerdings sind jedoch auch die qualitativen Unterschiede bei der Wafer-Textur zwischen den drei Textur-Additiven sehr gering – alle drei zählen zu jenen Substanzen, die sehr gute Texturen hervorrufen.

Abb. 3.2.3-20 zeigt einen Vergleich zwischen der Oberflächentextur, die mit Hilfe von 2-Propanol und p-Toluolsulfonsäure als Texturmittel prozessiert wurden.

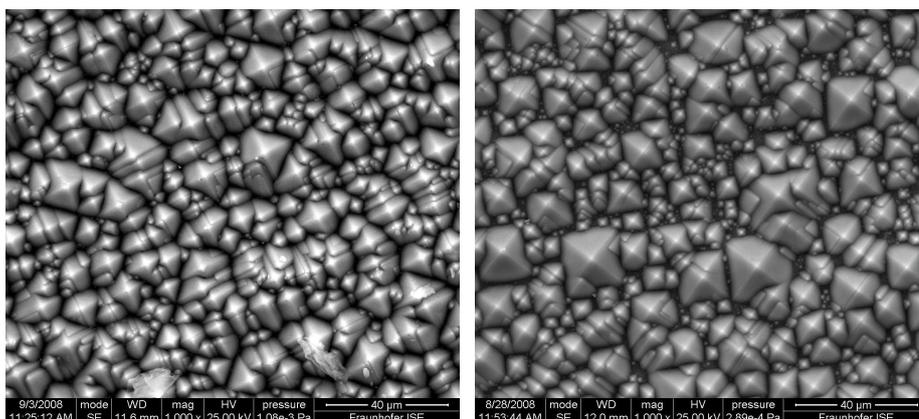


Abb. 3.2.3-20: Ausschnitt eines Bereichs der Oberflächentextur, hervorgerufen durch 2-Propanol (links) und p-Toluolsulfonsäure (rechts). Im zweiten Fall ist die Inhomogenität höher als im ersten, die Unterschiede sind jedoch gering.

Das beobachtete Verhalten der Wafer in beiden Experimenten legt folgende These zur mechanischen Stabilität der Wafer in Abhängigkeit von ihrer nasschemischen Prozessierung

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
- 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung

nahe: Die mechanische Stabilität wird in erster Linie von der An- und Abwesenheit der Oberflächenschädigung bestimmt. Wafer, die über nahezu keine Kristalldefekte an der Oberfläche verfügen, sind wesentlich stabiler als jene, die diese Eigenschaft nicht teilen.

Unterschreitet die Konzentration der Schädigungen an der Oberfläche einen Grenzwert, den es noch zu bestimmen gilt, so wird die mechanische Stabilität der Substrate hingegen vorwiegend durch die Oberflächentopographie der Wafer bestimmt. Je homogener diese ist, desto höher ist auch die Bruchfestigkeit der Wafer.

3.2.3.5 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels

Die Abhängigkeit der Texturqualität von der Konzentration und Temperatur des Ätzbades

§ 3.2.3-1:

Aus der Gruppe der drei getesteten Texturmittel 1-Pentanol, p-Toluolsulfonsäure und Resorcinol haben sich die ersten beiden genannten Substanzen als aussichtsreiche Substituenten für das Standard-Texturmittel 2-Propanol hervorgetan.

1-Pentanol erzeugt auf drahtgesägten Substraten die homogensten Texturmuster während p-Toluolsulfonsäure als Badadditiv die höchsten Ätzraten der Texturbäder bei nur unwesentlich schlechterer Texturqualität der damit prozessierten Wafer zulässt als dies bei Wafern der Fall ist, die mit 1-Pentanol prozessiert wurden. Damit erfüllt diese Substanz eine wichtige Voraussetzung für schnelle Textur-Prozesse auf Substraten mit starker Oberflächenschädigung.

Resorcinol führt hingegen zu keinem Prozessfortschritt gegenüber dem Standard-Texturmittel und ist aufgrund seiner zahlreichen Nachteile als Textur-Alternative eher ungeeignet.

§ 3.2.3-2:

In Texturbädern scheint es unabhängig vom Textur-Additiv ein mehr oder weniger streng definiertes Idealverhältnis zwischen dem Ätzmittel- und dem Texturmittelgehalt zu geben, dass bei der p-Toluolsulfonsäure eine relativ breite Konzentrationsvariation der beiden Badkomponenten umfasst, beim Resorcinol hingegen auf einer sehr schmalen Diagonalen quer durch das Konzentrationsdiagramm angesiedelt ist. Für die Praxis bedeutet dies eine sehr hohe Flexibilität bei der Wahl der Badzusammensetzung für das p-TOS-System, weniger jedoch für das RES-System.

§ 3.2.3-3:

Eine Erhöhung der Badtemperatur führt nicht nur zu einer Steigerung der Ätzrate des Texturbades und damit zu einer Beschleunigung des Texturprozesses; sie hat auch eine qualitative Verschlechterung der Textur, gekennzeichnet durch einen Anstieg bei der gewichteten Reflexion zur Folge. Eine Verkürzung der Prozesszeit durch eine Erhöhung der Badtemperatur ist daher auch bei hoch siedenden Texturmitteln nur begrenzt möglich.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

§ 3.2.3-4:

Substrate, die mit Hilfe des LMJ-Verfahrens hergestellt wurden und über eine nachweislich geringere Eindringtiefe der Kristallschädigung in das Innere des Substrates verfügen, weisen bereits nach 12- bis 15-minütiger Prozesszeit keine weitere Verbesserung bei der Wafer-Textur auf. Gleichzeitig verharrt die Ätzrate des Texturbades auf einem konstant niedrigen Niveau. Dies lässt darauf schließen, dass die Schädigungsschicht zu diesem Zeitpunkt praktisch vollständig abgetragen wurde. Damit besitzen diese Substrate in punkto Zeitbedarf bei der Texturierung einen Vorteil gegenüber drahtgesägten Substraten.

Der Einfluss des Wafering-Verfahrens und der nasschemischen Behandlung auf die Ladungsträger-Lebensdauer

§ 3.2.3-5:

Die Lebensdauer der Ladungsträger wird vor allem durch zwei wichtige Faktoren bestimmt: 1. dem Grad der Kontamination des Substrats, vor allem mit Metallen und 2. der Kristallschädigung der Wafer-Oberfläche. Dabei stellt die Verunreinigung des Wafers den dominierenden Faktor dar.

§ 3.2.3-6:

Unter den getesteten Reinigungsverfahren zur Beseitigung der Metallkontamination erzielte die klassische RCA-Reinigung den mit Abstand besten Effekt, gefolgt von der HNF-Reinigung. Neue Konzepte, die auf einer hohen Verdünnung der Bäder und Zusätzen eines Komplexbildners basieren, waren hingegen im vorliegenden Fall weniger effektiv, vermutlich aufgrund des hohen Metallgehaltes der Wafer im Vergleich zu den Bedingungen in der Chip-Technologie, wo sich diese Verfahren bereits bewährt haben. Gleichwohl üben auch sie einen nachweislich positiven Effekt auf die Lebensdauer aus.

§ 3.2.3-7:

Mit LMJ gefertigte Wafer besitzen hinsichtlich des Ziels hoher Werte bei der Lebensdauer der Ladungsträger vor allem den Vorteil einer im Vergleich zu drahtgesägten Wafers viel niedrigeren Eisenkontamination. Mit ihnen konnten die höchsten, im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit erzielten Lebensdauern erreicht werden.

§ 3.2.3-8:

Einen großen Nachteil des neuen Texturmittels p-Toluolsulfonsäure stellt dessen hoher Eisengehalt dar, der nach dem Texturschritt eine effektive Entfernung der Metalle, z. B. durch eine HNF-Reinigung erfordert.

§ 3.2.3-9:

Der im Bezug auf die Chemikalienkosten effektivste getestete Prozess basiert auf der Verwendung gelasener Wafer als Substrate und 1-Pentanol als Texturmittel. In dieser Konstellation reicht eine auf verdünnten Bädern basierende Reinigung von der Metallkontamination aus, um akzeptable Lebensdauerwerte zu erzielen.

3. Die nasschemische Prozessierung der Solarzelle zwischen Wafering-Prozess und Hochtemperaturschritten
 - 3.2.3 Die nasschemische Prozessierung monokristalliner Silizium-Wafer und deren Charakterisierung
-

Der relative Einfluss neuer Texturprozesse auf die mechanische Stabilität der Wafer

§ 3.2.3-10:

Bei der mechanischen Stabilität der Wafer stellt die An- oder weitgehende Abwesenheit einer vom Drahtsägeprozess entstammenden, nennenswerten Kristallschädigung des Substrats den wichtigsten Faktor dar.

Aus diesem Grund wurde mit p-Toluolsulfonsäure als Texturmittel bei gleicher Badtemperatur und Prozesszeit eine um 70 % höhere mechanische Stabilität der Wafer erzielt, als mit Bädern des Standard-Texturmittels 2-Propanol.

§ 3.2.3-11:

Ab einem noch nicht genau bekannten Ausmaß an verbleibender Kristallschädigung auf der texturierten Oberfläche scheint auch die Texturbeschaffenheit einen Einfluss auf die Wafer-Stabilität auszuüben, wobei jene Substrate mit einer höheren Texturhomogenität und kleineren Zufallspyramiden die tendenziell stabileren sind. Diese Feststellung ist jedoch bisher rein hypothetischer Natur und bedarf noch einer näheren systematischen Überprüfung. Die vermutlich auf die Texturbeschaffenheit zurückführbaren Einflüsse sind jedoch gemessen an jenen, die vom Schädigungsgrad der Wafer-Oberfläche herrühren eher gering.

§ 3.2.3-12:

Aufgrund des hohen Einflusses der beim Wafering-Prozess entstandenen Oberflächenschädigung ist damit zu rechnen, dass gelaserte Substrate auch in punkto mechanischer Stabilität klare Vorteile gegenüber drahtgesägten Wafern haben sollten. Aufgrund der Tatsache, dass mit Hilfe von LMJ oder LCP noch keine Wafer der Kantenlänge 125 mm x 125 mm in hoher Anzahl prozessiert werden konnten, um diese These statistisch zu überprüfen, ist diese Aussage bisher ebenfalls rein hypothetischer Natur.

4. Abschlussfazit zur Arbeit

Die Neuordnung des Solarzellenprozesses, wie sie eingangs im Titel der Arbeit angekündigt wurde, hatte zwei thematische Schwerpunkte:

1. die Entwicklung eines Wafering-Prozesses auf der Basis laser-chemischer Verfahren unter Zuhilfenahme eines in einem Flüssigkeitsstrahl geführten Laserstrahls als zentrales thermisches Abtragsinstrument für das Silizium
2. eine Umgestaltung der nasschemischen Schritte im Anschluss an den Wafering-Prozess, vor allem der Texturierung und der darauf folgenden Reinigungssequenz bis hin zur Emitterdiffusion.

Im Kontext des Themas „**Wafering mit Hilfe laser-chemischer Verfahren**“ wurden folgende **Aktivitäten** im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt:

1. Den Anfang bildete die Vorstellung des Standard-Wafering-Prozesses mit Hilfe der Multidrahtsäge (MWSS), die auch eine Schilderung der zahlreichen Nachteile dieses Systems beinhaltete, welche als Motivation für die Entwicklung eines neuen Wafering-Verfahrens diente.
2. Es folgte die Vorstellung von chemischen Systemen, welche als Ätzmedien für Silizium beim laser-chemischen Schneidprozess mit LMJ/LCP in Frage kommen. Die Systeme wurden anhand von Daten aus der Literatur auf den Gebieten: a.) Ätzrate, b.) Art und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, c.) technische Handhabbarkeit und Gefahrenpotenzial miteinander verglichen und deren Vor- und Nachteile als Strahlmedien für einen etwaigen großtechnischen Schneidprozess diskutiert.
3. Es wurden im Rahmen einer theoretischen Betrachtung die Möglichkeiten und Grenzen des Systems diskutiert, die durch den Flüssigkeitsstrahl als flüssiger Lichtleiter für das Laserlicht und als Transportmedium für die Ätzsubstanzen vorgegeben sind.
4. In einem ausführlichen praktischen Teil wurden die Einflüsse verschiedener Systemparameter – Anlageneinstellungen und Strahlmediumseigenschaften – auf das Abtragsverhalten des LCP-Systems untersucht.
5. Dabei wurden theoretische Modelle vorgestellt, welche die Wirkung des Ätzmittels Chlor beim LCP-Prozess ansatzweise erklären können.
6. Der letzte Teil dieses Kapitels umfasste die Herstellung erster Wafer der Größe $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ mit Hilfe des LMJ-Verfahrens, deren Substrateigenschaften, wie etwa die Rauigkeit ihrer Oberflächen und ihre Schädigungstiefe näher untersucht wurde, weil diese Faktoren von essenzieller Bedeutung für die Weiterprozessierung dieser Substrate zu Solarzellen sind.

Die wichtigsten **Ergebnisse** dieser Arbeit auf dem Gebiet des **Waferings mit Hilfe laser-chemischer Verfahren** sind wie folgt zu nennen:

1. Es konnten aus einer hohen Anzahl variierbarer Prozessparameter jene Faktoren herauskristallisiert werden, die einen entscheidenden Einfluss auf das Schneidverhalten des LMJ/ LCP-Systems ausüben. Dazu zählen etwa die Laserlichtintensität auf der Substratoberfläche, der Flüssigkeitsdruck, die Laserlichtwellenlänge und die Präsenz eines starken Ätzmediums für Silizium im Flüssigkeitsstrahl, wie es das Chlor darstellt.
2. Dabei konnte auch gezeigt werden, dass die Präsenz eines Ätzmediums im Flüssigkeitsstrahl nicht zwingend erforderlich ist, um den Materialabtrag des Systems relativ zu rein wässrigen Systemen zu steigern; es gibt auch eine Reihe von Faktoren, die rein physikalischer Natur sind und dieses Ziel bewerkstelligen können.
3. In konzentrierter Form im Flüssigkeitsstrahl vorhanden, markierte die Anwesenheit von Chlor jedoch jenen Faktor mit dem größten beobachteten Einfluss auf den Abtragsprozess unter allen getesteten Prozessparametern. Verdünnte Chlorklösungen können hingegen die Einstellung einer Sättigungstiefe bei den Schnittgräben nur geringfügig hinauszögern, nicht aber verhindern.
4. *KOH*-Systeme erwiesen sich hingegen als unfähig, den Schneidprozess mit LCP positiv zu beeinflussen.
5. Mit FC-770 konnte ein neues Strahlmedium vorgestellt werden, das auch in Abwesenheit eines Ätzmittels für Silizium im Flüssigkeitsstrahl des LMJ/ LCP-Systems bessere Ergebnisse, d.h., höhere Abtragseffizienzen und tiefere maximale Schnitttiefen bei gleicher Laserausgangsleistung, als das Standard-Strahlmedium H_2O liefert, sofern mit IR-Lasern gearbeitet wird. Bei Laserquellen kürzerer Wellenlängen ebnen sich die Vorteile des neuen Lösemittels gegenüber Wasser, welche auf die geringere Absorption der IR-Strahlung durch die neue Substanz zurückzuführen sind, ein.
6. Abschließend wurde gezeigt, dass mit LMJ produzierte Substrate zwar eine höhere Rauigkeit als drahtgesägte Oberflächen aufweisen, dafür aber eine viel geringere Oberflächenschädigungstiefe, welche ausschlaggebend ist für die weitere nasschemische Prozessierung der Wafer im Solarzellenprozess.

Im Kontext des Themas „**nasschemische Prozessierung von Solarzellen-Wafern zwischen Wafering und Emitterdiffusion**“ wurden folgende **Aktivitäten** im Rahmen dieser Arbeit geleistet:

1. Es wurde die Bedeutung der Wafer-Reinigung für die Solarzellenqualität auf der Basis aus der Literatur gewonnener Erkenntnisse diskutiert und gegenwärtige Reinigungskonzepte aus der Halbleiterindustrie vorgestellt. Dabei wurde explizit auf die Bedeutung organischer Badzusätze in Reinigungsbädern eingegangen, die möglicherweise auch als Texturmittel für monokristallines Silizium geeignet sind.
2. Es folgte eine Vorstellung des Standard-Texturprozesses auf der Basis von 2-Propanol als Texturmittel und *KOH* als Ätzmittel sowie der zurzeit in der Literatur vorherrschenden

Deutungsmuster für den Mechanismus des Texturprozesses. Dabei erfolgte auch hier eine nähere Betrachtung der organischen Badzusätze, insbesondere ihrer Bedeutung und Wirkung beim Texturmechanismus.

3. Experimenteller Schwerpunkt des Themenkomplexes „nasschemische Prozessierung von Solarzellen-Wafern“ war die Suche nach alternativen Texturmitteln zu 2-Propanol, welche einerseits über dessen Nachteile nicht verfügen und andererseits eine Rationalisierung der gesamten nasschemischen Sequenz ermöglichen, etwa durch eine Verkürzung der Prozesszeit oder eine Reduktion der Ätzbeckenanzahl.

Bei den Experimenten kamen 45 organische Substanzen verschiedener Verbindungsklassen zum Einsatz.

Mit den besten Vertretern wurden zusätzliche Experimente durchgeführt, bei denen der Einfluss der Badkonzentration auf die Texturqualität getestet wurde.

4. Auf theoretischer Ebene erfolgte bezüglich des Themas „Wafer-Textur“ die Aufstellung eines Deutungsansatzes zur mechanistischen Wirkungsweise der Badzusätze, welcher die beobachteten Unterschiede beim Texturverhalten zwischen den Vertretern der verschiedenen Verbindungsklassen ansatzweise erklären kann.
5. Experimenteller Schwerpunkt zum Thema Wafer-Reinigung war der Vergleich von Substraten, die mit den klassischen Reinigungsverfahren, RCA-, HNF- und Slurry-Reinigung sowie zwei neuen Reinigungssequenzen prozessiert wurden.
6. Die nasschemisch prozessierten Wafer wurden hinsichtlich ihrer optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Als optisches Kriterium diente die gewichtete Reflexion, hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften interessierte vor allem die charakteristische Bruchspannung, während bei den elektrischen Eigenschaften die Ladungsträgerlebensdauer in den Wafern als Vergleichsgröße diente.

Die wichtigsten **Ergebnisse** dieser Arbeit zum Thema „**nasschemische Prozessierung von Siliziumsolarzellen-Wafern**“ lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Mit p-Toluolsulfonsäure und 1-Pentanol wurden Texturmittel zweier verschiedener Verbindungsklassen ermittelt, die als potenzielle Ersatzstoffe für 2-Propanol geeignet sind. Beide Texturmittel führen zu geringeren gewichteten Reflexionen auf prozessierten Oberflächen, als dies bei 2-Propanol der Fall ist, wobei sie einige von dessen Nachteilen nicht besitzen, wie etwa eine hohe Flüchtigkeit oder einen sehr niedrigen Flammpunkt.
2. Dabei konnte auch gezeigt werden, dass Systeme auf der Basis von p-Toluolsulfonsäure darüber hinaus sehr flexibel auf Konzentrationsschwankungen der Badkomponenten reagieren, indem ihre Texturqualität dadurch kaum beeinträchtigt wird.

3. Die Experimente zu den elektrischen Eigenschaften der nasschemisch prozessierten Wafer zeigten, dass die Ladungsträgerlebensdauer in den Wafern im Wesentlichen durch zwei wichtige Faktoren bestimmt wird: 1. dem Grad der Kontamination des Substrats, vor allem mit Schwermetallen und 2. dem Umfang der Kristallschädigung an der Wafer-Oberfläche, welche – ähnlich den Metallkontaminationen – eine Quelle für Rekombinationsprozesse der Ladungsträger darstellt, welche sich bei den Hochtemperaturschritten auch über das Innere des Wafers ausbreitet.
4. Aus den Experimenten zur Wirkung der verschiedenen Reinigungsverfahren auf die Wafer-Qualität ging hervor, dass die RCA-Reinigung nach wie vor die effektivste Form der Metallreinigung hoch kontaminierter Substrate darstellt; allerdings ist die viel kürzere HNF-Reinigung hierzu eine gute Alternative. Weniger geeignet für derlei Substrate sind hingegen Reinigungsprozesse, welche auf hoch verdünnten Bädern aufbauen.
5. Die Ergebnisse legten darüber hinaus die Annahme nahe, wonach mit LMJ gefertigte Wafer eine deutlich niedrigere Metallkontamination – vor allem mit Eisen – besitzen als drahtgesägte. Mit ihnen konnten die höchsten, im Rahmen der Experimente zu dieser Arbeit erzielten Lebensdauern erreicht werden.
6. Bei der mechanischen Stabilität der Wafer scheint eine vom Wafering-Prozess verbleibende Kristallschädigung auf der Wafer-Oberfläche eine größere Rolle zu spielen als die Texturqualität. Aus diesem Grund konnten bei gleicher Badtemperatur und gleicher Prozesszeit bei den mit p-Toluolsulfonsäure als Texturmittel prozessierten Wafern wegen des höheren Ätzabtrages viel höhere mechanische Stabilitäten erzielt werden, als bei jenen Substraten, welche mit dem Standard-Texturmittel 2-Propanol prozessiert wurden, obwohl beide Substrate ähnliche Texturqualitäten aufwiesen.

5. Ausblick auf weitere geplante Forschungsaktivitäten zu den thematischen Schwerpunkten dieser Arbeit

Zum Themenschwerpunkt „**Wafering mit Hilfe laser-chemischer Verfahren**“ stehen folgende Aktivitäten demnächst im Fokus weiterer Forschungsvorhaben:

1. Geplant sind weitere umfassende Tests mit neuen Lasersystemen kürzerer Wellenlänge als 1064 nm (z. B.: 532 nm), höherer Ausgangsleistung und längerer Pulsdauer sowohl mit wässrigen wie mit wasserfreien Systemen. Im Zentrum der Untersuchungen wird dabei die Frage stehen, ob nicht möglicherweise doch auf ein aggressives Ätzmittel im Flüssigkeitsstrahl verzichtet werden kann.
2. Parallel dazu sollen weitere Experimente durchgeführt werden, bei denen konzentrierte Chlorlösungen als Strahlmedien dienen, weil sie in den Experimenten den stärksten positiven Effekt auf die Abtrageeffizienz zeigten. Um dies zu ermöglichen, ist ein Umrüsten des Systems erforderlich, bei dem sämtliche zum Strahlmedium Kontakt haltende Komponenten aus Stahl durch solche aus Titan oder Speziallegierungen ausgetauscht werden.
3. Ebenfalls geplant ist eine Analyse der Abluft und des Abflusses der Reaktionskammer mit dem Ziel, ein umfassendes Bild zur Produktpalette des Systems zu erhalten um so Rückschlüsse auf den tatsächlichen Abtragsmechanismus ziehen zu können. Die Analyse der Abluft soll dabei mittels GC-MS erfolgen, jene der flüssigen Komponenten mittels IR-/RAMAN-Spektroskopie oder NMR.
4. Für die ebenfalls beabsichtigte Analyse des Reaktionsspots sind bereits einige Vorkehrungen getroffen worden: Die Reaktionskammer verfügt über einen zylinderförmigen Einschub, welcher die Ausrichtung der Optik einer hochauflösenden Hochgeschwindigkeits-CCD-Kamera auf die Substratoberfläche während des Schneidprozesses ermöglicht. Die Kamera ist bereits erfolgreich getestet worden. Sie verfügt über einen Spektrographen, welcher Wellenlängen zwischen 400 und 800 nm detektieren kann. Er soll Aussagen zur Temperaturverteilung im Reaktionsspot und möglicherweise auch zur Beschaffenheit der Primärprodukte ermöglichen.

Zum Themenschwerpunkt „**Textur und Reinigung von Solarzellen-Wafern vor der Emitterdiffusion**“ sind in naher Zukunft folgende Forschungsaktivitäten innerhalb unserer Arbeitsgruppe geplant:

1. Die im Becherglas und kleinen Ätzbecken durchgeführten Experimente zur Wafer-Textur bedürfen noch einer praktischen Überprüfung im industriellen Maßstab. Dabei muss beispielsweise die Prozessstabilität über eine große Anzahl prozessierter Wafer hinweg überprüft werden. Ebenfalls von besonderem Interesse sind dabei die maximal möglichen Standzeiten der Ätzbecken, welche einen bedeutenden Kostenfaktor darstellen.
2. Einen zweiten geplanten Forschungsschwerpunkt innerhalb des Themas „Wafer-Textur“ stellt die Ermittlung des basischen Texturmechanismus dar. Hierbei soll die Gültigkeit der

innerhalb dieser Arbeit formulierten Thesen zum mechanistischen Ablauf überprüft, gegebenenfalls ergänzt oder korrigiert werden. Ziel soll es dabei sein, ein Modell zu entwickeln, anhand dessen Vorhersagen zur Texturqualität auf der Basis gewählter Prozessparameter möglich werden.

3. Im Kontext des Themas „Wafer-Reinigung“ ist die Entwicklung eines Analysensystems geplant, das es ermöglicht, Oberflächenkontaminationen auf texturierten Oberflächen mit hinreichender Genauigkeit zu detektieren. Dies ist mit bisherigen Verfahren aus der Chip-Technologie, z.B. mit VPD-TXRF, aufgrund der stark wechselnden Topographie und Hydrophilie der Substratoberfläche nicht möglich.
4. Ein weiterer Schwerpunkt könnte in der Weiterentwicklung von Ätzbädern liegen, die sowohl über Texturmittel als auch Komponenten mit Reinigungswirkung verfügen, etwa Komplexbildnern, welche bereits während des Texturprozesses die Abscheidung von Kontaminationen auf der Substratoberfläche vermeiden und dadurch eine Straffung der nasschemischen Sequenz zwischen Wafering und Emitterdiffusion ermöglichen.

6. Anhang

6.1 Grundbegriffe zur Beschreibung der Halbleitereigenschaften des Siliziums

In diesem Abschnitt sollen einige grundlegende Begriffe rund um das Thema „Silizium als Halbleiter für die Solartechnologie“ anschaulich dargestellt werden. Angestrebt wird hierbei nicht eine erschöpfende Beschreibung der Silizium-Solarzelle, sondern lediglich eine Einführung in einige Aspekte, die als wichtig für das weitere Verständnis und die Motivation der in dieser Arbeit abgehandelten Themen erachtet werden. Der Einfachheit und Anschaulichkeit halber beschränkt sich diese Einführung so weit wie möglich auf eine korpuskulare Betrachtung der Ladungsträger, die nur dann zu Gunsten quantenmechanischer Erklärungsansätze aufgegeben wird, wenn das Teilchenmodell nicht mehr ausreicht.

Die grundlegende Voraussetzung für die Gewinnung elektrischer Energie aus Sonnenenergie ist der **Photoeffekt**, der bereits 1839 vom Franzosen **Edmond Alexandre Becquerel** entdeckt wurde. In seiner allgemeinen Form steht der Begriff für die Veränderung der Materie bei Einwirken von **Licht**; im engeren Sinne wird damit die Erzeugung frei beweglicher Ladungsträger in einem Stoff durch Absorption von Photonen in Verbindung gebracht, vorzugsweise mit einer Energie im VIS-, IR- oder UV-Bereich. Bei Halbleitern sind diese frei beweglichen Ladungsträger Elektronen und so genannte „Löcher“. Ihre Generation erfolgt in Prozessen, welche im Inneren des Halbleiters ablaufen, weshalb man hier auch von einem **inneren Photoeffekt** spricht.

Ein besseres Verständnis dieses Vorgangs wird bei einer näheren Betrachtung des kristallinen Aufbaus des Halbleiters sowie der sich daraus ergebenden Konsequenzen für die elektronische Struktur des Körpers ersichtlich.

Im reinen Zustand besteht der Si-Kristall aus vierfach koordinierten *Si*-Atomen, von denen jedes einzelne Atom in einer tetraedrischen Bindungssphäre von seinen nächsten Nachbarn im Kristall umgeben ist (vgl.: **Abb. 6.1-1**).

Silizium ist das 14. Element des Periodensystems und besitzt somit 14 Protonen im Kern, den eine Elektronenhülle umgibt, die als Ladungsausgleich nach außen Elektronen in der gleichen Anzahl enthält. Vier Elektronen befinden sich auf der äußersten Schale, der **Valenzschale**. Sie bilden **Elektronenpaarbindungen** mit Nachbaratomen.

Im isolierten *Si*-Atom besetzen die Elektronen diskrete Energiezustände, denen definierte Aufenthaltsräume (**Orbitale**) um den Kern herum zugeordnet werden können, in denen sich das Elektron bei gegebener Energie mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit aufhält. Im **Bohrschen Atommodell** besitzen diese Orbitale die Struktur einfacher Kreisbahnen um den Kern des Atoms herum, welche jeweils von einer begrenzten Anzahl an Elektronen besetzt werden können, wobei die Valenzelektronen die äußerste, dem Kern am weitesten entfernte Schale besetzen und wesentlich die chemischen Eigenschaften des Elementes bestimmen. Im **wellenmechanischen Atommodell** nach **Erwin Schrödinger** sind die Elektronenbahnen um den Kern hingegen dreidimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräume, welche sich in ihrer Struktur mit der so genannten **Schrödinger-Gleichung** beschreiben lassen.

Nach der **Quantentheorie** tritt Energie nicht als Kontinuum in der Natur auf, d. h. sie kann nur in Paketen, so genannten **Quanten**, übermittelt werden. Für die Elektronen bedeutet dies, dass

auch sie nicht jedes beliebige Energieniveau im Kraftfeld des Atomkerns annehmen können; es gibt Zustände auf der Energieskala, die für sie „verboten“ sind.

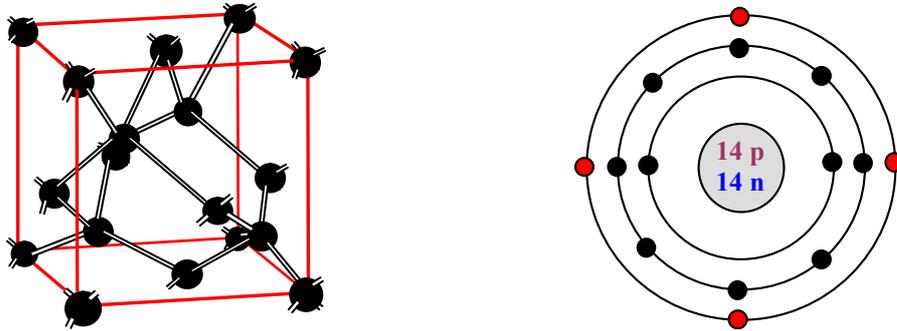


Abb. 6.1-1: Kristall- und Atom-Struktur des Siliziums: Links: Dreidimensionale schematische Darstellung eines Ausschnittes des Silizium-Kristalls. Rechts: Schematische Darstellung eines Silizium-Atoms nach dem Bohr-Sommerfeld-Modell. Kern und Elektronenhülle sind nicht maßstabsgetreu dargestellt. Elektronen-Konfiguration des Siliziums nach der Quantentheorie: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ Die rot markierten Unterschalen gehören zur Valenzschale des Silizium-Atoms.

Die Quantentheorie besagt auch, dass beim Zusammenfügen zweier Atome zu einem Atompaar, die ursprünglich entarteten Energiezustände der Bindungselektronen aufgehoben werden und aus jedem an der Bindung beteiligten Atomorbital ein neues Niveau entsprechend einem **Molekül-Orbital** entsteht, von denen eines eine niedrigere und eines eine höhere Energie verglichen mit dem ursprünglichen Zustand aufweist. Im Fall niedrigerer Energie spricht man vom **bindenden**, im zweiten Fall von einem **antibindenden Zustand**.

Jedes Elektron, das sich in einem bindenden Zustand aufhält, stellt einen Energiegewinn für das entstehende Molekül dar, der sich in einer Stabilisierung der Bindung äußert, während jedes antibindende Elektron die Bindung potenziell destabilisiert.

Im Kristall überlappen die bindenden Orbitale der einzelnen Silizium-Atome ebenso wie die antibindenden jeweils untereinander. Mit jedem neu hinzugekommenen Atom im Kristallverband steigt die Anzahl der möglichen Energiezustände, welche die Elektronen annehmen können. Anschaulich betrachtet, hat dies für die daran beteiligten Elektronen folgende Konsequenzen:

1. Sie sind in einem kristallinen Atomverband nicht mehr eindeutig einem einzigen Atom zuzuordnen, sondern über größere Bereiche des Kristalls „verschmiert“.
2. Durch die extrem hohe Anzahl sehr nahe beieinander liegender Energiezustände erscheint nach außen hin in bestimmten Bereichen auf der Energieskala ein Energiekontinuum, ein so genanntes **Energieband** vorzuliegen. Jedes Energieband enthält ca. 10^{23} Zustände für Elektronen pro Mol des Festkörpers.

Die Verteilung der Elektronen, bei denen es sich um **Fermionen** handelt, auf die Energiezustände innerhalb eines Energiebandes eines Kristalls erfolgt gemäß der **Fermi-Dirac-Statistik** (vgl.: **Abb. 6.1-2**):

GL 6.1-1:
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}}$$

Jedes neu hinzukommende Elektron besetzt im Grundzustand das Niveau mit der tiefsten möglichen Energie. Für Fermionen gilt dabei das **PAULI-Prinzip**, wonach sich jedes Fermion von allen weiteren, im Kristallverband vorhandenen Fermionen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden muss. Jedes Energieniveau in einem Band kann daher nur maximal von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Dies führt dazu, dass selbst am absoluten Nullpunkt bei $T = 0 \text{ K}$ Elektronen in höheren angeregten Zuständen sitzen müssen.

Das höchste Energieniveau, das am absoluten Nullpunkt noch von Elektronen eines Stoffes besetzt wird, heißt **Fermi-Niveau** E_F .

Die **Fermi-Verteilung** ist eine reine Wahrscheinlichkeitsverteilung für erlaubte Energiezustände, welche von Fermionen in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur besetzt werden können. Sie berücksichtigt nicht die tatsächliche Existenz der von ihr definierten Energiezustände, die sich durch die Wechselwirkung der Atomorbitale im Kristallverband und der daraus folgenden Konsequenzen für das energetische Potenzial im Einzelfall ergeben. Aus diesem Grund können in der Realität auch Fälle auftreten, bei denen am Fermi-Niveau keine Elektronen anzutreffen sind, weil dieses Energieniveau für Elektronen im gegebenen Fall verboten ist, wie etwa bei reinem Silizium im Grundzustand, wo das Fermi-Niveau exakt in der Mitte der verbotenen Zone anzutreffen ist. Bei der **verbotenen Zone**, noch **Bandlücke** (engl.: band gap) genannt, handelt es sich um einen Bereich auf der Energieskala, in dem Energiezustände liegen, die gemäß der Quantentheorie für Elektronen nicht erlaubt sind. [Had90]

Wegen der endlichen Anzahl an Energiezuständen in einem Energieband sind die Bänder jeweils auch nur für eine endliche Anzahl an Elektronen aufnahmefähig. Jeder Festkörper verfügt daher über volle und leere, manchmal aber auch nur teilweise besetzte Energiebänder, die je nach der Art der Atome, aus denen der Kristall besteht, energetisch unterschiedlich zueinander angeordnet sein können.

Das höchste vollständig besetzte Energieband im Grundzustand wird dabei als **Valenzband** bezeichnet; das nächst höhere, leere oder nur teilweise besetzte Band als **Leitungsband**. Bei **Halbleitern** und **Isolatoren** sind Valenz- und Leitungsband durch eine **Bandlücke** voneinander getrennt (vgl.: **Abb. 6.1-3**).

Am absoluten Nullpunkt ist das Valenzband des Siliziums vollständig besetzt, das Leitungsband hingegen ist leer. In diesem Zustand ist der Siliziumkristall ein **Isolator**. Damit unterscheidet sich Silizium von den Leitern, etwa den Metallen, wo Valenz- und Leitungsband überlappen oder das Leitungsband schon unter Standardbedingungen mit freien Elektronen besetzt ist. Für den Erhalt der elektrischen Leitfähigkeit sind teilweise besetzte Energiebänder erforderlich, die beim Silizium erst durch die Anhebung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband erzeugt werden.

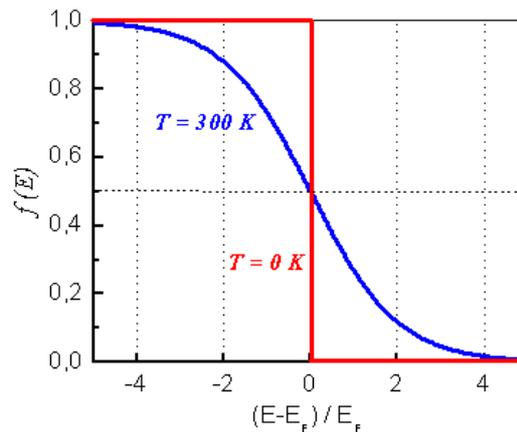


Abb. 6.1-2: Fermi-Dirac-Verteilung bei $T = 0 \text{ K}$ und bei $T = 300 \text{ K}$. Der Nullpunkt auf der Abszisse stellt das so genannte **Fermi-Niveau** dar. Bei 0 K ist das Fermi-Niveau das höchste Energie-Niveau an dem noch Elektronen anzutreffen sind.

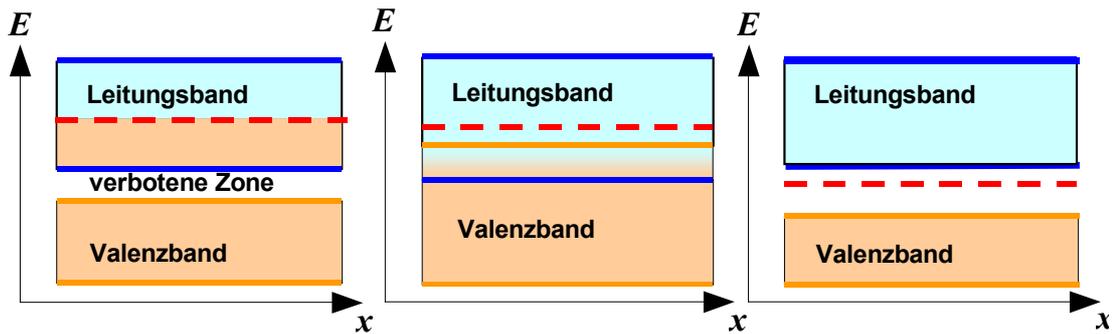


Abb. 6.1-3: Bändermodell bei einem Halbleiter (links), einem Metall (mittig) und einem Isolator (rechts) im Vergleich. Die gestrichelte rote Linie markiert jeweils das Fermi-Niveau.

Der Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband E_g ist mit **1,12 eV** beim Silizium gering genug, um durch thermische oder photochemische Anregung einen Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband zu ermöglichen. Dies ist bei echten Isolatoren nicht der Fall.

Anschaulich lässt sich dieser Zustand folgendermaßen beschreiben: Durch Absorption eines Photons mit entsprechender Energie $E = h\nu$ kann es zum Bindungsbruch zwischen zwei benachbarten Silizium-Atomen im Kristall kommen, wobei eines der Bindungselektronen seine Lokalisierung zwischen den beiden Atomkernen aufgibt und im Kristall frei beweglich wird.

Der **direkte** („senkrechte“) **Übergang** aus dem Valenz- in das Leitungsband (vgl.: **Abb. 6.1-4**) eines auf diese Weise freigesetzten Elektrons ist jedoch beim Silizium aufgrund des besonderen Verlaufs der Potenzialkurve der beiden beteiligten Energiebänder im Vektor-Raum (k -Raum) nicht möglich. An dieser Stelle versagt bei der Deutung der elektrischen Vorgänge eine rein korpuskulare Betrachtung der Ladungsträger.

Wie jedes beliebige Universalteilchen so kann auch das Elektron als eine Welle aufgefasst werden. Sein Verhalten im Halbleiterkristall gehorcht einer so genannten **Bloch-Welle**, einer Materiewelle, die sich über den gesamten Kristall erstreckt. Wie jede Welle so wird auch die Materiewelle des Elektrons durch ihre Amplitude U_n in Abhängigkeit von der Ortskoordinate n sowie ihrem Wellenvektor \vec{k} vollständig beschrieben. Das Potenzial des Elektrons folgt einem periodischen Verlauf, der sich mit Hilfe der **Bloch-Funktion** $\Psi_{k(x)}$, einer speziellen Lösung der **stationären** (zeitunabhängigen) **Schrödinger-Gleichung** für Festkörperkristalle beschreiben lässt:

$$\text{GL 6.1-2:} \quad \Psi_{k(x)} = e^{ik \cdot x} U_n(k, x),$$

wobei $U_n(k, x)$ periodisch in x (der linearen Ortskoordinate) bezüglich des direkten Kristallgitters ist [Kit06]. Durch Einsetzen des Potenzials des Kristalls in diese spezielle Form der Schrödinger-Gleichung lassen sich die energetischen Zustände des Elektrons im Kristall ermitteln. Aus Gründen der Vereinfachung und der periodischen Wiederkehr immer gleicher Zustände wählt man statt einer orts aufgelösten Beschreibung des Potenzials eine impuls aufgelöste Darstellung. Durch Fourier-Transformation lässt sich die orts aufgelöste Wellenfunktion des Elektrons in eine **Impulsraumwellenfunktion** überführen, die dann folgende Form besitzt:

$$\text{GL 6.1-3: } \phi(p_{\text{krist}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{\frac{ip_{\text{krist}}x}{\hbar}} dx$$

Eine Auftragung des Potentials gegen den Kristall-Impuls P (Abszisse in den Koordinatensystemen in Abb. 6.1-4) ergibt für Silizium ein Potenzial-Minimum im Leitungsband, das im k -Raum versetzt zum Potenzialmaximum im Valenzband liegt. Der Übergang vom Valenz- ins Leitungsband setzt beim Silizium daher eine gleichzeitige **Impulsänderung** des Elektrons voraus, die dadurch gewährleistet ist, dass das Elektron zusätzlich zum Photon auch noch einen **Gitterschwingungsquant**, ein so genanntes **Phonon** absorbiert, welches die erforderliche Impulsänderung hervorruft. Dieses Phänomen ist kein für das Silizium spezifischer Vorgang, sondern tritt auch bei anderen Halbleitern auf, die man allesamt als **indirekte Halbleiter** bezeichnet (vgl.: Abb. 6.1-4).

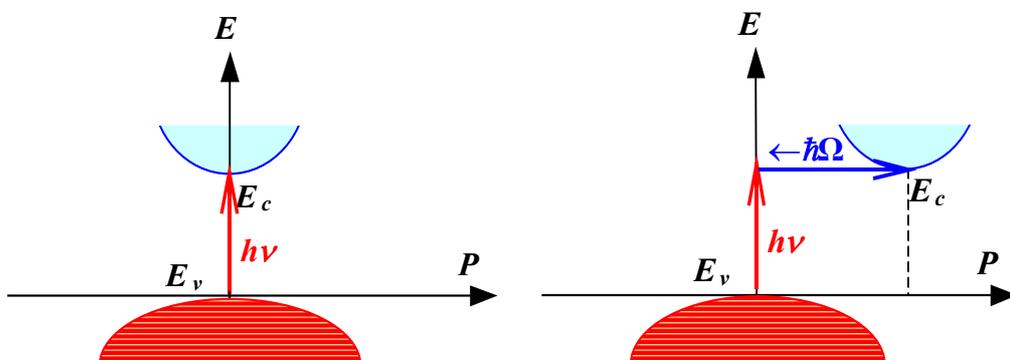


Abb. 6.1-4: Bandübergänge in einem direkten (links) und einem indirekten (rechts) Halbleiter. Im ersten Fall ist zur Anregung eines Elektrons in das Leitungsband lediglich die Absorption eines passenden Photons ($h\nu$) erforderlich. Der Übergang erfolgt unter Beibehaltung des ursprünglichen Impulses des Elektrons. Beim indirekten Übergang ist hingegen aufgrund der Versetzung des Leitungsbandminimums relativ zum Valenzbandmaximum eine Änderung des Impulses erforderlich, welche durch Absorption eines Phonons ($\hbar\Omega$) erfolgt.

Jedes freigesetzte Elektron hinterlässt an seiner ursprünglichen Stelle im Kristall eine **Elektronenlücke**, die noch **Defektelektron** oder schlicht „Loch“ genannt wird. Es besitzt eine positive Ladung und weist ähnlich wie das Elektron selbst eine hohe Mobilität im Siliziumkristall auf, wodurch es zur **intrinsischen Leitfähigkeit** des Siliziums, der Leitung elektrischen Stroms in einem reinen Halbleiterkristall beiträgt. Auch die Defektelektronen sind – wie echte Elektronen – Fermionen, d.h., sie folgen ebenfalls der Fermi-Dirac-Statistik. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen im Silizium-Kristall gleich viele Elektronen wie Löcher vor. Dieser Zustand ändert sich sobald das Silizium durch Fremdstoffe verunreinigt wird.

Durch **Dotierung**, einer gezielten Verunreinigung des Kristalls mit bestimmten Fremdatomen, kann die Leitfähigkeit sehr stark gesteigert werden. Dieser Verfahrensschritt wird vorzugsweise mit Elementen der III. oder der V. Hauptgruppe des Periodensystems durchgeführt, wobei in aller Regel im ersten Fall Bor, im zweiten Phosphor als Dotierelemente verwendet werden (vgl.: Abb. 6.1-5).

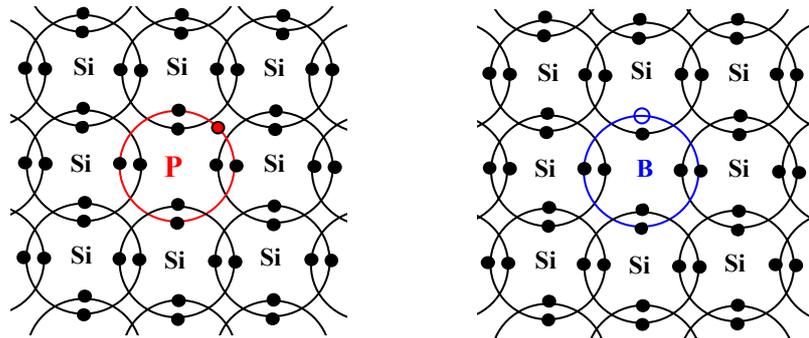


Abb. 6.1-5: Zweidimensionale, schematische Darstellung eines *n*-dotierten (links) und eines *p*-dotierten (rechts) Bereichs in einem Silizium-Kristall. Das rot markierte Elektron im linken Schaubild symbolisiert das 5. Valenzelektron am Phosphor, das als freies Elektron in das Leitungsband angeregt werden kann. Der blau angedeutete Punkt im rechten Schaubild symbolisiert ein Defektelektron (Loch). [Sche06].

Der Einbau eines Bor-Atoms führt beispielsweise zu einer Erhöhung der Löcher-Konzentration, weil jedes eingebaute Bor-Atom im Silizium-Kristall nur drei Valenzelektronen besitzt und folglich nur zu drei seiner nächsten Nachbarn kovalente Bindungen ausbildet, während an einem benachbarten Silizium-Atom ein ungepaartes Elektron vorliegt. Ein auf diese Weise dotierter Halbleiterkristall wird als ***p*-Halbleiter** bezeichnet. In einer **Standard-*p*-Typ-Solarzelle** wird die **Basis** der Zelle aus einem *p*-Halbleiter gebildet.

Der Einbau eines Phosphor-Atoms an Stelle eines Silizium-Atoms führt hingegen zu einer Erhöhung der Konzentration freier Elektronen im Kristall, weil jedes Phosphor-Atom über fünf Valenzelektronen verfügt, von denen nur vier für die Bildung kovalenter Bindungen zu Nachbaratomen im Silizium-Kristall benötigt werden. Das fünfte Elektron ist nur schwach an den Atom-Rumpf des Phosphors gebunden und kann sehr leicht durch photochemische oder thermische Anregung ins Leitungsband angehoben werden. Halbleiterkristalle mit einem Überschuss an freien Elektronen werden als ***n*-Halbleiter** bezeichnet. Der **Emitter** einer Standard-*p*-Typ-Solarzelle wird aus einem *n*-Halbleiter gebildet.

Liegen in ein und demselben Kristall zwei Bereiche mit einer unterschiedlichen Dotierung vor, so diffundiert ein Teil der freien Elektronen des *n*-Halbleiters in den *p*-Bereich und gleichzeitig ein Teil der Löcher des *p*-Halbleiters in den *n*-Bereich. Dieser Vorgang führt binnen kurzer Zeit zum Aufbau eines elektrischen Potentials V_{bi} , das sich wie folgt beschreiben lässt:

$$\text{GL 6.1-4:} \quad V_{bi} = \Psi_n - \Psi_p = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2}$$

Mit: $\Psi_{n/p}$ = elektrisches Potenzial des *n* - bzw. des *p*-Halbleiters, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur, q = Elementarladung, $N_{A/D}$ = Konzentration der Akzeptoren und der Donatoren, n_i^2 = intrinsische Ladungsträger-Konzentration.

Das sich aufbauende Potenzial, die so genannte **Sperrspannung**, ist der weiteren Wanderung an Ladungsträgern entgegengerichtet und bringt diese schließlich zum Stoppen. Zwischen beiden Bereichen mit unterschiedlicher Dotierung, am ***p/n*-Übergang**, entsteht eine so

genannte **Raumladungszone**, noch **Verarmungszone** genannt, ein Bereich, aus dem die Überschussladungsträger abgewandert sind (vgl.: **Abb. 6.1-6**).

Legt man an einen Halbleiterkristall mit p/n -Übergang eine äußere Spannung an, und zwar so, das der p -Halbleiter mit dem negativen Pol der Spannungsquelle und der n -Halbleiter mit dem positiven Pol verschaltet ist, so wird durch die „Absaugung“ freier Ladungsträger in den beiden Halbleiterzonen die Ladungsträgerdichte in der Verarmungszone weiter reduziert und der p/n -Übergang wird nicht leitend. Bei einer umgekehrten Verschaltung des Bauelements wird der Übertritt von Löchern in die n -Typ-Zone und von Elektronen in die p -Typ-Zone verstärkt und der Kristall wird leitend. Dieses besondere elektrische Verhalten eines p/n -Übergangs bildet das Fundament der gesamten Mikroelektronik. Ein elektronisches Bauteil, das über genau einen p/n -Übergang verfügt, wird als **Diode** bezeichnet.

In der Solartechnologie liefert das sich aufbauende Potenzial am p/n -Übergang die **Zellspannung**, welche an den Polen der Solarzelle abgegriffen werden kann.

Im beleuchteten Zustand werden in einer Solarzelle im gesamten Siliziumkristall durch Absorption von Lichtquanten und dadurch verursachter Generation von Elektron-Loch-Paaren unentwegt Ladungsträger produziert.

Beide Ladungsträgertypen, Elektronen und Löcher, diffundieren unabhängig voneinander quer durch den Siliziumkristall, wobei ihre Diffusionsbewegung zunächst keiner besonderen Vorzugsrichtung folgt.

Gelangt nun ein Elektron aus der Basis in die Nähe des p/n -Übergangs, so wird es aufgrund des Konzentrationsgradienten an Ladungsträgern, der dort herrscht, aus dem Emitter sehr schnell in die Basis geleitet. Ähnliches geschieht mit den Löchern in der Basis, jedoch in umgekehrter Richtung; sie werden in der Nähe des p/n -Übergangs durch das dort herrschende Potenzial in den Emitter getrieben.

Die Besetzung der Energieniveaus für Elektronen und Löcher folgt zwar in beiden Fällen der Fermi-Dirac-Statistik, jedoch besitzt jeder Typ ein eigenes Fermi-Niveau, das sich vom Fermi-Niveau des Siliziums im unbelichteten (Grund-)Zustand unterscheidet und als **Quasi-Fermi-Niveau** für Elektronen oder Löcher bezeichnet wird.

Trotz unterschiedlicher statistischer Beschreibung sind Elektronen und Löcher in einem Halbleiterkristall nicht vollkommen unabhängig voneinander zu betrachten. Ihre beiden Konzentrationen hängen über die so genannte **intrinsische Ladungsträgerdichte** n_i zusammen. Sie ist eine stoffspezifische Größe und beträgt bei **reinem Silizium** bei 20°C ca. 10^{10} Ladungsträger pro Kubikzentimeter. Liegt ein Ladungsträgertyp, z. B. freie Elektronen, in sehr hoher Konzentration im Kristall vor, so bedeutet dies für die Löcher, dass sie nur in einer entsprechend geringen Konzentration existieren können, damit die intrinsische Ladungsträger-(gesamt)konzentration nicht überschritten wird. Erfolgt dies trotzdem, z. B. kurzzeitig in einem Nichtgleichgewichtszustand, so kommt es zur **Rekombination** zwischen Elektronen und Löchern. Jene Ladungsträgersorte, welche in einem bestimmten Bereich des Halbleiters in der Mehrzahl vorliegt, wird als **Majoritätsladungsträger** bezeichnet, jene die in der Minderheit vorliegt – entsprechend als **Minoritätsladungsträger**. Freie Elektronen sind in der p -dotierten

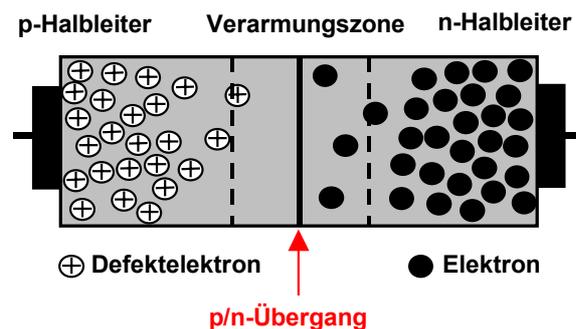


Abb. 6.1-6: Schematische Darstellung einer Diode (Halbleiter mit zwei Zonen unterschiedlicher Dotierung) in Anlehnung an [Lüs06].

Basis Minoritätsladungsträger und besitzen folglich darin eine geringere Lebensdauer als Löcher, während Selbiges für Löcher im Emitter gilt.

Am Aufbau der Raumladungszone mit innerem elektrischem Feld sind im Wesentlichen die Majoritätsladungsträger beteiligt, während der Photostrom am p/n -Übergang vorrangig durch die Minoritätsladungsträger des Halbleiters bewerkstelligt wird.

Wird zwischen Vorderseiten- und Rückseitenkontakt der Solarzelle ein Verbraucher geschaltet, so fließen Elektronen aus dem Emitter der Zelle über den Verbraucher zur Zellenrückseite, wo sie von ankommenden Löchern neutralisiert werden. Der Ladungsausgleich erfolgt kontinuierlich durch die ständig neu im Emitter ankommenden oder dort vor Ort generierten Elektronen einerseits, bzw. durch in der Basis selbst generierte oder dort gesammelte Löcher andererseits.

Damit ein konstant hoher Stromfluss gewährleistet ist, müssen sehr viele Ladungsträger die beiden Pole der Solarzelle erreichen; ihre Diffusionslänge – jene Strecke, welche sie im Kristall zurücklegen, bevor sie rekombinieren – muss entsprechend lang sein. Je länger die Ladungsträger im Halbleiterkristall existieren können, desto günstiger sind demnach die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle. Als Maß hierfür dient in der Solartechnologie die so genannte **Ladungsträgerlebensdauer** τ . Sie ist eine zeitliche Konstante, welche den Abfall der Ladungsträgerkonzentration in der Zelle mit der Zeit beschreibt. Nach Entfernung der Lichtquelle, d.h., nach plötzlicher Unterbrechung der Bestrahlung der Solarzelle, folgt sie einem exponentiell abfallenden Verlauf.

Die **Gesamtlebensdauer der Ladungsträger** in einer Zelle ergibt sich aus den Einflüssen verschiedener Rekombinationsprozesse, welche in der Zelle unabhängig voneinander ablaufen. Es gilt folgende Beziehung:

GL 6.1-5:
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} + \frac{1}{\tau_{OF}},$$

wobei τ_{rad} , τ_{Auger} , τ_{SRH} und τ_{OF} die einzelnen Beiträge der verschiedenen Rekombinationsmechanismen zur Gesamtlebensdauer τ darstellen. Sie werden in Kapitel 1 dieser Arbeit näher erläutert.

6.2 Wichtige Größen zur Beschreibung des laser-chemischen Abtrags von Silizium

Berechnung der Photoelektronendichte in Silizium bei Bestrahlung mit einem Laser

Die Abtragsrate eines Laserstrahls ist proportional zur bereitgestellten Photoelektronendichte N_e im Silizium, die nach [Mog88] anhand folgender Ratengleichung beschrieben werden kann:

$$\text{GL 6.2-1:} \quad \frac{\partial N_e(r, z)}{\partial t} = \alpha(\lambda) \cdot I(r, z) \cdot \frac{\lambda}{hc} - G \cdot N_e^3 + D_e \cdot \Delta N_e(r, z) = 0$$

Mit: r = Radius des Laserspots, z = Abstand der Laserquelle von der Substrat-Oberfläche, I = Laserintensität $\alpha(\lambda)$ ist der Absorptionskoeffizient [Jel82] des Siliziums bei der Wellenlänge λ . Der zweite Term in der obigen Gleichung berücksichtigt die Rekombination der Elektronen durch Auger-Prozesse. Aus [Dzi77] kann hierfür näherungsweise ein Wert für $G = 3,8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ angenommen werden.

Der dritte Term beschreibt die Diffusion der Photoelektronen nach dem Fick'schen Gesetz. Hier wurde für die Diffusionskonstante D_e ein Wert von $D_e = 18,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt [Mog88]. Die Gleichung kann numerisch gelöst werden.

Berechnung der in das bestrahlte Silizium eingebrachten Laserlichtintensität

Die Laserintensität I im Bulk-Silizium ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\text{GL 6.2-2:} \quad I(r, z) = \frac{2P}{\pi w_0^2} \cdot [1 - R(\lambda)] \cdot \exp(-2r^2 / w_0^2) \cdot \exp[\alpha(\lambda)z]$$

Angenommen wird dabei eine zylindrische Geometrie des bestrahlten Bereichs, wobei: P die Laserleistung; und $R(\lambda)$ die Reflexion [Jel82] des Siliziums bei der Wellenlänge λ und r den Radius des Laserspots darstellen.

Berechnung der durch das Laserlicht im Silizium induzierten Temperatur

Die Berechnung der vom Laser induzierten, maximalen Temperatur an der Silizium-Oberfläche kann mit Hilfe der eindimensionalen Form der Wärmeleichung [Bäu86]; [Kul87] näherungsweise erfolgen. Diese Vereinfachung ist bei sehr großen Laserspots (50 – 100 μm Durchmesser und mehr) relativ zur Diffusionslänge von Ladungsträgern in Silizium legitim. Für die thermische Diffusion D_t in Silizium gilt in Anlehnung an [Ho74]:

$$\text{GL 6.2-3:} \quad D_t = d / (T - T_d) \text{ mit: } d = 128 \text{ cm}^2 \text{ K} / \text{s} \text{ und } T_d = 159 \text{ K} \text{ als Konstanten.}$$

Die Wärmeleichung für eine eindimensionale Betrachtung lautet dann wie folgt [Bäu86]:

$$\text{GL 6.2-4:} \quad \frac{\kappa(T)}{D_i(T)} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla_z [\kappa(T) \nabla_z T] = Q(z, t),$$

wobei die z-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche verläuft; $\kappa(T)$ ist die thermische Leitfähigkeit und $Q(z, t)$ der Quellterm, der durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\text{GL 6.2-5:} \quad Q(z, t) = E_S + I(t) \cdot [1 - R(T)] \cdot \alpha(T) \cdot \exp\left[-\int_0^z \alpha(T(z')) dz'\right],$$

E_S stellt die Energie dar, welche zum Schmelzen pro Volumeneinheit benötigt wird, $I(t)$ die Laserintensität, $R(t)$ die Reflexion und $\alpha(T)$ den Absorptionskoeffizienten des Siliziums. Weil all diese Parameter stark von der Temperatur abhängen und das Zeitprofil des Laserspots sehr komplex sein kann, ist eine numerische Lösung der Gleichung sinnvoll [Mar76].

Berechnung der Reflexion des Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$

Während kristallines Silizium unter Standardbedingungen eine Reflexion von ca. 30 % aufweist, verhält sich flüssiges Silizium bezüglich seines Reflexionsverhaltens wie eine Metallschmelze. Die Verluste bedingt durch Reflexion der Strahlung liegen hier bei ca. 70 % [Lam81]. Lampert et al 1981 haben zu ihrer Berechnung eine empirische Gleichung aufgestellt, in der die Reflexion als eine Funktion der Temperatur dargestellt wird. Sie lautet wie folgt:

$$\text{GL 6.2-6:} \quad R[\%] = 30,37 + 1 \cdot 10^{-2} T - 1,3 \cdot 10^{-5} T^2 - 9,19 \cdot 10^{-10} T^3 - 5,65 \cdot 10^{-12} T^4$$

T stellt dabei die Temperatur des Substrats in der Einheit $[^\circ\text{C}]$ dar.

Mit steigender Temperatur erhöht sich jedoch gleichzeitig auch die Absorption des eingestrahnten Lichts, das beim Auftreffen auf die Substratoberfläche nicht sofort reflektiert wird. So besitzt $\alpha(T)$ bei 250°C einen Wert von ca. $4 \times 10^0 \text{ cm}^{-1}$; bei 1000°C hingegen ca. $0,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Ein vollständiges Modell zur Simulation des laser-induzierten Ablaufs des Ätzprozesses von Chlor auf Siliziumsubstraten, welcher diese Phänomene berücksichtigt, findet man beispielsweise bei [Syt92].

6.3 Instrumentell-analytische Methoden zur Bestimmung des Abtragsverhaltens des LMJ/ LCP-Systems

Wichtigstes Analyseinstrument bei der Untersuchung der Schnittgräben innerhalb dieser Arbeit war die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Sie diente vor allem dazu, Grabenform und Grabentiefe bei gegebener Parameterkombination näher zu ermitteln. Zum Nachweis von Fremdatomen in den Schnittgräben, aus der Reaktion des Lösemittels mit dem geschmolzenen Siliziumsubstrat entstammend, wurde darüber hinaus die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) verwendet, die aufgrund ihres ähnlichen technischen Aufbaus in Kombination mit dem REM-System eingesetzt werden konnte. Beide Verfahren werden im Folgenden etwas näher vorgestellt.

Die optische Analyse von Schnittgräben mittels Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) gehört zur Gruppe der bildgebenden Verfahren für die Analyse der Topographie rauer Oberflächen. In dieser Arbeit wurde sie sowohl zur Untersuchung der Beschaffenheit der Schnittgräben verwendet, welche mit Hilfe des LMJ/ LCP-Verfahrens produziert wurden, als auch zur Analyse texturierter Oberflächen in Kapitel 3.

Ein großer Vorteil der Rasterelektronenmikroskopie im Vergleich zur Lichtmikroskopie ist nicht nur ihre hohe Auflösung, sondern auch die Möglichkeit einer dreidimensionalen Darstellung bestimmter Oberflächenstrukturen, bei denen die Lichtmikroskopie versagt, etwa bei tiefen Schnittgräben oder Ablagerungen von Partikeln auf dem Schnittgrabenboden.

Als Analysensystem diente ein Rasterelektronenmikroskop der Firma *FEI Company*, Typ: Quanta^{Mk2} 400 FP 2013/13. Elektronenquelle ist eine Wolframkathode. Die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 30 kV, die minimale laterale Auflösung $\leq 3 \text{ nm}$.

Das Gerät ist mit drei Detektoren ausgestattet, einem Everhardt-Thornley-Detektor (ETD), einem Rückstreuelektronendetektor (back-scattering-electron-detector, BSED) und einem energiedispersiven Röntgen-Detektor (EDX). Darüber hinaus verfügt die Probenkammer noch über eine CCD-Kamera, welche eine in situ Kontrolle der Probenpositionierung relativ zu den Detektoren ermöglicht.

Theoretische Hintergründe zum Messprinzip des Rasterelektronenmikroskops

Anders als bei der optischen Mikroskopie, erfolgt die Abbildung der untersuchten Oberflächen bei der Rasterelektronenmikroskopie auf indirektem Wege, d.h., Detektiersystem und bildgebendes System sind zwei getrennte technische Einheiten des Gesamtsystems.

Als Detektiermedium nutzt das REM Sekundärsignale der zu untersuchenden Probe, welche durch den Beschuss des Substrats mit einem gebündelten Strahl beschleunigter Elektronen erzeugt werden, wenn dieser Strahl die Oberfläche der Probe zeilenweise abtrastet. Diese Sekundärsignale bestehen aus mehreren verschiedenen Strahlungstypen, welche in **Abb. 6.3-1** schematisch dargestellt sind.

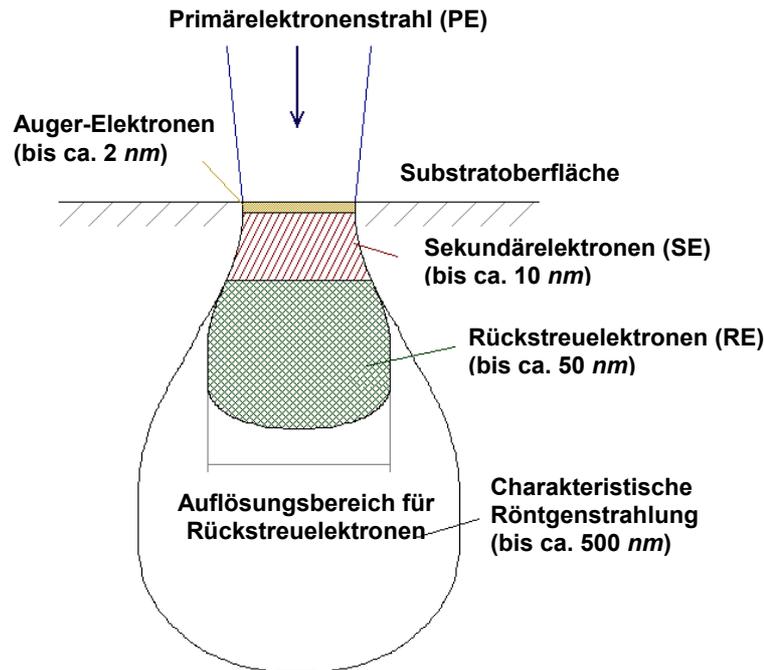


Abb. 6.3-1: Strahlungstypen, welche im Rahmen der Rasterelektronenmikroskopie als Detektierungsmedien genutzt werden, sowie die räumlichen Ausdehnungen der Bereiche, innerhalb derer sie im Substrat auftreten [Gol03].

Für die rein bildgebende Funktion des REM werden so genannten **Rückstreuelektronen (RE)** und **Sekundärelektronen (SE)** genutzt. Eine mit dem REM gekoppelte Elementanalyse (EDX) greift darüber hinaus auf die ebenfalls beim Abrastern der Oberfläche freigesetzten Röntgenstrahlen zurück.

Die verschiedenen Strahlungen werden von einer Reihe von Detektoren erfasst und als Signale an einen Verstärker weitergegeben, der mit der bildgebenden Einheit verknüpft ist.

Rückstreuelektronen und Sekundärelektronen entstehen durch elastische bzw. unelastische Streuung der auf die Probe geschossenen **Primärelektronen (PE)**.

Bei der **elastischen Streuung** werden die Primärelektronen vom elektrischen Feld der Atomkerne nahezu ohne Abgabe von Energie von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Diese Ablenkung erfolgt zum Teil in einem großen Austrittswinkel zum Auftreffstrahl, wodurch diese Elektronen weit entfernt von ihrer Eintrittsstelle (bis zu einigen Mikrometern entfernt) die Probe wieder verlassen. Sie verfügen über einen Energiegehalt $> 30 \text{ kV}$, vergleichbar jenem der Primärelektronen und werden als Rückstreuelektronen bezeichnet. Im Kontrast dazu werden so genannte Sekundärelektronen bei unelastischer Streuung des Primärstrahls gebildet und verfügen über Energien deutlich kleiner 30 kV .

Die **unelastische Streuung** der PE kann durch verschiedene Prozesse hervorgerufen werden:

1. durch Ionisation innerer Schalen der Atome des Substrats. Dabei verlieren Primärstrahl und herausgeschlagenes Elektron zusammen einen Teil ihrer Gesamtenergie, die als Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen die Probe verlässt.
2. durch Ionisation äußerer Schalen. Den herausgeschlagenen Elektronen werden dabei Energien zwischen 0 und 30 kV übertragen. Parallel dazu tritt häufig Lumineszenzstrahlung auf.
3. durch Anregung von Gitterschwingungen (Phononen).

4. durch Abbremsung der Primärelektronen im Coulomb-Feld der Atomkerne, wobei kontinuierliche Röntgenstrahlung, so genannte Bremsstrahlung, abgegeben wird.

Der Austrittswinkel bei der unelastischen Streuung ist verglichen mit jenem bei der elastischen Streuung relativ klein, daher können Oberflächenstrukturen anhand der Detektierung von Sekundärelektronen mit hoher Genauigkeit und Tiefenschärfe abgebildet werden. Die maximale Austrittstiefe beträgt bei Sekundärelektronen gerade einmal 5 nm bei Metallen und ca. 50 nm bei Isolatoren. Die Auflösungsgrenze bei der Abbildung von Strukturen mit Hilfe des REM wird im Wesentlichen von zwei Faktoren beeinflusst:

1. durch den Sondendurchmesser bei der Detektierung der von der Probe abgegebenen Signale und
2. durch die Größe des Wechselwirkungsbereichs der Primärelektronen mit der Probenoberfläche.

Um eine gute Bildschärfe bei einer bestimmten Probe zu erreichen, muss daher stets im Einzelfall die optimale Beschleunigungsspannung ermittelt werden. Hohe Beschleunigungsspannungen verursachen einen kleineren Spot auf der Probe, erhöhen jedoch gleichzeitig das Wechselwirkungsvolumen des Elektronenstrahls mit dem Substrat.

Zwischen der Ausbeute d an Sekundärelektronen und dem Neigungswinkel α der Probe besteht folgende Beziehung:

$$\text{GL 6.3-1: } d(\alpha) = d_0 \cdot \frac{1}{\cos \alpha}$$

In dieser Gleichung stellt d_0 die Ausbeute an Sekundärelektronen für den Fall dar, dass der Primärstrahl senkrecht auf die Probe trifft.

Daraus wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Neigungswinkel vermehrt Sekundärelektronen freigesetzt werden, die dann vom Detektor erfasst werden können. Darin liegt der Grund für den hohen beobachteten Topographiekontrast besonders an Ecken und Kanten, weil dort eine höhere Austrittsoberfläche relativ zu planen Bereichen vorliegt.

Eine wichtige Voraussetzung für die Abbildung einer Substratoberfläche mit Hilfe des REM ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe. Ist sie nicht gewährleistet, so bildet sich an der Substratoberfläche beim Beschuss eine negative Raumladung aus, welche die Abbildung stark behindert oder gar unmöglich macht. Aus diesem Grund müssen nicht leitende Substrate mit einer leitenden Metall- oder Graphitschicht überzogen werden. Dieser Schritt ist beim Silizium nicht erforderlich, da es als Halbleiter bereits über eine ausreichende Leitfähigkeit verfügt.

Kontaminationen der Oberfläche z.B. durch Staubpartikel wirken sich ebenfalls negativ auf die Bildqualität aus. Partikuläre Kontaminationen laden sich in der Regel verstärkt auf, bedingt durch das dabei hervorgerufene intensive RE-Signal. Im Gegenzug wird die Umgebung an der SE-Emission gehindert, wodurch sie auf der Aufnahme dunkel erscheint.

Aufbau und Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops

Abb. 6.3-2 enthält eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops:

1. Elektronen erzeugendes System und 2. elektronenoptisches System

4. Bildgebendes System

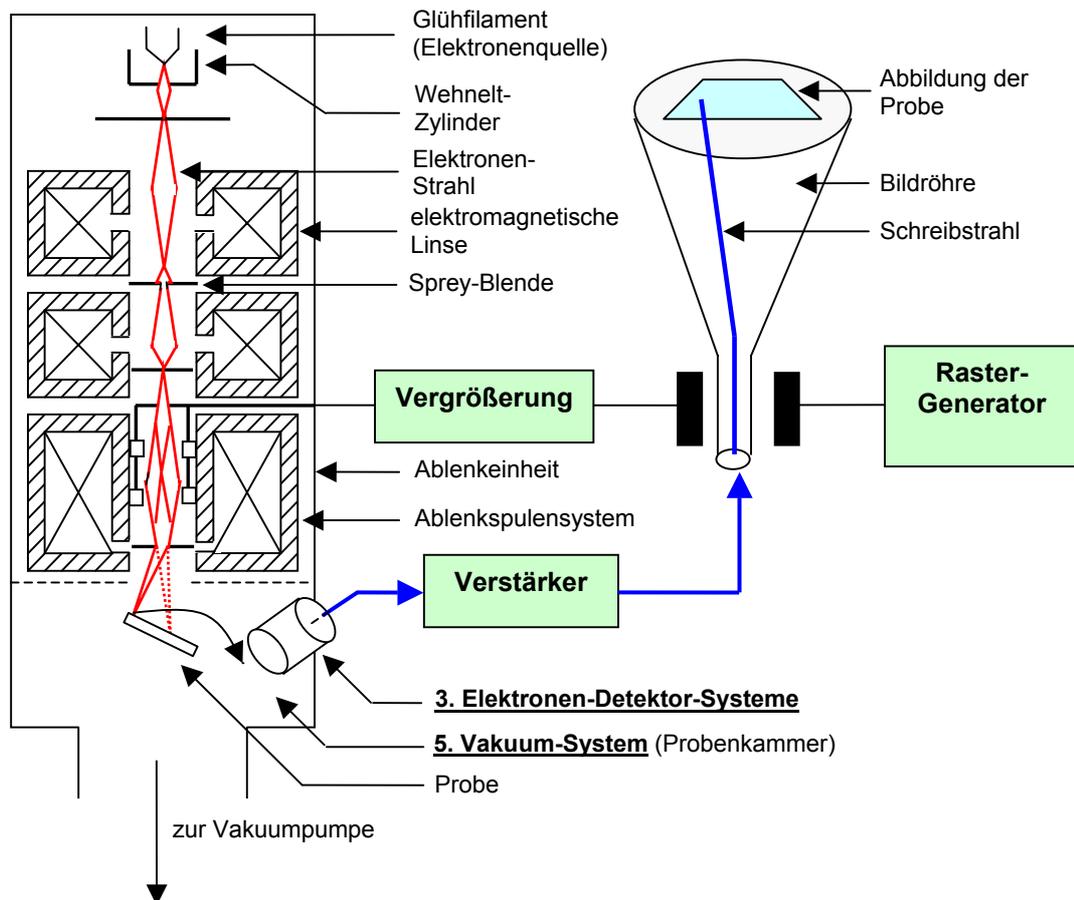


Abb. 6.3-2: Vereinfachte schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops mit Subsystemen [Gol03]

Die Subsysteme des Rasterelektronenmikroskops sind:

1. ein Elektronen erzeugendes System, bestehend aus Kathode, Wehnelt-Zylinder und Anode
2. ein elektronenoptisches System zur Fokussierung des Elektronenstrahls; dazu zählen Aperturblenden und elektromagnetische Linsen
3. unterschiedliche Detektorsysteme zur Registrierung der verschiedenen Strahlungstypen
4. Subsysteme zur Verstärkung, Verarbeitung und optischen Darstellung der Detektorsignale
5. ein Vakuumsystem, bestehend aus einer Vakuumkammer, in der sich die zu analysierende Probe während der Messung befindet sowie Pumpen zur Erzeugung des Vakuums

Das **Elektronenstrahl erzeugende System** besteht aus einer Kathode, bei der es sich um ein dünnes Glühfilament aus Wolfram handelt, das beim Aufheizen auf 2600-2900 K Elektronen emittiert, die dann durch eine variable Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode in der elektronenoptischen Säule beschleunigt werden. Der **Wehnelt-Zylinder**, an dem eine variable negative Spannung anliegt, sorgt für die erste Fokussierung des Elektronenstrahls. Dieser wird in der **elektronenoptischen Säule** durch diverse Kondensoren und Spreyblenden auf einen finalen Durchmesser von ca. 4 nm gebündelt, bevor er mit einem elektromagnetischen Objektiv auf das zu analysierende Substrat gerichtet wird, das sich unterhalb der elektronenoptischen Säule in einer abgeschirmten **Vakuumkammer** befindet.

Ein Ablenkgenerator steuert das **Ablenkspulensystem** und sorgt damit für eine zeilenweise Abrasterung des Substrats durch den PE-Strahl. Parallel dazu wird der Bildschirm mit dem Detektorsignal (**Schreibstrahl**) abgerastert.

Jedem Punkt des Rasters wird dabei ein über eine definierte Zeiteinheit gesammeltes und gemitteltes Detektorsignal zugeteilt.

Anzahl und Energiegehalt der Primärelektronen unterliegen ebenso statistischen Schwankungen wie die Wechselwirkungen des Primärstrahls mit dem Substrat. Diese statistische Variation des Signals wird als **Rauschen** bezeichnet. Das Verhältnis des Signals zum Rauschen charakterisiert die Abbildungsqualität (**Signal-Rausch-Verhältnis**).

Die wichtigsten bei der Rasterelektronenmikroskopie verwendeten Detektoren sind der **Szintillator-Photomultiplier-Detektor (Everhart-Thornley-Detektor)** und der **Rückstreuungselektronendetektor**. Erst genannter Detektor erfasst sowohl Rückstreuungselektronen wie Sekundärelektronen und ist ein kombiniertes System aus Kollektor, Szintillator, Lichtleiter und Photomultiplier. Er ist in der Vakuumkammer schräg oberhalb der Probe angebracht und verursacht dadurch bei der Aufnahme einen zusätzlichen Topographiekontrast mit starkem Schattenwurf auf der Probe.

Der Rückstreuungselektronendetektor verfügt aufgrund des weiten Raumwinkels beim Austritt der RE über eine große Detektorfläche, die knapp oberhalb der Substratoberfläche positioniert ist und den PE-Strahl in der Regel ringförmig umgibt. Seine Position kann bei Bedarf verändert werden, um Platz für weitere spezielle Detektorsysteme zu schaffen. Als RE-Detektoren dienen in der Regel **Halbleiterdetektoren** oder **Szintillator-Photomultiplier (Robinson-Detektoren)**.

Neben der guten dreidimensionalen Darstellung von Bereichen der Substratoberfläche, welche für die Lichtmikroskopie nur schwer zugänglich sind, verfügt die Rasterelektronenmikroskopie über einen weiteren wesentlichen Vorteil: Sie kann bei geeigneter Detektorausstattung auch zur Elementanalyse herangezogen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Fähigkeit des Systems dazu genutzt, nach Reaktionsprodukten des Strahlmediums mit geschmolzenem Silizium in den Schnittkerben zu suchen. Das analytische Verfahren, welches eine derartige Elementanalyse ermöglicht ist die so genannte „energiedispersive Röntgenspektroskopie“ (EDX), die im Folgenden ebenfalls etwas näher vorgestellt wird.

Die Element-Analyse von Ablagerungen auf der Siliziumoberfläche mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX ist ein Analyseverfahren, das sich der Emission von Röntgenstrahlung eines zu analysierenden Substrats bei dessen Beschuss mit energiereichen Elektronen bedient. Sie wird in Regel in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie angewandt, die zur Abbildung von Oberflächenstrukturen ebenfalls auf diesen Strahlungstyp zurückgreift.

Theoretische Hintergründe des EDX-Verfahrens zur Elementbestimmung

Wie bereits bei der Beschreibung der theoretischen Hintergründe zur Rasterelektronenspektroskopie angedeutet wurde, ionisiert die energiereiche Primärelektronenstrahlung einige Bereiche des Substrats, indem sie durch unelastische Stöße Elektronen aus den Atomen freisetzt (**Abb. 6.3-3**).

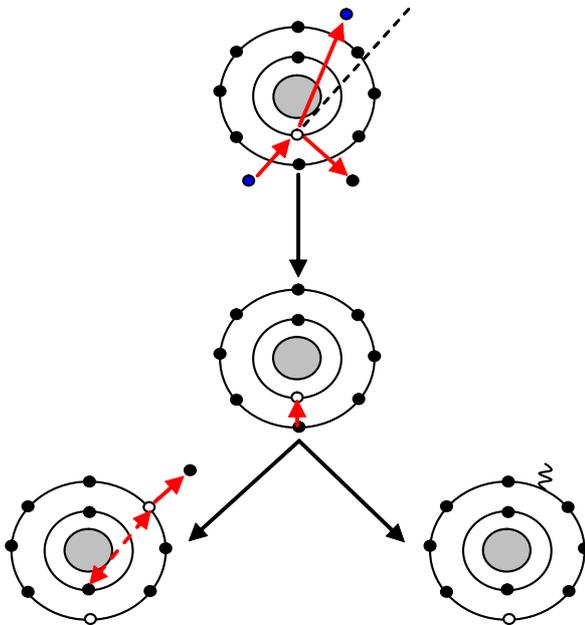


Abb. 6.3-3: Ionisation innerer Schalen in einem Atom durch den Primärstrahl und anschließende Abregung durch Sekundärprozesse. Initialschritt bei der Ionisation ist die unelastische Streuung eines Elektrons des Primärstrahls, das eine Elektronenlücke in einer inneren Schale hinterlässt (oben). Diese wird anschließend durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt (mittig). Die dabei abgegebene kinetische Energie führt entweder zur Abgabe eines Auger-Elektrons (unten links) mit entsprechender Energie oder zur Emission von Röntgen-Photonen [Gol03].

Sind innere Schalen davon betroffen, so werden die dabei entstehenden Lücken durch Elektronen äußerer Schalen wieder gefüllt. Beim Übergang in kernnähere Schalen geben diese dann einen Teil ihrer Energie in Form von **Röntgenstrahlung** ab, die in diesen Fällen als Konkurrenz-Prozess für die Abgabe von **Auger-Elektronen** auftritt

Dabei werden zwei Typen von Strahlungen beobachtet:

1. Die so genannte „**Bremsstrahlung**“ ist wenig elementspezifisch und umfasst eine große Bandbreite verschiedener Wellenlängen im hohen Frequenzbereich. Sie kann nicht zur Detektierung von Elementen genutzt werden und bildet bei der EDX-Spektroskopie einen störenden Untergrund (vgl.: **Abb. 6.3-4**).

Der Verlauf des Bremsuntergrundes und die Beschleunigungsspannung des PE-Strahls hängen über folgende, als **Kramersche Regel** bekannte Gleichung zusammen:

$$\text{GL 6.3-2: } N_\gamma(E) = k_x \cdot Z \cdot \frac{U - U_0}{U}$$

N_γ steht dabei für die Anzahl der Röntgenquanten im Bremsuntergrund, Z ist die Ordnungszahl, k_x eine prozessspezifische Konstante und U_0 die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls.

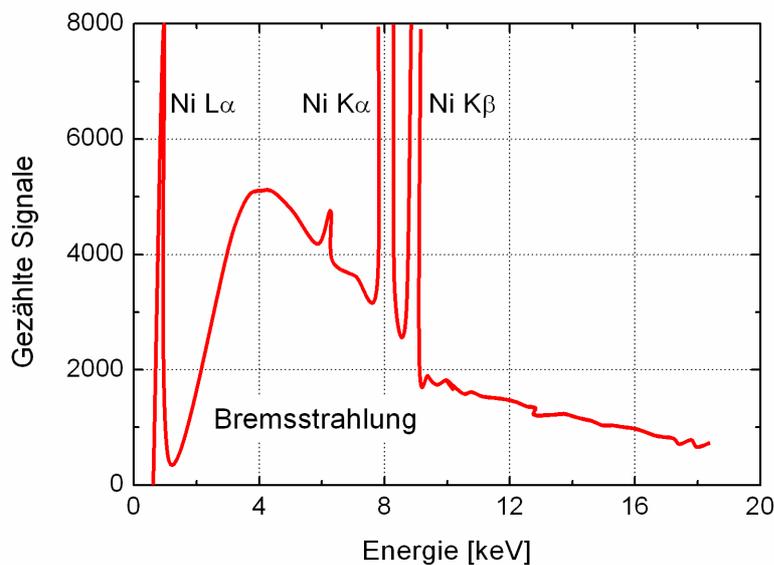


Abb. 6.3-4: Röntgenemissionsspektrum am Beispiel des Nickels mit Bremsstrahlung und elementarspezifischen Peaks [Gol03]

- Neben der Bremsstrahlung gibt es im emittierten Röntgenspektrum auch einige elementarspezifische Wellenlängen, die mit Hilfe des **Moseleyschen Gesetzes** eindeutig zugeordnet werden können. Gemäß dieses Gesetzes besteht zwischen der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl Z des Elementes, von dem die Strahlung entammt, folgende Beziehung:

$$\text{GL 6.3-3: } \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = K_x \cdot (Z - 1)^2$$

K stellt dabei eine prozessspezifische Konstante dar; λ ist die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung.

Bei den leichten Elementen des Periodensystems werden in der Regel nur Doppellinien der K-Serie beobachtet, während bei schweren Elementen zusätzlich L- und M-Linien auftreten, wodurch es zu Linienüberlagerungen kommt. **Abb. 6.3-5** enthält eine Übersicht zu den wichtigsten, in der EDX-Spektroskopie auftretenden Kennlinien der Elemente sowie den dazugehörigen Elektronenübergängen, welche die jeweilige Strahlung verursachen.

Die Intensität I der angeregten Röntgenstrahlung eines bestimmten Elementes wird durch folgende Formel beschrieben:

$$\text{GL 6.3-4: } I = K \cdot (U - U_k)^{5/3} \text{ mit } U > U_k \text{ bei konstantem } Z$$

U ist dabei die Beschleunigungsspannung, U_k die kritische Anregungsspannung, unterhalb der keine Anregung der Linie mehr erfolgt.

Die theoretische Austrittswahrscheinlichkeit von Röntgenquanten hängt auch von der Ordnungszahl des Elementes ab. Elemente mit niedriger Ordnungszahl ($Z < 11$) liefern nur sehr geringe Röntgenintensitäten, was ihren Nachweis, vor allem quantitativ, erschwert.

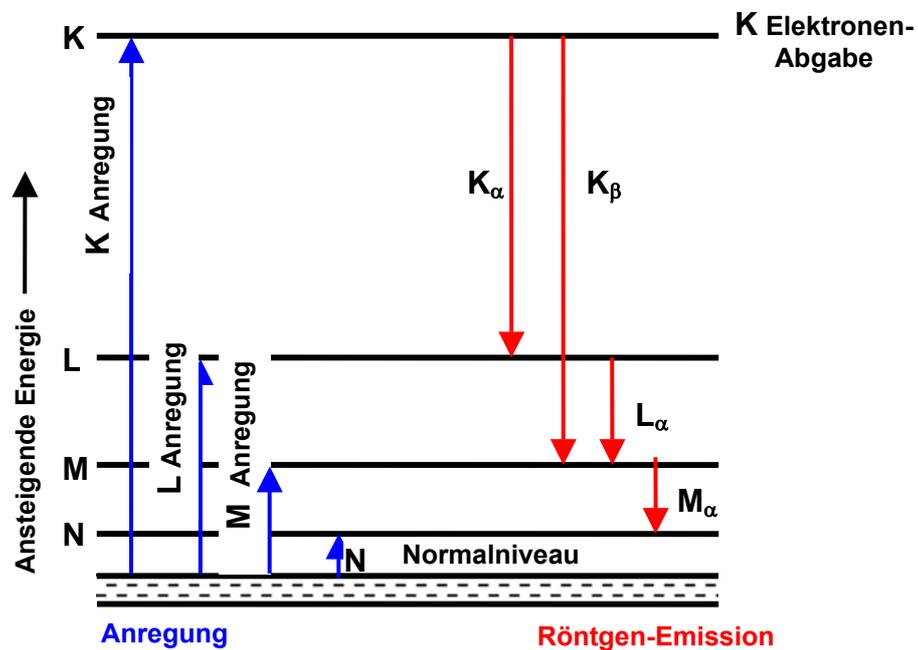


Abb. 6.3-5: Energieniveaudiagramm für die wichtigsten elektronischen Übergänge in einem Atom. Die Energie des Atoms steigt bei der Ionisation von der N-Schale bis hin zur K-Schale an. Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird Röntgenstrahlung (K_α , K_β , L_α , M_α) emittiert. Jede waagerechte Linie repräsentiert ein Energieniveau des Elektrons [Gol03].

Bei der quantitativen Analyse von Elementspuren auf einer Probe mittels EDX-Verfahren tritt die Schwierigkeit auf, dass die gemessene Röntgenintensität keine lineare Funktion der Elementzusammensetzung ist. Es müssen dabei Korrekturfaktoren in die Berechnung einbezogen werden, welche diesem Verhalten Rechnung tragen und auf verschiedenen Faktoren basieren, etwa Fluoreszenzprozessen, Absorptionsprozessen, unterschiedlichen Ionisationsquerschnitten der verschiedenen Elemente, etc.

All diese Faktoren führen dazu, dass die untere Nachweisgrenze des EDX-Verfahrens bei minimal 0,1 % liegt. Für die leichten Elemente sind aufgrund der Linienüberlappungen die Unsicherheiten wesentlich größer.

Experimenteller Aufbau und Durchführung der Messungen

Die EDX-Messung ist bezüglich ihres experimentellen Ablaufs jener der REM-Aufnahme sehr ähnlich.

Während der Messung befindet sich die zu analysierende Probe in der Vakuumprobenkammer des Rasterelektronenmikroskops, wo sie mit einem hochenergetischen, stark fokussierten Elektronenstrahl abgerastert wird.

Die Aufnahme der Röntgensignale erfolgt jedoch mittels eines eigens dafür vorgesehenen Detektors: In der vorliegenden Arbeit diente hierzu ein Detektor des Typs EDAX[®] des Herstellers Ametek, der folgende technischen Daten aufweist: Der Detektorkristall besteht aus Silizium, das mit Lithium dotiert ist und eine aktive Fläche von 10 mm² besitzt. Die Energieauflösung beträgt 65 eV (C-K) und 135 eV (Mn-K). Die Ortsauflösung des Detektors ist vom Hersteller mit 1 μm³ angegeben, wobei sämtliche Elemente ab $Z > 4$ qualitativ und $Z > 10$ quantitativ nachgewiesen werden können, letztere mit einer Nachweisgrenze von ca. 0,1 Gewichtsprozent.

Beim Detektor handelt es sich um eine in Sperrrichtung gepolte Diode, in der die Röntgenstrahlung in elektrische Ladung umgewandelt wird. Die Diode wird während der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die im Halbleiterkristall erzeugten Elektronen-Loch-Paare sind dabei proportional der Energie des Röntgenquants. Die sequenziell registrierten Impulse werden linear verstärkt und gezählt.

Als Software zur Steuerung des Systems dient das Programm EDAX-Genesis[®], das eine komfortable tabellarische Ausgabe der Messwerte bei der Analyse liefert, bei der die Störquellen der Messung, etwa die Bremsstrahlung und andere Nebeneffekte bereits berücksichtigt sind.

6.4 Experimentelles Vorgehen bei der Messung der Ladungsträger-Lebensdauer mittels MW-PCD

Als Kriterium zur Beurteilung der Qualität der elektrischen Eigenschaften dient in der Regel die Lebensdauer der Ladungsträger in den Wafern, welche in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von **MW-PCD-Messungen** bestimmt wurde. Die Abkürzung steht dabei für **Micro Wave detected Photo Conductance Decay**. Es handelt sich dabei um ein Verfahren, bei dem der Leitfähigkeitsabfall innerhalb eines Substrates mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung bestimmt und daraus die Ladungsträgerlebensdauer im Inneren des Substrats berechnet wird [Schö95]. Damit unterscheidet sich die **MW-PCD-Messung** von anderen Verfahren, welche lediglich die Bestimmung der Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger an der Substratoberfläche untersuchen, was im vorliegenden Fall jedoch nicht beabsichtigt ist, da davon ausgegangen werden muss, dass sowohl Kontaminationen wie Schädigungen der Oberfläche während der ca. halbstündigen Passivierung in das Substrat eindiffundieren und daher nicht nur an der Oberfläche ihre schädigende Wirkung entfalten.

Während der Messung befindet sich das zu analysierende Substrat auf einem Probenteller, wo es drei verschiedenen Strahlungstypen ausgesetzt wird (vgl.: **Abb. 6.4-1**): Die erste, von einer Halogenlampe abgegebene Strahlung, die so genannte „Bias-Beleuchtung“ sorgt für eine konstante, zeitunabhängige Leitfähigkeit in der Probe, welche eine elektrische Charakterisierung erst ermöglicht. Ihre Intensität wird vor der Messung mittels einer kalibrierten Solarzelle bestimmt und ist dadurch bei der Messung genau bekannt. Dies ermöglicht die exakte Zuordnung der durch sie verursachten Einflüsse auf die Leitfähigkeit.

Die zweite auf die Probe gerichtete Photonenquelle verfügt über eine Wellenlänge im **Mikrowellenbereich**. Als Quelle dient hier ein Mikrowellenoszillator mit einer Frequenz von 2,8 GHz. Das von ihm abgegebene Signal wird zunächst in zwei Teile gespalten, wobei ein Teil auf die Probe trifft und dort reflektiert wird, während

der zweite Teil als Referenzsignal zum Abgleich mit der von der Probe reflektierten Strahlung dient.

Die dritte auf die Probe gerichtete Strahlung besteht aus einem kurzen Lichtimpuls, der auf die Oberseite der Probe gerichtet ist. Er wird von einer strahlungsintensiven Photolampe oder einem Laser abgegeben. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde eine **GaAs-Puls-laserdiode** mit der Pulslänge von 100 ns und der Wellenlänge von $\lambda = 908 \text{ nm}$ eingesetzt. Die Eindringtiefe der Strahlung einer solchen Wellenlänge beträgt auf monokristallinem Silizium ca. 30 μm [Rot08].

Dieser energieintensive Lichtblitz generiert im Inneren des Substrats eine hohe Konzentration von Ladungsträgern, die eine relativ zum Gleichgewichtszustand starke elektrische Leitfähigkeit

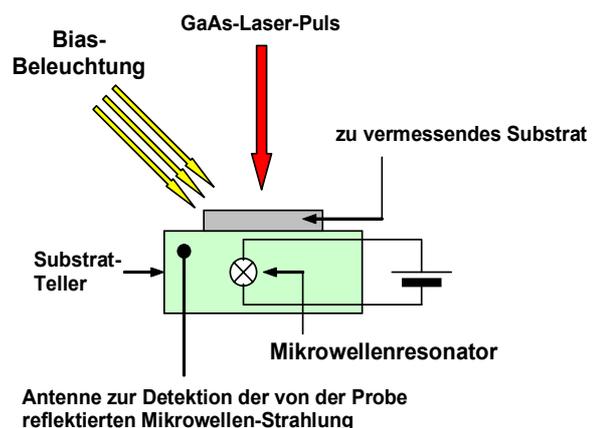


Abb. 6.4-1: Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung zur Messung der Lebensdauer der Ladungsträger mittels MW-PCD [Rot08]

in der Probe verursachen, die jedoch exponentiell mit der Zeit abfällt. Aus ihr heraus kann die Ladungsträgerlebensdauer relativ präzise bestimmt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters hat einen starken Einfluss auf dessen Reflexion für Mikrowellenstrahlung. Daher ist sie aus der von der Probe abgegebenen Strahlung, welche von einer Antenne im Substratteller detektiert wird, direkt ableitbar.

Zwischen der elektrischen Leitfähigkeit σ_{elektr} einer Probe und der Konzentration freier Elektronen und Löcher im Kristall besteht folgende Beziehung:

$$\text{GL 6.4-1:} \quad \sigma_{elektr} = q(\mu_n c_{(n)} + \mu_p c_{(p)})$$

Dabei sind $c_{(n)}$ und $c_{(p)}$ die Gesamtladungsträgerkonzentrationen für Elektronen und Löcher. Sie berechnen sich aus den Dichten beider Ladungsträgertypen im Grundzustand wie folgt:

$$\text{GL 6.4-2a:} \quad c_{(n)} = n_0 + \Delta p_{Mess}$$

$$\text{GL 6.4-2b:} \quad c_{(p)} = p_0 + \Delta p_{Mess}$$

μ_n und μ_p stellen die Mobilitäten für die beiden Ladungsträgersorten, die Elektronen und die Löcher dar, n_0 und p_0 sind die Ladungsträgerdichten im Grundzustand.

Unter der Voraussetzung, dass eine relativ geringe Menge an Ladungsträgern in der zu messenden Probe generiert wird, bei der starke Wechselwirkungen unter den Ladungsträgern nicht zu erwarten sind, unter so genannten **Niedriginjektionsbedingungen**, sind die Beweglichkeiten der Ladungsträger injektionsunabhängig und können für den gesamten Verlauf der Messvorgangs als konstant angenommen werden [Rei04].

Unter Hinzuziehen einiger vereinfachender Annahmen, die für den Zustand der Niedriginjektion gelten, kann man für die Überschussladungsträgerdichte folgenden Term schreiben:

$$\text{GL 6.4-3:} \quad \Delta n_{Mess} = \frac{\Delta \sigma}{q(\mu_n + \mu_p)}$$

Die zeitabhängige, gemessene Ladungsträgerlebensdauer folgt dann aus der Gleichung:

$$\text{GL 6.4-4:} \quad \Delta n_{Mess}(t) = \Delta n_{Mess}(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{eff,diff}}\right).$$

$\tau_{eff,diff}$ stellt darin die effektive, differenzielle Ladungsträgerlebensdauer dar, die es zu bestimmen gilt [Ise03].

Die kontaktlose, kaum verfälschte Messung der Leitfähigkeit der Probe stellt einen wichtigen Vorteil des MW-PCD-Verfahrens dar. Ebenso vorteilhaft ist der geringe Präparationsaufwand der zu messenden Proben, der hier ausschließlich im Versehen der Oberfläche mit einer dünnen Passivierungsschicht bestand.

Die Abscheidung der Passivierungsschicht bestehend aus Siliziumnitrid Si:SiN erfolgte in einem PECVD-Reaktor. Die Arbeitsfrequenz des Plasmagenerators betrug 13,8 MHz, die

Substrattemperatur 350°C. Jede Seite des Wafers wurde dem reaktiven Gasgemisch, bestehend aus 2000 cm³ N₂, 500 cm³ H₂, 26 cm³ SiH₄ während der Abscheidung ca. 15 Minuten lang ausgesetzt.

Das Produkt des Passivierungsprozesses ist eine maximal 70 nm dicke Schicht des Siliziumnitrids mit variablem Wasserstoffanteil. Der Wasserstoff dient dazu, die Absättigung der freien Valenzen der Siliziumoberfläche zu unterstützen.

Zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften des Phasenübergangs zwischen dem Nitrid und dem Siliziumkristall wird häufig nach der Passivierung ein weiterer Temperschritt, üblicherweise in einer N₂H₂-Atmosphäre, vorgenommen. Dieses Vorgehen führt in der Regel zu einer allgemeinen Verbesserung der Lebensdauer der Proben, kehrt jedoch die Verhältnisse zwischen den Lebensdauern der einzelnen Proben einer Charge nicht um. Angesichts der Tatsache, dass das Ziel der vorliegenden Untersuchung lediglich ein *Vergleich* der elektrischen Qualität der prozessierten Proben *untereinander* ist, wurde auf diesen Schritt jedoch verzichtet. Ein wichtiger Nachteil des MW-PCD-Verfahrens ist die Tatsache, dass hier fast immer unter Hochinjektion gearbeitet wird, um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern, was auch im vorliegenden Fall geschehen ist. Die Messung der Lebensdauern in den Experimenten zu dieser Arbeit erfolgte bei variabler Überschussladungsträgerdichte wobei der Wert für die Lebensdauer bei 3 x 10¹⁵ Ladungsträgern/ cm³ als Vergleichsgröße herangezogen wurde (vgl.: **Abb. 6.4-2**).

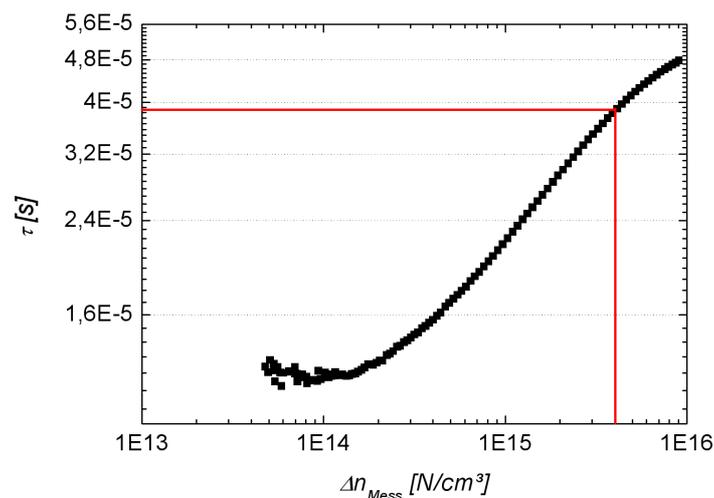


Abb. 6.4-2: Lebensdauer der Ladungsträger τ aufgetragen gegen die Überschussladungsträgerdichte Δn_{Mess} in einem Wafer, der nach dem Standard-Verfahren (Variante A) prozessiert wurde.

Die unter Hochinjektion gemessenen Lebensdauerwerte sind als Absolutmaß der für Solarzellen relevanten Lebensdauern nur begrenzt aussagekräftig, erlauben jedoch sehr gute Vergleichsaussagen zwischen verschiedenen, unter gleichen Bedingungen vermessenen Proben [Ise03]. Sollten die im Folgenden berichteten Ergebnisse jedoch für Vergleichstudien mit Daten anderer Veröffentlichungen herangezogen werden, so gilt es, diese Tatsache zu berücksichtigen.

7. Quellenverzeichnis

- [3M_FC-3284] Fluorinert™ Electronic Liquid FC-3284, Product information, online erhältlich unter:
<http://multimedia.mmm.com/mws/mediawebserver.dyn?6666660Zjcf6lVs6EVs666YNOCOrrrQ->
- [3M_FC-43] Fluorinert™ Electronic Liquid FC-3284, Product information, online erhältlich unter:
http://products3.3m.com/catalog/us/en001/oil_gas/specialty_materials/node_J6G6P86FLXbe/root_GST1T4S9TCgv/vroot_G1F6DNZDBVge/gvel_TK2003TWNtgl/theme_us_oilgas_3_0/command_AbcPageHandler/output_html
- [3M_FC-770] Fluorinert™ Electronic Liquid FC-3284, Product information, online erhältlich unter:
http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_WW/electronics/home/productsandservices/products/ProductNavigator/Chemicals/?PC_7_RJH9U5230GE3E02LECIE20KAJ2_nid=4585W5SD6Zbe68CXDBXGWDgl
- [3M_HFE-7100] Novec™ Engineered Fluid, Product Information, online erhältlich unter:
<http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?66666UuZjcFSLXTtl8&2oX&EEVuQEcuZgVs6EVs6E666666-->
- [3M_HFE-7500] Novec™ Engineered Fluid, Product Information, online erhältlich unter:
<http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?66666UuZjcFSLXTtnx&y5xF6EVuQEcuZgVs6EVs6E666666-->
- [Aki94] Akiya, H.; Kuwano, S.; Matsumoto, T.; Muraoka, H.; Itsumi, M.; Yabumoto, N. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 10.
- [Aldrich_CH2Cl2] online erhältlich unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/>
- [Aldrich_CHCl3] online erhältlich unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/>
- [Aldrich_CC14] online erhältlich unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/>
- [All83] Allen, D. M.; Routledge, I. A. *IEE Proceedings I (Solid-State and Electron Devices)* **1983**, *130*, 49-56.
- [All92] Allongue, P.; Brune, H.; Gerischer, H. *Surf. Sci.* **1992**, *275*, 414 - 423.
- [All93] Allongue, P.; Costa-Kieling, V.; Gerischer, H. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1018-1026.
- [Ame02] Amemiya, M.; Saito, S.; Yano, K.; Matsuki, K.; Showa Denko K. K., Tokyo, Japan, 2002; US-Patent 6417147 B2 (Jul. 9, 2002).
- [Ash98] Ashruf, C. M. A.; French, P. J.; Sarro, P. M.; Bressers, P. M. M. C.; Kelly, J. *J. Mechatronics* **1998**, *8*, 595-612.
- [Bae99] Baeyens, M.; Hub, W.; Kolbesen, B. O.; Martin, A. R.; Maertens, P. W. *Solid State Phenom.* **1999**, *65-66*, 23.
- [Bal86] Baller, T.; Oostra, D. J.; Vries, A. E. d. *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 2321-2326.
- [Bam72] Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H. In *6. Reactions of Non-metallic Inorganic Compounds*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam - Oxford - New York, 1972.
- [Bam76] Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H. *18. Selected Elementary Reactions*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam - Oxford - New York, 1976.

- [Bäu86] Bäuerle, D. *Chemical Processing with Lasers*; Springer: Berlin, Heidelberg, 1986.
- [Bäu88] Bäuerle, D. *Appl. Phys. Lett. B* **1988**, *46*, 261-270.
- [Bäu00] Bäuerle, D. *Laser Processing and Chemistry*: Linz, 2000.
- [Bau98] Baum, T.; Satherley, J.; Schiffrin, D. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 2925-2928.
- [Bea78] Bean, K., E. *IEEE Transactions of Electron Devices* **1978**, *25*, 1185-1193.
- [Beh03] Behnken, H.; Apel, M.; Franke, D. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003; p 1308 - 1311.
- [Ben91] Beneking, H. *Halbleiter-Technologie, Eine Einführung in die Prozesstechnik von Silizium und III-V-Verbindungen*; B.G. Teubner: Stuttgart, 1991.
- [Bha93] Bhatnagar, Y. K.; Nathan, A. *Sensors and Actuators A Phys.* **1993**, *36*, 233 - 240.
- [Bic95] Bickelhaupt, F. M.; Sola, M.; Schleyer, P. v. R. *J. Computational Chem.* **1995**, *16*, 465-477.
- [Bir08] Birmann, K.; Zimmer, M.; Rentsch, J. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference Valencia, Spain, 2008; p 1608-1611.
- [Blo92] Bloomstein, T. M.; Ehrlich, D. J. *Appl. Phys. Lett. B* **1992**, *61*, 708-710.
- [Blu60] Blumberg, A. A.; Stavrinou, S. C. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1438-1442.
- [Bog67] Bogenschütz, A. F. *Ätzpraxis für Halbleiter*; Carl Hanser Verlag: München, 1967.
- [Böh08] Böhme, D.; Dürschmidt, W.; Zimmermann, G. "Erneuerbare Energien in Zahlen – nationale und internationale Entwicklung," Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2008.
- [Bou95] Bourguignon, B. *Surface Science* **1995**, *338*, 94-110.
- [Bru97] Brunner, R.; Hochgesang, G.; Schnegg, A.; Thalhammer, G.; Wacker Siltronic Gesellschaft für Halbleitermaterialien AG, Burghausen, Germany, 1997; US-Patent 007 929 0 A1 (Dec. 9 1997).
- [Bur81] Burkman, D. *Semiconductor International* **1981**, *4*, 103-115.
- [Bur93] Burkman, D. C.; Deal, D.; Grant, D. C.; Peterson, C. A. In *Handbook of Semiconductor Cleaning Technology, Science, Technology, and Applications*; Kern, W., Ed.; Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey, 1993.
- [Bu69] Busch, G. E.; Mahoney, R. T.; Morse, R. I.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 449-450.
- [Cad96] Cady, W. A.; Varadarajan, M. J. *Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2064 - 2067.
- [Cam95] Cambron, R. T.; Harris, J. M. *J. Phys. Chem. 3 [Suppl. 1]* **1995**, *99*, 695-706. [Camb95] Campbell, S. A.; Cooper, K.; Dixon, L.; Earwaker, R.; Port, S. N.; Schiffrin, D. J. *J. Microchem. Microeng.* **1995**, *5*, 209 - 218.
- [Car04] Cardola, S.; Iakovides, P.; Orlandini, L.; Rescio, M. R., 2004; US-Patent 6718992 B1 (Apr. 13, 2004).
- [Cha97] Chang, J. P.; Arnold, J. C.; Zau, G. C. H.; Shin, H.-S.; Sawin, H. H. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1853 - 1863.
- [Chao97] Chaoui, R.; Lachab, M.; Chiheub, F.; Seddiki, N. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, 1997; p 812-814.
- [Cha90] Chateaneuf, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 442-444.
- [Che02] Chen, J.; Liu, L.; Li, Z.; Tan, Z.; Jiang, Q.; Fang, H.; Xu, Y.; Liu, Y. *Sensors and Actuators A Phys.* **2002**, *96*, 152-156.

- [Chr59] Christie, M. I.; Roy, B. S.; Thrush, B. A. *Trans. Faraday. Soc.* **1959**, *55*, 1149.
- [Chu01] Chung, H.-Y.; Kim, K.-S.; Cho, H.-Y.; Lee, B.-Y.; Yoo, H.-D.; Lee, S.-h. *Korean J. Chem. Eng.* **2001**, *18*, 342 - 346.
- [Cla84] Clark Jr., L. C.; Children's Hospital Medical Center, Cincinnati, Ohio, 1984; US-Patent 004 443 480.
- [Cla90] Clark, K. B.; Giller, D. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 477-481.
- [Clu97] Clugston, D. A.; Basore, P. A. Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, California, USA, 1997; p 207-10.
- [Dar68] Darwent, B. d. B. *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*; National Bureau of Standards: Washington, D. C, 1970.
- [Dav07] Daviot, J.; Reid, C.; Holmes, D.; EKC Technology, Inc., Hayward, CA, USA, 2007; US-Patent 7235188 B2 (Jun. 26, 2007).
- [Dav68] Davis, D. D.; Okabe, H. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5526-5531.
- [Dem92] Demuth, R.; Kober, F. *Grundlagen der Komplexchemie*; 2nd ed.; Verlag Sauerländer AG: Aarau, 1992.
- [Div99] Divan, R.; Moldovan, N.; Camon, H. *Sensors and Actuators A Phys.* **1999**, *74*, 18-23.
- [Dol05] Doll, O.; Phd-Thesis; Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2005.
- [Dra01] Dragnea, B.; Boulmer, J.; Budin, J.-P.; Debarre, D.; Bourguignon, B. *Appl Phys. A* **2001**, *73*, 609-613.
- [Dzi77] Dziejwior, J.; Schmid, W. *Appl. Phys. Lett. B* **1977**, *31*, 346.
- [EEG04] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz u. Reaktorsicherheit; Bundesgesetz-blatt Jahrgang 2004 Teil 1 Nr. 40 ausgegeben zu Bonn am 31. Juli 2004.
- [EEG08] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz u. Reaktorsicherheit; Bundesgesetz-blatt Jahrgang 2008 Teil 1 Nr. 49 ausgegeben zu Bonn am 31. Oktober 2008.
- [Ehr81] Ehrlich, D. J.; R. M. Osgood, J.; Deutsch, T. F. *Appl. Phys. Lett.* **1981**, *38*, 1018 - 1020.
- [Ehr83] Ehrlich, D. J.; Tsao, J. Y. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1983**, *1*, 969-984.
- [End00] Endres, A.; Maas, G. *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 382-393.
- [Eng89] Engstrom, J. R.; Nelson, M. M.; Engel, T. *Surf. Sci.* **1989**, *215*, 437-500.
- [EPA08] U.S. Environmental Protection Agency, *Greenhouse Gases and Global Warming Potential, Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 - 2000*, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Atmospheric Programs, EPA 430-R-02- 003, April 2002. Obtainable online at: www.epa.gov/globalwarming/publications/emissions
- [Far77] Farber, M.; Srivastava, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 307.
- [Far79] Farber, M.; Srivastava, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 216.
- [Far64] Farrer, H. N.; Rossotti, F. J. C. *J. Inorg. Nucl. Chem* **1964**, *26*, 1959.
- [Fau60] Faust, J. W. J. In *The surface chemistry of metals and semiconductors*; Gatos, H. C., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1960.
- [Fer97] Fertis, D. G. *Infrastructure Systems: Mechanics, Design, and Analysis of Components*; Wiley Series in Infrastructure Management & Design, 1997.
- [Fla90] Flamm, D. L. *Pure & Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1709-1720.
- [Fou95] Foulon, F.; Green, M. *Appl. Phys. A* **1995**, *61* 655-661.

- [Fre02] Free, M. L.; Shah, D. O. In *Particles and Surfaces 7: Detection, Adhesion and Removal*; Mittal, K. L., Ed.; VSP, 2002.
- [Gal01] Gale, G. W.; Rath, D. L.; Cooper, E. I.; Estes, S.; Okorn-Schmidt, H. F.; Brigante, J.; Jagannathan, R.; Settembre, G.; Adams, E. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, G513 - G516.
- [Gay68] Gaydon, A. G. *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*; 3. ed.; Chapman and Hall: London, 1968.
- [Gha81] Ghandhi, S. K. In *VLSI Fabrication Principles*; John Wiley & Sons: New York, 1983.
- [Gat82] Ghate, P. B. *Thin Solid Films* **1982**, *93*, 359-383.
- [Gho96] Gholivand, K.; Eslami, A. *Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements* **1996**, *116*, 269-281.
- [GmJ33] Gmelin In *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8 ed.; Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E., Ed.; Verlag Chemie GmbH GMELIN-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften: Berlin, 1933.
- [GmS63] Gmelin In *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8 ed.; Meyer, R. J., Pietsch E. H. E., Ed.; Verlag Chemie GmbH GMELIN-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften: Weinheim/ Bergstrasse, 1959; Vol. 8.
- [GmSi59] Gmelin In *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8 ed.; Meyer, R. J., Pietsch, E. H. E., Ed.; Verlag Chemie GmbH GMELIN-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften: Weinheim/ Bergstrasse, 1963; Vol. 8.
- [Goe97] Goetzberger, A.; Voß, B.; Knobloch, J. *Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle*; 2nd ed.; Teubner: Stuttgart, 1997.
- [Gol03] Goldstein, J. I.; Lyman, C. E.; Newbury, D. E.; Lifshin, E.; Echlin, P.; Sawyer, L.; Joy, D. C.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and x-Ray Microanalysis*; Kluwer Academic/ Plenum Publisher: New York, 2003.
- [Gom04] Gomes, M. F. C.; Dechamps, J.; Menz, D.-H. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1325-1329.
- [Gra99] Graff, K. *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*; Springer-Verlag: Berlin/ Heidelberg, 1999.
- [Gre86] Green, M. A. *Solar cells: operating principles, technology and system applications*; UNSW: Kensington, 1986.
- [Gre95] Green, M. A. *Silicon Solar Cells - Advanced Principles & Practice*; The University of New South Wales: Kensington, New South Wales, Australia, 1995.
- [Gre98] Green, M. A.; Emery, K.; Bücher, K.; King, D. L.; Igari, S. *Progr. Photovolt.: Research and Appl.* **1998**, *6*, 35-42.
- [Gre01] Green, M. A. In *Clean Electricity from Photovoltaics*; Hill, M. D., Hill, R., Eds.; ICP Imperial College Press, 2001.
- [Gri86] Grigoropoulos, C. P.; Buckholz, R. H.; Domomoto, G. A. *J. Appl. Phys.* **1986**, *59*, 454 - 458.
- [Gut82] Gutfeld, R. J.; Hodgson, R. T. *Applied Physics Letters* **1982**, *40*, 352-354.
- [Haa02] Haas, J. R.; Dichristina, T. J. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 373 - 380.

- [Hab05] Habuka, H.; Suzuki, T.; Nakamura, A.; Takeuchi, T.; Aihara, M. *Thin Solid Films* **2005**, *489*, 104-110.
- [Hac98] Hackenberg, D. L.; Butler, B. J.; R.C.Cameron; Linn, J. H.; Lobrneyer, R. N.; McNamara, J. M.; Pasqua, R. V.; Rafie, S.; Rouse, G. V.; Slasor, S. T.; Valade, T. A.; Werek, W. J.; Yates, P. D. *Electrochem. Soc. Proc.* **1998**, *13*, 241-249.
- [Had90] Hadamovsky, H.-F. *Werkstoffe der Halbleitertechnik*; 2nd ed.; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1990.
- [Hai06] Haiss, W.; Raisch, P.; Bitsch, L.; Nichols, R. J.; Xia, X.; Kelly, J. J.; Schiffrin, D. J. *Electroanal. Chem* **2006**, *597*, 1-12.
- [Ham02] Hampe, C. *Untersuchung influenzierter und diffundierter pn-Übergänge von Terrestrik- und Thermophotovoltaik-Siliciumsolarzellen (Nr. 352)*; VDI Verlag GmbH: Düsseldorf, 2002.
- [Han89] Hancock, R. D.; Martell, A. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1875 - 1914.
- [Har03] Hardy, J. T. *Climate Change: Causes, Effects, and Solutions*; John Wiley and Sons: New York, 2003.
- [Hat97] Hattori, T. *Fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, USA, 1997.
- [Hay94] Hayashida, I.; Kakizawa, M.; Umekita, K.; Nawa, H.; Muraoka, H.; Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka; Purex Co., Ltd., Yokohama (Japan), 1994; US-Patent 005 290 361 A (Mar. 1 1994).
- [Hei00] Hein, A., PhD-Thesis Technische Universität Berlin, 2000.
- [Her69] Herzberg, G. J.; Johns, J. W. C. *Astrophys. J.* **1969**, *158*, 399.
- [Hey99] Heyns, M. M.; Bearda, T.; Cornelissen, I.; Gendt, S. D.; Degraeve, R.; Groeseneken, G.; Kenens, C.; Knotter, D. M.; Loewenstein, L. M.; Mertens, P. W.; Mertens, S.; Meuris, M.; Nigam, T.; Schaekers, M.; Terrlinck, I.; Vandenvorst, W.; Vos, R.; Wolke, K. *IBM J. Res. Develop.* **1999**, *43*.
- [Hey00] Heyns, M. M.; Arnauts, S.; Bearda, T.; et al Proceedings 7th International Symposium, SCP Global Technologies, Boise, Idaho, 2000.
- [Ho74] Ho, C. Y.; Powell, R. W.; Liley, P. E. *Thermal Conductivity of the Elements: A Comprehensive Review*; AIP Press 1974.
- [Hol98] Holdermann, K.; Siemens Solar GmbH, München, Deutschland, 1998; DE-Patent 198 11 878 C2 (18. März, 1998).
- [Hol02] Holdermann, K., 2002; US-Patent 0079290 A1 (Jun. 27, 2002).
- [HoW76] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 81.-90 ed.; Walter de Gruyter: Berlin/ New York, 1976.
- [Hop09] Hopman, S.; Fell, A.; Mayer, K.; Mesec, M.; Rodofili, A.; Kray, D. *Appl. Phys. A* **2009**, *95*, 857 - 866.
- [Hou01] Houghton, J. T.; Ding, Y.; Griggs, D. J.; Noguer, M.; Linden, P. J. v. d.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson, C. A.; *IPCC Third Assessment Report – Climate Change 2001*, established by the United Nations Environmental Programme (UNEP) and UN's World Meteorological Organization (WMO).
- [Hou84] Houle, F. A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4851-4858.
- [Hub79] Huber, K. P.; Herzberg, G. *Vol. IV Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- [Hüb98] Hübner, A., Phd-Thesis Universität Hannover, 1998.

- [Hun72] Hunt, L. P.; Sirtl, E. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119*, 12.
- [Hur95] Hurd, T. Q.; Schmidt, H. F.; Rotondaro, A. L. P.; Mertens, P. W.; Hall, L. H.; Heyns, M. M. *Electrochem. Soc. Proc.*; The Electrochemical Society Pennington, USA, 1995.
- [Ila95] Ilardi, J. M.; Schwartzkopf, G., 1996; US-Patent 5 498 293 A (Mar. 12 1996).
- [Ila96] Ilardi, J. M.; Schwartzkopf, G.; Dailey, G. G., 1995; US-Patent 5 466 389 A (Nov. 14 1995).
- [Ile79] Iler, R. K. *The chemistry of silica*; John Wiley & Sons: New York, 1979.
- [Ise03] Isenberg, J., PhD-Thesis Universität Konstanz, 2003.
- [Ita93] Itano, M.; Jr., F. W. K.; Miyashita, M.; Ohmi, T. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* **1993**, *6*, 258-267.
- [ITRS99] Semiconductor Industry Association, *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 1999 and 2000 editions, obtainable online at: <http://www.itrs.net/>
- [Jac86] Jackman, R. B.; Ebert, H.; Foord, J. S. *Surf. Sci.* **1986**, *176*, 183-192.
- [Jel82] Jellison, G. E. Jr.; Modine, F. A. *Appl. Phys. Lett. B* **1982**, *41*, 180.
- [Jel83] Jellison, G. E. Jr.; Modine, F. A. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 7466-7472.
- [JelL83] Jellison, G. E. Jr.; Lowndes F. A. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *41*, 594 – 596.
- [Jel87] Jellison, G. E. Jr.; Lowndes, D. H. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 352 - 354.
- [Jon54] Jones, L.; Pennemann, R. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 781-782.
- [Jud71] Judge, J. S. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*.
- [Kar92] Karahashi, K.; Matsuo, J.; Hijiya, S. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *60/61*, 126-130.
- [Kaw89] Kawasaki, M.; Sato, H.; Nishi, N. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 792 - 798.
- [Kee93] Keevers, M. J.; Green, M. A. *IEEE Transactions of Electron Devices* **1993**, 140 - 146.
- [Ken79] Kendall, D. L. *Annual Rev. Mat. Sci.* **1979**, *9*, 373-403.
- [Ken90] Kendall, D. L. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 3598 - 3605.
- [Ker08] Kern, W. In *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*; 2nd ed.; Reinhardt, K. A., Kern, W., Eds. Park Ridge, New Jersey, USA, 2008.
- [Ker70] Kern, W.; Puotinen, D. A. *RCA Review* **1970**, *31*, 187-206.
- [Ker81] Kerr, J. A.; Trotman-Dickenson, A. F. In *Handbook of Chemistry and Physics*; 62 ed.; Weast, R. C. a. A., M. J., Ed.; CRC Press inc, 1981.
- [Kin91] King, D. L.; Buck, M. E. 22nd IEEE International Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas 1991; p 303-308.
- [Kit06] Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*; 14 ed.; Oldenbourg-Wissenschaftsverlag: München, 2006.
- [Kle00] Kleditzsch, S.; Riedel, U. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 2130 - 2136.
- [Kon00] Knotter, D. M.; Gendt, S. d.; Mertens, P. W.; Heyns, M. M. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 736 - 740.
- [Kok78] Kokovin, G. A.; Thieme, T. *Z. Phys. Chem. [NF]* **1978**, *259*, 1129.
- [Kol82] Kolbesen, B. O.; Mühlbauer, A. *Solid State Electronics* **1982**, *25*, 759-775.
- [Kön00] Königsberger, L. C.; Königsberger, E.; May, P. M.; Hefter, G. T. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *78*, 175.
- [Kra04] Kray, D. PhD-Thesis Universität Konstanz, 2004.

- [Kra06] Kray, D.; Schumann, M.; Eyer, A.; Willeke, G. P.; Kübler, R.; Beinert, J.; Kleer, G. 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii, 2006.
- [Kra07a] Kray, D.; Hopman, S.; Spiegel, A.; Richerzhagen, B.; Willeke, G. P. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, *91*, 1638-1644.
- [Kra07b] Kray, D.; Fell, A.; Hopman, S.; Mayer, K.; Mesec, M.; Glunz, S. W.; Willeke, G. P. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy, 2007.
- [Kra08] Kray, D.; Alemán, M.; Fell, A.; Hopman, S.; Mayer, K.; Mesec, M.; Müller, R.; Willeke, G. P.; Glunz, S. W. 33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, St. Diego, CA, 2008.
- [Kul00] Kulkarni, M. S.; Erk, H. F. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 176 - 188.
- [Kul87] Kullmer, R.; Bäuerle, D. *Appl. Phys. A* **1987**, *43*, 227 - 232.
- [Lam81] Lampert, M. O.; Koebel, J. M.; Siffert, P. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 4975 - 4976.
- [Lee00] Lee, W. M.; EKC Technology, Inc., Hayward, California, USA, 2000; US-Patent 006 140 287 A1 (Okt. 31 2000).
- [LeeP98] Lee, Y. H.; Polcari, M. R. In *Properties of Crystalline Silicon*; Hull, R., Ed.; INSPEC, IEE: London UK, 1998.
- [Leo03] Leopold, A., PhD-Thesis Technische Universität München, 2003.
- [Ler70] Leroy, R. J.; Bernstein, R. B. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *5*, 42.
- [Löw90] Löwe, H.; Keppel, P.; Zach, D. *Halbleiterätzverfahren*; Akademie Verlag: Berlin, 1990.
- [Low01] Lowe, K. C. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 59-65.
- [Low83] Lowndes, D. H.; Wood, R. F.; Westbrook, R. D. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, *43*, 258 - 260.
- [Lüs06] Lüscher, E. *Pipers Buch der modernen Physik*; R. Piper & Co: München, 1978.
- [Lut03] Luther, J. Photovoltaik – Neue Horizonte, Berlin, 2003; p 5-10.
- [Maj85] Majer, V.; Svoboda, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1985.
- [Mar93] Maric, D.; Burrows, J. P.; Meller, R.; Moortgat, G. K. *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, *70*, 205.
- [Mar07] Marrero, N.; Gonzalez-Diaz, B.; Guerrero-Lemus, R.; Borchert, D.; Hernandez-Rodriguez, C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, *91*, 1943-1947.
- [Mar76] Marsal, D. *Die Numerische Lösung Partieller Differenzialgleichungen*; Bibliographisches Institut Mannheim, 1976.
- [Mar96] Martell, A. E.; Hancock, R. D. *Metal Complexes in Aqueous Solution*; Plenum Press: New York, 1996.
- [Mar99] Martin, A. R.; Baeyens, M.; Hub, W.; Mertens, P. W.; Kolbesen, B. O. *Microelectr. Eng.* **1999**, *45*, 197 - 208.
- [Mar06] Martin, F.; Müller, A. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, 2006; p 1375-1376.
- [Mat89] Matsumi, Y.; Kawasaki, M.; Sato, T.; Kinugawa, T.; Arikawa, T. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 486-490.

- [Mat92] Matsuo, J.; Karahashi, K.; Sato, A.; Hijiya, S. *Japanese Journal of Applied Physics* **1992**, *31*, 2025-2029.
- [Matk92] Matsuoka, M.; Yoshida, Y.; Moronuki, M. *J. Chem. Eng. Jap.* **1992**, *25*, 735 - 740.
- [McN99] McNamara, J. M.; Hackenberg, D. L.; Linn, J. H. *Electrochemical Society Proceedings* **1999**, *36*, 368 - 376.
- [Mel04] Melnyk, I.; Wefringshaus, E.; McCann, M.; Helfricht, A.; Hauser, A.; Fath, P. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2004.
- [Mer98] Mertens, P. W.; Baeyens, M.; Moyaerts, G.; Okorn-Schmidt, H. F.; Vos, R.; Waele, R. d.; Hatcher, Z.; Hub, W.; Gendt, S. d.; Knotter, M.; Meuris, M.; Heyns, M. M. *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*: Pennington, NJ, 1998.
- [Mes69] Mesmer, R. E.; Baes Jr., C. F. *Inorganic Chemistry* **1969**, *8*, 618-626.
- [Min93] Minami, K.; Wakabayashi, Y.; Matsubara, T.; Yoshimi, K.; Yoshida, M.; Esashi, M. *J. Micromech. Microeng.* **1993**, *3*, 81-86.
- [Min02] Minder, R. Solare Kraftwerke, Stuttgart, 2002; p 67-70.
- [Mog88] Mogyorosi, P.; Piglmayer, K.; Kullmer, R.; Bäuerle, D. *Appl. Phys. A* **1988**, *45*, 293-299.
- [Mol99] Moldovan, C.; Iosub, R.; Dascalu, D.; Nechifor, G. *Sensors and Actuators B* **1999**, *58*, 438-449.
- [Mol01] Moldovan, C.; Iosub, R.; Modreanu, M. *Internat. J. Inorgan. Mater.* **2001**, *3*, 1173-1176.
- [Mon94a] Monk, D. J.; Soane, D. S.; Howe, R. T. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 264 - 269.
- [Mon94b] Monk, D. J.; Soane, D. S.; Howe, R. T. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 270 - 274.
- [Mor97] Morinaga, H.; Aoki, M.; Maeda, T.; Fujisue, M.; Tanaka, H.; Toyoda, M. *Mater. Res. Soc. Symp. proc.* **1997**, *477*, 35.
- [Mor96] Mortimer, C. E. *Chemie Das Basiswissen der Chemie*; Georg Thieme: Stuttgart/ New York, 1996.
- [Mül07] Mueller, A.; Cherradi, N.; Nasch, P. M. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003; p 1475 - 1478.
- [Mül95] Müllenborn, M.; Dirac, H.; Petersen, J. W. *Appl. Phys. Lett. B* **1995**, *66*, 3001 - 3003.
- [Mun98] Mun, R. P.; Byars, J. A.; Boger, D. V. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1998**, *74*, 285-297.
- [Nak99] Nakayama, K.; Aldao, C. M.; Weaver, J. H. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15893-15901.
- [Nij94] Nijs, J.; Demesmaeker, E.; Szlufcik, J.; Poortmans, J.; Frisson, L.; De Clercq, K.; Ghannam, M.; Mertens, R.; Van Overstraeten, R. 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC), Hawaii USA, 1994; p 1242-1249.
- [Nis00] Nishimoto, Y.; Namba, K. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2000**, *61*, 393-402.
- [Nol03] Nold, M., PhD-Thesis Universität Stuttgart, 2003.

- [Ogr88] Ogryzlo, E. A.; Flamm, D. L.; Ibbotson, D. E.; Mucha, J. A. *J. of Appl. Phys.* **1988**, *64*, 6510-6514.
- [Ogr90] Ogryzlo, E. A.; Ibbotson, D. E.; Flamm, D. L.; Mucha, J. A. *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 3115-3120.
- [Ohm95] Ohmi, T. *Electrochem. Soc. Proc.* **1995**, *20*, 1-12.
- [Ohm96] Ohmi, T. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2957-2964.
- [Oka72] Okabe, H. *J. Chem. Phys.* **1972**, *36*, 3378-3381.
- [Ons01] Onsia, B.; Schellkes, E.; Vos, R.; Gendt, S. D.; Doll, O.; Fester, A.; Kolbesen, B.; Hoffmann, M.; Hatcher, Z.; Wolke, K.; Mertens, P.; Heyns, M. *Electrochem. Soc. Proc.* **2001**, *26*, 23 - 30.
- [Ost04] Osterkamp, J.; Knoch, G. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 2004; p 1107-1109.
- [Ovc65] Ovcharenko, I. E.; Kuzyankov, Y. Y.; Tatevaskii, V. M. *Opt. Spectrosk.* **1965**, *19*, 528.
- [Pal91] Palik, E. D.; Glembocki, O. J.; Heard, I.; Bruno, P. S.; Tenerz, L. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 3291 - 3300.
- [Pan01] Pan, T. M.; Lei, T. F.; Chao, T. S.; Liaw, M. C.; Ko, F. H.; Lud, C. P. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, G315-G320.
- [Par01] Park, J.-G.; Lee, S.-H.; Kim, S.-Y. *Japan. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 6182-6186.
- [Pea63] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533 - 3539.
- [Pea67] Pearson, R. G.; Songstad, J. *J. A. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827 - 3536.
- [Per37] Perlick, A. *Bulletin of the International Institute of Refrigeration* **1937**, *18*, 1-9.
- [Pet79] Peters, D. A.; Deckert, C. A. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 883-886.
- [Pic04] Pichler, P. *Intrinsic Point Defects, Impurities, and their Diffusion in Silicon*; Springer-Verlag: Wien/ New York, 2004.
- [Pir07] Pirkanniemi, K.; Vuorio, A.-M.; Vilhunen, S.; Metsärinne, S.; Sillanpää, M. *Env. Sci. Pollut. Res.* **2008**, *15*, 218 - 221.
- [Pod02] Poddey, A., Diploma-Thesis TH Bochum, 2002.
- [Pot03] Potratz, W.; Baaß, A.-C.; Nörtemann, B.; Hempel, D. C. *Chem. Ing. Tech.* **2003**, *8*, 1068.
- [Pri73] Price, J. B. *Semiconductor Silicon* **1973**, *233*, 339-53.
- [Pud73] Pudvin, J. F. In *Environmental control in electronic manufacturing*; Morrison, P. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold Company: New York 1973.
- [Qia01] Qian, H.-B.; Turton, D.; Seakins, P. W.; Pilling, M. I. *Internat. J. Chem. Kinetics* **2001**, *34*, 86-94.
- [Rap93] Rappich, J.; Lewerenz, H. J.; Gerischer, H. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, L 187-L189.
- [Ras67] Rastorguev, Y. L.; Yu., A. G. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz.* **1967**, *10*, 79-82.
- [Rei04] Rein, S. *Lifetime Spectroscopy - A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications*; Springer: Berlin/ Heidelberg/ New York, 2005.
- [Rei81] Reinhardt, H.; Ottertun, H. D.; MX Processer Reinhardt & Co. AB , Mölndal, Sweden, 1981; US-Patent 4252621 (Feb. 24, 1981).
- [Ric94] Richerzhagen, B., 1994; DE-Patent 44 18 845 C1 (30.05.1994).

- [Ric95a] Richerzhagen, B.; Synova S.A, Ed., 1995; EP-Patent 0 762 947 B1 (22.05.1995).
- [Ric95b] Richerzhagen, B., 1995; US-Patent 005902499 A (22.05.1995).
- [Ric95c] Richerzhagen, B., 1995; DE-Patent 195 25 484 A1.
- [Ric99] Richerzhagen, B.; Synova S.A, Ed., 1999; WO-Patent 99/56907 A1 (30.04.1999).
- [Rie99] Riedel, E. *Anorganische Chemie*; 4rd ed.; Walter de Gruyter: Berlin/ New York, 1999.
- [Rie88] Riemer, D. E., PhD-Thesis Technische Universität Berlin, 1988.
- [Rie78] Riess, J. G.; Blanc, M. L. *Angewandte Chemie International Edition* **1978**, *17*, 621-700.
- [Rie82] Riess, J. G.; Blanc, M. L. *Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2382 - 2406.
- [Ril97] Riley, D. J.; Glick, J. S.; Parks, V.; Matamis, G. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *477*, 519-526.
- [Rob59] Robbins, H.; Schwartz, B. *J. Electrochem. Soc.* **1959**, *106*, 505-508.
- [Rob60] Robbins, H.; Schwartz, B. *J. Electrochem. Soc.* **1960**, *107*, 108-111.
- [Röm95] Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995.
- [Rot08] Roth, T., PhD-Thesis Universität Konstanz, 2008.
- [Row77] Rowe, J. E.; Margaritondo, G.; Christman, S. B. *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 1581 - 1589.
- [Rug91] Ruge, I.; Mader, H. *Halbleiter-Technologie*; Springer: Berlin/ Heidelberg/ New York, 1991.
- [San95] Dos Santos Filho, S. G.; Hasenack, C. M.; Salay, L. C.; Mertens, P. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 902 - 907.
- [Sche05] Scherz, P. *Practical Electronics for Inventors*; 2 ed.; Mcgraw-Hill Professional, 2006.
- [Schm55] Schmid, G.; Spähn, H. *Z. Metallkunde* **1955**, *46*, 128-37.
- [Schm97] Schmidt, D. P.; Rutland, C. J.; Corradini, M. L. *SAE Technical Paper* **1997**.
- [Schm95] Schmidt, H. F.; Meuris, M.; Mertens, P. W.; Heyns, A. L. P. M.; Hurd, T. Q.; Hatcher, Z. *Japan. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 727-731.
- [Schn90] Schnakenberg, U.; Benecke, W.; Löchel, B. *Sensors and Actuators A* **1990**, *A21-A23*, 1031 - 1035.
- [Schn01] Schneider, D.; Schultrich, B.; Schwarz, T. *Z. Metallkunde* **2001**, *92*, 1046 - 1051.
- [Schn02] Schneider, D.; Siemroth, P.; Schülke, T.; Berthold, J.; Schultrich, B.; Schneider, H.-H.; Ohr, R.; Petereit, B.; Hillgers, H. *Surface and Coatings Technology* **2002**, *153*, 252 - 260.
- [Schnl05] Schneiderlöchner, E., PhD-Thesis Albert-Ludwigs-Universität, 2005.
- [Schö95] Schöfthaler, M.; Brendel, R. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 3162 - 3173.
- [Schr00] Schröder, H., PhD-Thesis Technische Universität Berlin, 2000.
- [Schu05] Schumann, M., Diploma-Thesis TFH-Wildau, 2005.
- [Schu07] Schumann, M.; Bergmann, M.; Haas, F.; Orellana, T.; Mayer, K.; Eyer, A. 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, Japan, 2007; p 721-722.
- [Schw04] Schwab, K.; Dettling, F.; Bernhardt, D.; Elsner, D. C.; Sartorius, D. R.; Reimann, K.; Remus, R.; Plehn, D. W. "*Fluorinated Greenhouse Gases in*

- Products and Processes - Technical Climate Protection Measures,*" Umweltbundesamt Berlin, 2004.
- [Schw61] Schwartz, B.; Robbins, H. *J. Electrochem. Soc.* **1961**, *108*, 365-372.
- [Schw57] Schwarzenbach, G. *Complexometric Titrations*; Chapman and Hall: London, 1957.
- [Sco89] Scott, T. W.; Liu, S. N. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1393.
- [See83] Seel, M.; Bagus, P. S. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 2023 - 2038.
- [Sei86] Seidel, H., PhD-Thesis Freie Universität Berlin, 1986.
- [Sei90] Seidel, H.; Csepregi, L.; Heuberger, A.; Baumgärtel, H. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3612-3626.
- [Ses89] Sesselmann, W.; Hudeczek, E.; Bachmann, F. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1989**, *7*, 1284-1294.
- [Shi78] Shin, K. J.; Kapral, R. J. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3685.
- [Sho49] Shockley, W. *Bell Syst. Techn. J.* **1949**, *28*.
- [Sil97] Sillanpää, M. *Rev. Env. Contam. Tox.* **1997**, *152*, 85 - 111.
- [Sin01] Singh, P. K.; Kumar, R.; Lal, M.; Singh, S. N.; Das, B. K. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2001**, *70*, 103-113.
- [Sir74] Sirtl, E.; Hunt, L. P.; Sawyer, D. H. *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 919-925.
- [Ske02] Skee, D. C., 2002; US-Patent 6465403 (15 Okt. 2002).
- [Spa03] Sparber, W., Diploma-Thesis Albert Ludwigs-Universität Freiburg, 2003.
- [Spi04] Spiegel, A.; Nándor, V.; Wagner, F. R. *Optical Eng.* **2004**, *43*, 450-454.
- [Sta05] Starke, M. R.; Ayers, C. W.; Hsu, J. S.; Conklin, J. C. "Potential Refrigerants for Power Electronic Cooling," Oak Ridge National Laboratory, 2005.
- [Ste05] Steinert, M.; Acker, J.; Henßge, A.; Wetzig, K. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, C843 - C850.
- [Ste07] Steinert, M.; Acker, J.; Oswald, S.; Wetzig, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2133 - 2140.
- [Sub73] Subrahmanyam, S. V.; Rajagopal, E. *Z. Phys. Chem. [NF]* **1973**, *85*, 256-268.
- [Syk01] Sykora, V.; Pitter, P.; Bittnerova, I.; Lederer, T. *Wat. Res.* **2001**, *35*, 2010 - 2016.
- [Syz92] Sytov, P. *Appl. Phys. A* **1992**, *55*, 372-377.
- [Sza94] Szabó, A.; Farrall, P. D.; Engel, T. *Surf. Sci.* **1994**, *312*, 284-300.
- [Tan94] Tan, S.-s.; Han, H.; Boudreau, R.; Reed, M. IEEE Workshop on MEMS '94, 1994; p 223 - 228.
- [Tan96] Tan, S.-S.; Reed, M. L.; Han, H.; Boudreau, R. *J. Micromech. Syst.* **1996**, *5*, 66 - 72.
- [Tak90] Tanaka, S.; Okamoto, S.; Nakajima, K.; Shibuya, N.; Okamoto, K.; Nammori, T.; Nunoi, T.; Tsuji, T. 5th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-5), Kyoto, Japan, 1990; p 315-318.
- [Tor99] Torii, Y.; Sasabe, S.; Kojima, M.; Usuami, K.; Tokunaga, T.; Hara, K.; Ohira, Y.; Matsui, T.; Gotoh, H.; Aoyama, T.; Hasemi, R.; Ikeda, H.; Ishihara, F.; Sotoaka, R.; Mitsubishi Gas Chemical, Tokyo, Japan, 1999; US-Patent 5972862 (Oct. 26, 1999).

- [Tre06] Tredici, S.; Tredici, F.; Brant, D. O.; Hirschl, R. B.; Bull, J. L. *J. of Biomech. Eng.* **2006**, *128*, 857-861.
- [Tre87] Treyz, G. V.; Beach, R.; Jr., R. M. O. *Appl. Phys. Lett. B* **1987**, *50*, 475-477.
- [Tsu01] Tsuboi, K.; International Business Machines Corporation, Armonk, NY, USA, 2001; US-Patent 006 313 078 B1 (Nov. 6 2001).
- [Tsv02] Tsvetkov, O. B.; Laptev, Y. A. *Kazan Butlerov Communications* **2002**, *3*, 74-78.
- [Tuc75] Tuck, B. *J. Mat. Sci.* **1975**, *10*, 321-339.
- [Tyn96] Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Dill, M.; Kaiser, E. W. *Int. J. Chem. Kinetics* **1997**, *29*, 43-55.
- [Uib99] Uibel, C., PhD-Thesis Gesamthochschule Wuppertal, 1999.
- [UN98] UNFCCC int: Third Conference of the Parties, Kyoto, Japan, December 1 - 10 1998.
- [Uth78] Uthman, A. P.; Demlein, P. J.; Allston, T. D.; Withiam, M. C.; McClements, M. J.; Takacs, G. A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2252-2257.
- [Vaz99] Vazsonyi, E.; De Clercq, K.; Einhaus, R.; Van Kerschaver, E.; Said, K.; Poortmans, J.; Szlufcik, J.; Nijs, J. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **1999**, *57*, 179-188.
- [Vee01] Veenendaal, E. v.; Sato, K.; Shikida, M.; Suchtelen, J. v. *Sensors and Actuators A* **2001**, *93*, 219-231.
- [Vee97] Veerasuneni, S.; Free, M.; Miller, J. D. 20th Annual "Anniversary" Meeting of the Adhesion Society, Hilton Head Island, South Carolina, USA, 1997; p 381 - 383.
- [Ver91] Verhaverbeke, S.; Meuris, M.; Mertens, P. W.; Heyns, M. M. Technical Digest, International Electron Devices Meeting, 1991, Washington, DC, USA, 1991; p 71-74.
- [Ver01] Verhaverbeke, S. In *Contamination-Free Manufacturing for Semiconductor and Other Precision Products*; Robert P. Donovan, M. D., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, 2001.
- [Vet50] Vetter, K. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1950**, *194*, 284-96.
- [Vet55] Vetter, K. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1955**, *59*, 596-604.
- [Vol95] Vollhardt, P. C.; Schore, N. *Organische Chemie*; 2. ed.; Wiley VCH: Weinheim, 1995.
- [Vu96] Vu, Q. B.; Sticker, D. A.; Zavracky, P. M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1372 - 1375.
- [Wal83] Walsh, R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1983**, *79*, 2233 - 2248.
- [Wat96] Watanabe, S.; Sugita, Y. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *107*, 90-94.
- [Web83] Weber, E. R. *Appl. Phys. A* **1983**, *30*, 1-22.
- [Wei61] Weiss, A.; Reiff, G.; Weiss, A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1961**, *311*, 151-179.
- [Wen03] Wenski, G.; Hohl, G.; Storck, P.; Grössmann, I. *Chem. in unserer Zeit* **2003**, *37*, 198 - 208.
- [Wer04] Werner, H. *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *1*, 135 - 139.
- [Wij97] Wijs, G. A. d.; Vita, A. D.; Selloni, A. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4877-4880.
- [Wil94] Willeke, G.; Fath, P.; Stephens, H. S.; Associates 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, The Netherlands, 1994; p 766-768.

- [Wil01] Willeke, G. P.; Kray, D. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, WIP-Munich and ETA-Florence, Munich, Germany, 2001; p 1621-1624.
- [Wol08] Wolfrath, C. In *Refractive Indices of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures (Supplement to III/38)* Landolt-Börnstein, Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, 2008; Vol. 47.
- [Wüb95] Wuebbles, D. J. *Annual Review of Energy and the Environment* **1995**, *20*, 45-70.
- [Wür95] Würfel, P. *Physik der Solarzellen*; Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg/ Oxford/ New York, 1995.
- [Xi03] Xi, Z.; Yang, D.; Que, D. *Solar Energy materials & Solar Cells* **2003**, *77*, 255-263.
- [Xi04] Xi, Z.; Yang, D.; Dan, W.; Jun, C.; Li, X.; Que, D. *Renewable Energy* **2004**, *29*, 2101-2107.
- [Xia00] Xia, X. H.; Kelly, J. J. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4645-4653.
- [Yan05] Yang, C.-R.; Yang, C.-H.; Chen, P.-Y. *J. Micromech. Microeng.* **2005**, *15*, 2028-2037.
- [Zei89] Zeiger, H. J.; Ehrlich, D. J.; Tsao, J. Y. In *Laser Microfabrication Thin Film Processes and Lithography*; Ehrlich, D. J., Tsao, J. Y., Eds.; Academic Press, Inc.: London, 1989.
- [Zho81] Zhogin, D. Y.; Kosarukina, E. A.; Kolesov, V. P. *Zhur. Fiz. Khim.* **1981**, *55*, 1955-1960.
- [Zik01] Zikanov, O.; Boos, W.; Wolke, K.; Thess, A. *J. Eng. Math.* **2001**, *40*, 249 - 267.
- [Zsi63] Zsindely, S.; Pungor, E. *Microchim. Acta* **1963**, *2*, 210 - 213.
- [Zub01] Zubel, I.; Kramkowska, M. *Sensors and Actuators A* **2001**, *93*, 138-147.
- [Zub02] Zubel, I.; Kramkowska, M. *Sensors and Actuators A* **2002**, *101*, 255-261.
- [Zul89] Zulehner, W. In *Teilband b: Störstellen und Defekte in Elementen der IV. Gruppe und III-V-Verbindungen*; O. Madelung, M. S., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg/ New York, 1989.

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	[μm^2]	Querschnittsfläche des Laserstrahls
A_{gr}	[μm^2]	Grabenquerschnitt
b_g	[μm]	Schnittgrabenbreite
c	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$c_{(n)}, c_{(p)}$	[1/cm ³]	Gesamtladungsträgerkonzentration der Elektronen und der Löcher
c_p	[kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹]	Wärmekapazität der Flüssigkeit
d	[%]	Sekundärelektronenausbeute (EDX)
$d_{Düse}$	[μm]	Düsendurchmesser
D_e	[cm ² /s]	Diffusionskonstante der Photoelektronen in Si
$D_{n/p}$	[cm ² /s]	Diffusionskonstanten der Minoritätsladungsträger (Solarzelle)
D_t	[Wm ⁻¹ K ⁻¹]	thermische Diffusionskonstante des Siliziums
E	[J]	Energie
E_A	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E_F	[eV]	Fermi-Niveau
E_g	[eV]	Bandlücke (Silizium)
E_λ	[eV]	Photonenenergie der Wellenlänge λ
F	[N]	Bruchkraft am Bruchtester
FF	[%]	Füllfaktor (Solarzelle)
h	[J·s]	Planck-Konstante: $h = 6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
h_k	[cm]	Wafer-Kantenlänge
\hbar	[J·s]	$\hbar = h / 2\pi$ $\hbar = 10,5457 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
h_g	[μm]	Schnittgrabentiefe
I	[Js ⁻¹ cm ⁻²]	Strahlungsintensität (Laserlicht)
I_0	[Js ⁻¹ cm ⁻²]	Anfangsintensität des Laserlichts vor der Einkopplung in den Flüssigkeitsstrahl
$I_{v(ab)}$	[Js ⁻¹ cm ⁻²]	Intensitätsverlust des Laserlichts durch Absorption aus des Laserstrahl

$I_{v(ak)}$	$[Js^{-1}cm^{-2}]$	Intensitätsverlust des Laserlichts durch Auskopplung aus dem Laserstrahl
$I_{v(str)}$	$[Js^{-1}cm^{-2}]$	Intensitätsverlust des Laserlichts durch Streuung aus dem Laserstrahl
IQE	[%]	interne Quanteneffizienz
J_0	$[J/cm^2]$	Sättigungsstromdichte (Solarzelle)
J_m	[A]	maximale Stromstärke (Solarzelle)
J_{OC}	$[J/cm^2]$	Kurzschlussstromdichte (Solarzelle)
J_{Ph}	$[J/cm^2]$	Photostrom-Dichte (Solarzelle)
k	$[J/K]$	Boltzmann-Konstante $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$
\vec{k}	[1/m]	Wellenvektor der Materiewelle des Elektrons (Quantentheorie)
k_1, k_2	verschiedene	Geschwindigkeitskonstanten verschiedener chemischer Reaktionen
l_0	[cm]	Länge des Flüssigkeitsstrahls
L	[cm]	Abstand zwischen Stützbalken am Bruchtester
$L_{n/p}$	[cm]	Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger (Solarzelle)
n_1, n_2	/	Brechungsindizes verschiedener Medien
n_0, p_0	$[1/cm^3]$	Ladungsträgerdichten im Grundzustand (Solarzelle)
N	/	Populationsgröße (Anzahl an Messungen, Teilchen, etc.)
N_A	$[1/mol]$	Avogadro-Konstante $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
N_γ	/	Anzahl der Röntgenquanten im Bremsuntergrund (EDX)
$N_{A/D}$	$[1/cm^3]$	Konzentration der Donatoren und der Akzeptoren (Solarzelle)
N_e	$[1/cm^3]$	Photoelektronendichte
n_i	$[1/cm^3]$	intrinsische Ladungsträger-Konzentration (Solarzelle)
p_{krist}	$[g \cdot m \cdot s^{-1}]$	Kristallimpuls
P	[W]	Leistung
\bar{P}	[W]	mittlere Laserleistung
\bar{P}_{peak}	[W]	Pulsspitzenleistung
P_{sp}	[W]	Laserleistung bei der Spaltwellenlänge
q	[C]	Elementarladung

Q	[J]	Wärmequelle
r_{spot}	[μm]	Radius des Laserspots
R_a	[μm]	Oberflächenrauigkeit prozessierter Wafer
R_w	[%]	gewichtete Reflexion
$R(\lambda)$	[%]	Reflexion der Wellenlänge λ
$S(\sigma)$	[%]	Bruchwahrscheinlichkeit
t	[s]	Zeit
t_w	[μm]	Wafer-Dicke
T	[K]	absolute Temperatur
U	[mV]	Spannung der Zelle
U_0	[kV]	Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls (REM)
U_m	[mV]	maximale Spannung (Solarzelle)
U_n	/	Amplitude der Materiewelle des Elektrons (Quantentheorie)
U_{OC}	[mV]	Leerlaufspannung (Solarzelle)
\vec{v}	[m/s]	Fließgeschwindigkeit des Lösemittels
$\tilde{\nu}$	[cm^{-1}]	Wellenzahl
V_E	[cm^3]	unter mechanische Spannung gesetztes Wafer-Volumen beim Bruchtester
v_{xy}	[mm/s]	Fahrgeschwindigkeit des Substrathalters
V_{bi}	[V]	elektrische Potenzialdifferenz am p/n-Übergang (Solarzelle)
z	[cm]	Abstand Laserquelle \leftrightarrow Substrat-Oberfläche
Z	/	Ordnungszahl der Elemente
$\alpha(\lambda), \varepsilon$	[1/cm]	Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge λ
$\Delta_{abl} H_{ex}$	[%]	experimentelle Abtragseffizienz
$\Delta_{abl} H_{th}$	[%]	theoretische Abtragseffizienz
$\Delta_B H^0$	[kJ/mol]	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R H^0$	[kJ/mol]	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_S H^0$	[kJ/mol]	Standardschmelzenthalpie

$\Delta_v H^0$	[kJ/mol]	Standardverdampfungsenthalpie
Φ	[%]	Quantenausbeute
ϕ	[mol/s]	Photonenfluss
$\phi_{AM1,5}$	[kW/m ²]	Spektrum AM 1,5 global
$\phi(p)$	/	Impulswellenfunktion des Elektrons
φ	[°]	Einfallswinkel des Laserstrahls in den Flüssigkeitsstrahl
η	[%]	Wirkungsgrad einer Solarzelle
η_{abl}	[%]	Abtragseffizienz
η_L	[mPa·s]	dynamische Viskosität des Lösemittels
κ	[J·K ⁻¹ ·m ⁻¹ ·s ⁻¹]	thermische Leitfähigkeit
λ	[nm]	Wellenlänge
μ_n, μ_p	[cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹]	Mobilitäten für die beiden Ladungsträgersorten (Elektronen und Löcher)
ν	[s ⁻¹]	Frequenz
ν_p	[s ⁻¹]	Pulsfrequenz der Lichtquelle
ρ_L	[g/cm ³]	Dichte des Lösemittels
σ	[N], [cm ²]	Bruchspannung, Absorptionsquerschnitt
σ_{elektr}	[Ω^{-1}]	elektrische Leitfähigkeit
τ	[μ s]	Ladungsträgerlebensdauer
τ_{Auger}	[μ s]	Lebensdauereinfluss durch Auger-Rekombination
τ_{OF}	[μ s]	Lebensdauereinfluss durch Oberflächen-Rekombination
τ_{rad}	[μ s]	Lebensdauereinfluss durch strahlende Rekombination
τ_{SRH}	[μ s]	Lebensdauereinfluss durch Shockley-Read-Hall-Rekombination
τ_{puls}	[μ s]	Pulsdauer (Laser)
$\Psi_{k(x)}$	/	Bloch-Funktion (Quantentheorie)

Verwendete Chemikalien

Medien für den Laser-/ Flüssigkeitsstrahl			
Dichlormethan	ROTIPURAN, ≥ 99,5 %, p.a. ACS, ISO	Carl ROTH	6053.2
Novec™ HFE-7100	Engineered Fluid	3M	
Novec™ HFE-7500	Engineered Fluid	3M	
Fluorinert™ FC-3284	Electronic Liquid	3M	
Fluorinert™ FC-770	Electronic Liquid	3M	
Fluorinert™ FC-43	Electronic Liquid	3M	
Kaliumhydroxid	Plätzchen, PURANAL	Honeywell	17851
Herstellung trockenen Chlorgases für LCP-Experimente			
Mangan(IV)-Oxid	powder, 90-95 %	Riedel-de-Haen	13242
Salzsäure	min. 37 %; Semiconductor Grade VLSI PURANAL	Honeywell	17610
Schwefelsäure	95-97 %; VLSI PURANAL	Honeywell	17611
Calciumchlorid	min. 93 %; granular, anhydrous	Sigma-Aldrich	21074
Iodometrische Bestimmung des Chlorgasgehaltes im Strahlmedium			
Essigsäure	min. 99,8 % PURANAL	Honeywell	17866
Iod	doppelt sublimiert zur Analyse, ACS, ISO, Reag., Ph., Eur.	Merck	1.04761.01 00
Natriumthiosulfat	0.01 mol, FIXANAL	Riedel-de-Haen	38243
Texturmittel			
Alkohole			
Methanol	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., dried, H ₂ O, ≥99.9 % (GC)	Aldrich	34940
Ethanol	puriss. p.a., ACS reagent, absolute alcohol, without additives, ≥99.8 %	Fluka	2860
1-Propanol	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., ≥99.5 % (GC)	Aldrich	33538
2-Propanol	puriss. p.a., ACS reagent, reagent ISO, reagent Ph. Eur., ≥99.8 % (GC)	Aldrich	33539
1-Butanol	puriss. p.a., ACS reagent, reagent ISO, reagent Ph. Eur., ≥99.5 % (GC)	Aldrich	33065
2-Butanol	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., ≥99 % (GC)	Aldrich	33066
1-Pentanol	puriss. p.a., ACS reagent, ≥99.0 % (GC)	Aldrich	76929
2-Pentanol	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., ≥99 % (GC)	Aldrich	33066
1-Hexanol	puriss. p.a., standard for GC, ≥99.9 % (GC)	Fluka	73117
2-Hexanol	99 %	Aldrich	128570
Dicarbonsäuren			
Oxalsäure	puriss. p.a., anhydrous, ≥99.0 % (RT)	Aldrich	75688

Malonsäure	puriss., ≥99.0 % (T)	Fluka	63290
Bernsteinsäure	puriss. p.a., ACS reagent, ≥99.5 % (T)	Aldrich	14079
Glutarsäure	purum, ≥96.0 % (T)	Fluka	49660
Adipinsäure	puriss. p.a., ≥99.5 % (HPLC)	Fluka	9582
Pimelinsäure	purum, ≥99.0 % (GC)	Fluka	80500
Hydroxycarbonsäuren			
DL-Milchsäure	ACS reagent, 85,0 – 90,0 % (w/w)	Sigma	L1893
Weinsäure	puriss., unnatural form, ≥99.0 % (T)	Fluka	95320
Zitronensäure	puriss. p.a., ACS reagent, anhydrous, ≥99.5 % (T)	Aldrich	27488
Aminocarbonsäuren			
Glycin	puriss. p.a., Reag. Ph. Eur., buffer substance, 99.7-101 %	Aldrich	33226
Nitrilotriessigsäure (NTA)	puriss. p.a., ACS reagent, for complexometry, ≥99.0 % (T)	Aldrich	72560
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	puriss. p.a., for complexometry, ≥99.0 % (KT)	Fluka	3610
Monosubstituierte Benzole			
Phenol	puriss. p.a., ACS reagent, reag. Ph. Eur., ≥99.5 % (GC)	Aldrich	33517
Benzoessäure	puriss. p.a., ACS reagent, reag. Ph. Eur., ≥99.5 % (GC)	Aldrich	33047
Benzolsulfonsäure	purum, 98,0 % (T)	Aldrich	12635
p-substituierte Toluole			
p-Kresol	puriss. p.a., ≥99.0 % (GC)	Aldrich	61030
p-Toluolsäure	purum, ≥98.0 % (GC)	Fluka	89902
p-Phenylphosphonsäure	purum, ≥98.0 % (T)	Fluka	78913
p-Toluolsulfonsäure	purum, ≥98.0 % (T)	Fluka	89762
Dihydroxybenzole			
Brenzcatechin	puriss., ≥99 % HPLC	Riedel-de-Haen	23001
Resorcin	puriss., meets analytical specification of Ph. Eur., BP, 98.5-100.5 %	Aldrich	16101
Hydrochinon	puriss., ≥99.0 % (HPLC)	Fluka	53960
Hydroxybenzoessäuren			
2-Hydroxybenzoessäure	puriss. p.a., ≥99.0 % (T)	Sigma-Aldrich	84210
3-Hydroxybenzoessäure	puriss., ≥99.0 % (T)	Fluka	54610
4-Hydroxybenzoessäure	≥99 %	Aldrich	240141
Benzoldicarbonsäuren			
1,2-Dibenzoessäure (Phthalsäure)	puriss. p.a., ≥99.5 % (T)	Sigma-Aldrich	80010
1,3-Dibenzoessäure (iso-Phthalsäure)	purum, ≥99.0 % (NT)	Fluka	86420

Verwendete Chemikalien

1,4-Dibenzoesäure (Terephthalsäure)	Puriss. p.a., ≥99.5 % (T)	Sigma-Aldrich	80010
Reinigungsmittel			
Ammoniaklösung	Min. 25 % NH ₃ ; VLSI PURANAL	Honeywell	17605
Dequest 2060s TM	~25 % (w/v) aqueous solution	Aldrich	D2565
Flusssäure	50 %; Semiconductor Grade MOS PURANAL	Honeywell	17928
PURATRON 67 TM		ICB	
Salpetersäure	Min. 69 %; VLSI PURANAL 250G	Honeywell	17512
Salzsäure	Min. 37 %; Semiconductor Grade VLSI PURANAL	Honeywell	17610
Schwefelsäure	95-97 %; VLSI PURANAL	Honeywell	17611
Wasserstoffperoxid	30 Gew.-%; VLSI PURANAL	Honeywell	17606

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Kuno Mayer
Geburtsdatum: 18. Januar 1978
Geburtsort: Jimbolia (Rumänien)

Eltern: Vater: Martin Mayer
Mutter: Carolina Bischof

Geschwister: Schwester: Karla Mayer

Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig



Schulische Ausbildung

September 1984 – Juni 1988 Grundschole in Jimbolia (Rumänien)
September 1988 – Dezember 1990 Allgemeinschole in Jimbolia (Rumänien)
Januar 1991 – Juli 1991 Förderstufe an der Konrad-Lorenz-Schole in Usingen
September 1991 – Juni 1998 Christian-Wirth-Schole (Gymnasium) in Usingen (Ts.)
Juni 1998 Erlangung der Hochschulreife

Wehrersatzdienst

Juli 1998 – August 1999 Zivildienst im Kreiskrankenhaus Usingen

Universitäre Ausbildung

September 1999 – November 2004 Studium der Chemie und der Gesellschafts- und Sozialwissenschaften an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main.
September 2003 – Februar 2005 Wissenschaftliche Hilfskraft an den Instituten der Anorganischen und Analytischen Chemie, der Organischen Chemie sowie der Didaktik der Chemie an der Goethe-Universität in Frankfurt/Main
November 2004 1. Staatsexamen

Promotion

März 2005 – August 2009 Anfertigung der Doktorarbeit am Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme ISE in Freiburg im Breisgau.

Publikationsliste

Wissenschaftliche Zeitschriften

A. Fell, K. Mayer, S. Hopman, D. Kray, *Potential and limits of chemical enhanced deep cutting of silicon with a coupled laser-liquid jet*, *Journal of Laser Applications*, **21** (1) (2009) 27-31.

S. Hopman, A. Fell, K. Mayer, M. Mesec, A. Rodofili, D. Kray, *Comparison of laser Chemical Processing and LaserMicroJet for structuring and cutting silicon substrates*, *Appl. Phys. A* **95** (2009) 857-866.

D. Kray, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, G. P. Willeke, S. W. Glunz, *Laser Chemical Processing (LCP) – A versatile tool for microstructuring applications*, *Appl. Phys. A* **93** (2008) 99-103.

Konferenzbeiträge

T. Orellana-Perez, K. Mayer, S. Schönfelder, M. Schumann, F. Granek, *Increase in Mechanical Resistance of As-Cut Mono-Crystalline Silicon Wafers by Alkaline Etching Process*, presented at the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 21 – 25 Sept. (2009) Hamburg, Germany.

S. Hopman, A. Fell, K. Mayer, C. Fleischmann, D. Kray, F. Granek, *Study of laser parameters for silicon solar cells with LCP selective emitters*, presented at the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 21 – 25 Sept. (2009) Hamburg, Germany.

A. Rodofili, K. Mayer, S. Hopman, A. Fell, C. Fleischmann, M. Mesec, F. Granek, S. W. Glunz, *Characterization of n- and p-type doping with Laser Chemical Processing (LCP)*, presented at the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 21 – 25 Sept. (2009) Hamburg, Germany.

K. Mayer, D. Kray, T. O. Perez, M. Schumann, S. W. Glunz, *New Surfactants for combined cleaning and texturing of mono-crystalline silicon wafers after wire-sawing* in Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds.: D. Lincot, H. Ossenbrink, P. Helm, 1 – 5 Sept. (2008), Valencia, Spain., 1109 – 1113.

S. Hopman, A. Fell, K. Mayer, M. Mesec, G. P. Willeke, D. Kray, *First Results of Wafering with Laser Chemical Processing* in Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds.: D. Lincot, H. Ossenbrink, P. Helm, 1 – 5 Sept. (2008), Valencia, Spain., 1131 – 1135.

A. Rodofili, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, G. P. Willeke, D. Kray, S. W. Glunz, *Local p-Type Back Surface Fields via Laser Chemical Processing (LCP): First Experiments*, in Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds.: D. Lincot, H. Ossenbrink, P. Helm, 1 – 5 Sept. (2008), Valencia, Spain, 1808 – 1811.

D. Kray, S. Hopman, A. Fell, C. Fleischmann, K. Mayer, S. W. Glunz, *Selective Emitters made by LCP for High-Efficiency Silicon Solar Cells*, presented at the International Conference on Electronic Materials, 28th July – 1st August, (2008), Sydney, Australia.

D. Kray, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, M. Mesec, R. Müller, G. P. Willeke, S. W. Glunz, et al. *Laser-Doped Silicon Solar Cells by Laser Chemical Processing (LCP) Exceeding 20% Efficiency*, presented at the 33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 12 – 16 May (2008), St. Diego, CA, USA.

D. Kray, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, M. Mesec, S. W. Glunz, G. P. Willeke, *Progress in Laser Chemical Processing (LCP) for Innovative Solar Cell Microstructuring and Wafering Applications* in Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds.: G. Willeke, H. Ossenbrink, P. Helm, 3 – 7 Sept. (2007), Milan, Italy, 1227 – 1230.

S. Hopman, A. Fell, K. Mayer, M. Aleman, M. Mesec, R. Müller, D. Kray, *Characterization of Laser Doped Silicon Wafers with Laser Chemical Processing* in Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds.: G. Willeke, H. Ossenbrink, P. Helm, 3 – 7 Sept. (2007), Milan, Italy, 1257 – 1261.

M. Schumann, M. Bergmann, F. Hass, T. Orellana, K. Mayer, A. Eyer, *Slurries for Multi-Wire Sawing – An Experimental Approach* in Technical Digest of the PVSEC-17, Fukuoka, Japan (2007) 721 – 722.

S. Baumann, D. Kray, K. Mayer, A. Eyer, G. P. Willeke, *Comparative Study of Laser Induced Damage in Silicon Wafers*, in Proceedings of 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, ed.:IEEE Electron Device Society, May (2006), Wikoala, Hawaii, USA, 1142 – 1145.

D. Kray, S. Baumann, K. Mayer, F. Haas, M. Schumann, M. Bando, A. Eyer, G. P. Willeke, *Wafering Research at Fraunhofer ISE*, presented at the 15th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules, 7 – 10 August (2005), Vail, Colorado, USA.

D. Kray, S. Baumann, K. Mayer, A. Eyer, G. P. Willeke, *Novel Techniques for Low-Damage Microstructuring of Silicon* in Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Eds.: W. Palz, H. Ossenbrink, P. Helm, 6 – 10 June (2005), Barcelona, Spain, 156 – 159.

Patentanmeldungen

K. Mayer, D. Kray, S. Baumann, B. O. Kolbesen, *Methode zur Mikrostrukturierung von Festkörperoberflächen*, DE 10 2006 003 604.2 (25.01.2006); EP 2006 1859479 (09.03.2006); WO 2006/097241 A1 (21.09.06).

K. Mayer, S. Baumann, D. Kray, B. O. Kolbesen, *Verfahren zum Materialabtrag an Festkörpern und dessen Verwendung*, DE 10 2006 003 605 A1 (25.01.2006), WO 2007/085454 A1 (02.08.2007)..

K. Mayer, D. Kray, B. O. Kolbesen, *Verfahren zum Materialabtrag an Festkörpern und dessen Verwendung*, DE 10 2006 003 608.5 (25.01.2006).

- K. Mayer, B. O. Kolbesen, *Flüssigkeitsstrahl geführtes Ätzverfahren zum Materialabtrag an Festkörpern sowie dessen Verwendung*, DE 10 2006 030 588 4 (03.07.2006); PCT /EP2007/ 005846 (02.07.2007).
- D. Kray, D. Biro, A. Mette, K. Mayer, S. Hopman, *Process and Device for the Precision-Processing of Substrates by Means of a Laser Coupled into a Liquid Stream, and Use of Same*, PCT/EP2007/000639 (25.01.2007).
- K. Mayer, M. Aleman, D. Kray, S. Glunz, A. Mette, R. Preu, A. Grohe, *Verfahren zur Präzisionsbearbeitung von Substraten und dessen Verwendung*, DE 10 2007 010 872.0 (06.03.2007).
- K. Mayer, M. Schumann, D. Kray, T. O. Peres, J. Rentsch, M. Zimmer, E. Kirchgässner, E. Zimmer, D. Biro, A. M. Rostas, *Textur- und Reinigungsmedium zur Oberflächenbehandlung von Wafern und dessen Verwendung*, DE 10 2007 058 829.3 (06.12.2007).
- K. Mayer, M. Schumann, D. Kray, T. O. Peres, J. Rentsch, M. Zimmer, *Verfahren und Vorrichtung zur Bearbeitung von Waferoberflächen*, DE 10 2007 058 876.5 (06.12.2007).
- K. Mayer, D. Kray, *Verfahren und Vorrichtung zur simultanen Mikrostrukturierung und Passivierung*, DE 10 2009 004 902.9 (16.01.2009).
- F. Granek, D. Kray, K. Mayer, M. Aleman, S. Hopman, *Solarzellen mit Rückseitenkontaktierung sowie Verfahren zu deren Herstellung*, DE 10 2009 011 305.3 (02.03.2009).
- D. Kray, F. Granek, K. Mayer, M. Aleman, S. Hopman, *Beidseitig kontaktierte Solarzellen sowie Verfahren zu deren Herstellung*, DE 10 2009 011 306.1 (02.03.2009).
- K. Mayer, F. Granek, M. Mesec, A. Rodofili, I. Krossing, K. Knapp, *Vorrichtung und Verfahren zur simultanen Mikrostrukturierung und Dotierung von Halbleitersubstraten*, DE 10 2009 011 308.8 (02.03.2009).
- K. Mayer, O. Kolbesen, *Liquid Jet-Guided Etching Method for Removing Material from Solids and also Use Thereof*, US-2009-0145880 A1 (11.06.2009).

Meine akademischen Lehrer im Rahmen meiner wissenschaftlichen Ausbildung im Fach Chemie:

Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. H. J. Bader, Prof. Dr. J. Engels, Dr. L. Fink, Dr. A. Gholami, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. J. Wachtveitl.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Weitere Personen, insbesondere Promotionsberater, waren an der inhaltlich materiellen Erstellung dieser Arbeit nicht beteiligt. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Frankfurt/Main, den 24.08.2009

Kuno Mayer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg. Der Forschungsschwerpunkt meiner Arbeit lag zum Einen auf der Entwicklung neuer laser-chemischer Verfahren zur Bearbeitung von Halbleitersubstraten, zum Anderen auf der nasschemischen Prozessierung von Solarzellen-Wafern im Anschluss an das Wafering.

Der erste Teil der Arbeit, die Entwicklung eines neuen Wafering-Verfahrens auf der Basis eines flüssigkeitsstrahlgeführten Lasersystems, entstand im Rahmen eines BMU-Projektes des Fraunhofer ISE mit den Unternehmen: Deutsche Solar, Manz Automation, REC Group und Synova SA.

Die Entwicklung eines neuen nasschemischen Verfahrens zur Prozessierung von Solarzellen-Wafern vor den Hochtemperaturschritten, welche in Kapitel 3 dieser Arbeit abgehandelt wird, war Bestandteil meiner Tätigkeit innerhalb des fraunhofer-internen WISA Solar-Chain-Projektes.

Mein Dank gilt den Projektpartnern und Instituten (Fraunhofer Gesellschaft und Johann-Wolfgang-Goethe-Universität), welche die Anfertigung dieser Arbeit möglich gemacht und unterstützt haben.

Des Weiteren möchte ich zum Abschluss meiner Arbeit noch folgenden Personen meinen besonderen Dank aussprechen:

Herrn Prof. B. O. Kolbesen (Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main) für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung meiner Arbeit,

meinen Kollegen Andreas Fell, Sybille Hopman und Matthias Mesec sowie meinen Gruppenleitern Filip Granek und Daniel Kray und meinen Abteilungsleitern Dr. S. Glunz und Pd. Dr. G. Willeke am Fraunhofer ISE für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Gespräche,

den zahlreichen wissenschaftlichen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe am Fraunhofer ISE und des Arbeitskreises Kolbesen an der Goethe-Universität Frankfurt/Main bei der Durchführung der zahlreichen Messungen und anderer unterstützender Tätigkeiten, die zum Anfertigen einer solchen Arbeit unentbehrlich waren, namentlich seien hier genannt: Arpad Mihai Rostas (FhG-ISE), Philipp Bendix (FhG-ISE), Doris Ceglarek (Uni. FFM), Yvonne Filbrand-Rosario (Uni. FFM), Christoph Fleischmann (FhG-ISE), Stephanie Henrich (FhG-ISE), Teresa Orellana-Peres (FhG-ISE), Andeas Rodofili (FhG-ISE) Mark Schumann (FhG-ISE) und Sebastian Wankmüller sowie vielen weiteren, die ich hier nicht namentlich erwähnt habe,

Herrn Prof. Roland Schindler (Fraunhofer ISE) für die Vermittlung der Promotionsstelle am Fraunhofer ISE,

und nicht zuletzt meiner Familie (Mutter, Großmutter und Schwester), der ich diese Arbeit widme, für die jahrelange materielle und moralische Unterstützung während meines gesamten Bildungsweges, ohne die dieser in seiner bisherigen Form wohl kaum möglich gewesen wäre.