



Ricerca di Sistema elettrico

# Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi del silicio

M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, E. Gambale, A. Antonaia

OTTIMIZZAZIONE DEL GUADAGNO OTTICO IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO: SVILUPPO DI TCO E METODI DI TEXTURING INNOVATIVI DEL SILICIO

M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, E. Gambale, A. Antonaia  
ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo b: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si. Subtask b.2: Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: texturing del silicio e sviluppo di differenti tipologie di TCO

Responsabile del Progetto: Paola delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 DRY TEXTURING DI WAFER DI SILICIO .....	6
2.1.1 REACTIVE ION ETCHING (RIE): METODOLOGIA SPERIMENTALE.....	7
2.1.2 TESTURIZZAZIONE DI WAFER DI SILICIO MONOCRISTALLINO CON SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> .....	12
2.2 SVILUPPO DI METODI DI RIMOZIONE DEL DANNEGGIAMENTO INDOTTO DA PROCESSI RIE .....	26
2.2.1 TRATTAMENTI DI ANNEALING TERMICO.....	30
2.2.2 TRATTAMENTI PER VIA UMIDA (WET ETCHING) CON SOLUZIONI ACIDE.....	33
2.3 SVILUPPO DI TCO INNOVATIVI.....	40
2.3.1 TCO AD ALTA MOBILITÀ .....	40
2.3.2 SVILUPPO DI TCO A BASE DI ITO E GZO.....	42
3 CONCLUSIONI.....	49
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	51
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	54

## Sommario

L'attività di ricerca condotta è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione a-Si/cSi. In particolare sono state sviluppate: opportune morfologie superficiali del wafer di silicio finalizzate all'abbattimento della frazione di luce riflessa ed al simultaneo incremento del cammino ottico nelle celle, metodi di rimozione del danneggiamento indotto dai trattamenti RIE e diverse tipologie di TCO al fine di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati mediante processi dry e senza l'uso di maschere, utilizzando plasmi di miscele gassose a base di  $SF_6/O_2$  in un sistema RIE. I processi sono stati condotti utilizzando il sistema RIE in modo non convenzionale, ossia alimentando l'elettrodo opposto al piattello porta-substrati raffreddato, riproducendo in tal modo le condizioni di lavoro di un impianto ICP-RIE con il vantaggio di fornire grandi potenze RF all'elettrodo per produrre plasmi molto densi, senza avere bombardamento ionico del substrato, con la conseguenza di lavorare in regime quasi esclusivamente diffusivo. I principali parametri di processo sono stati variati ed ottimizzati con lo scopo di ottenere una tessitura superficiale adatta a ridurre la riflessione ottica della superficie di silicio. E' emerso che tre parametri di processo hanno un ruolo determinante: composizione della miscela gassosa, pressione di lavoro e durata del processo. Dipendentemente da questi parametri il meccanismo di etching può essere modificato da isotropo ad anisotropo dando luogo a particolari superficiali di differente forma e dimensione. Sono necessari almeno 6 min di processo per ottenere cavità uniformi e profonde ed un abbattimento della riflettanza fino al 4 %. La forte riduzione di riflessione ottica del wafer associata ad una opportuna forma del texturing rende questa struttura fortemente promettente per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.

E' stata condotta un'accurata indagine sul danneggiamento superficiale indotto dai trattamenti in plasma sulla superficie del silicio condotti utilizzando miscele gassose di  $CF_4/O_2$ . I metodi di wet etching sviluppati utilizzando soluzioni acide ( $HF:HNO_3$ ) diluite con acqua sono in grado di ripristinare le proprietà del wafer non testurizzato, verificate attraverso misure di lifetime, solo dopo la rimozione di spessori superiori ai 100 nm. La rimozione degli strati superficiali ha un basso grado di isotropia e determina un innalzamento della riflettanza del wafer.

E' stata condotta la deposizione e l'ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche di film di GZO e di ITO depositati per sputtering con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. L'effetto delle caratteristiche di differenti tipologie di TCO (ITO e GZO) sulla corrente fotogenerata in dispositivi ad eterogiunzione sono stati valutati per confronto con quelli ottenuti impiegando AZO. I risultati ottenuti indicano che film di ITO e di GZO di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate possono essere utilmente utilizzati in sostituzione dell'AZO convenzionalmente impiegato nei dispositivi ad eterogiunzione. Infine è stata predisposta l'opportuna implementazione dell'impianto di sputtering esistente per poter avviare la deposizione di una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità a base di ossido di indio drogato idrogeno (IO:H) per migliorare le caratteristiche elettriche del TCO.

## 1 Introduzione

Il silicio cristallino è ancora oggi il materiale maggiormente impiegato per la realizzazione di celle solari, nonostante i processi di produzione non siano tuttora economicamente sostenibili, se non incentivati da sostegni governativi. Il continuo miglioramento del rapporto costi/prestazioni è essenziale per una crescita sostenibile del fotovoltaico. La riduzione dello spessore dei wafer di silicio è un efficace metodo per la riduzione del costo del materiale e contemporaneamente appare decisivo studiare soluzioni per garantire la massima efficienza della cella. Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno la potenzialità di alte efficienze di conversione. Ottimizzare la raccolta di luce all'interno della regione attiva del dispositivo, in questo caso il substrato in silicio monocristallino, significa aumentare la densità di corrente ottenibile.

E' evidente, quindi, l'importanza di sviluppare nuove strategie volte ad aumentare la raccolta della luce solare sia attraverso la testurizzazione della superficie del wafer di silicio, che consente di ridurre le perdite per riflessione della radiazione solare e di incrementarne il cammino ottico nel dispositivo [1, 2], sia ottimizzando la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo, costituito da un ossido trasparente e conduttivo (TCO). Divenendo i wafer più sottili i convenzionali metodi di wet etching utilizzati per testurizzare le superfici dei wafer diventano non applicabili e si richiedono nuovi metodi per sviluppare superfici testurizzate altamente assorbenti. Superfici di silicio coperte da uno strato di nano o micro strutture, generalmente indicate come "black-silicon" (BSi), sopprimono efficacemente la riflessione, mentre simultaneamente migliorano lo scattering e l'assorbimento della luce [3].

Il texturing dei wafer di silicio può essere realizzato attraverso metodi di dry-etching condotti mediante Reactive Ion Etching (RIE) in alternativa ai tradizionali metodi di wet-etching [4, 5]. I metodi dry offrono il vantaggio di essere metodi a basso costo, idonei per larga area ed in grado di operare senza l'applicazione di maschere in quanto il RIE, in particolari condizioni di processo, può dar luogo ad etching anisotropo. Inoltre, è un processo a bassa temperatura e consente di trattare un solo lato per volta del substrato, con la possibilità di diversificare il grado di testurizzazione sui due lati del wafer con notevoli vantaggi per l'industria fotovoltaica. Pertanto, l'ottimizzazione e lo sviluppo di processi RIE sarebbe vantaggioso sia in termini economici che ambientali nel processo di texturing del silicio, senza l'uso di processi costosi e talvolta molto lunghi e con ridotte quantità di rifiuti da smaltire.

Jansen e altri nel 1995 proposero il cosiddetto "metodo del black-silicon" come strumento per identificare le condizioni ottimali all'ottenimento di scavi verticali sulla superficie del silicio utilizzando miscele gassose di  $SF_6-O^2-CHF_3$  [6]. Gittelman utilizza il dry etching in un plasma di cloro per ottenere BSi con migliori proprietà di assorbimento [7]. Nel 2001 Zaidi pubblica uno studio estensivo su celle solari testurizzate mediante RIE in  $SF_6/O_2$  [8]. Negli ultimi anni grande attenzione è stata dedicata da molti gruppi di ricerca [9-11] allo sviluppo ed all'ottimizzazione di questo processo. Dussart esamina l'etching del BSi ottenuto a temperature criogeniche [12], mentre Pezoldt descrive la fabbricazione di nanostrutture a temperature tra 20 e 30 °C [13]. Wafer di c-Si testurizzati mediante RIE sono stati usati in celle solari fabbricate mediante drogaggio per diffusione ottenendo risultati incoraggianti [14].

Nella precedente annualità del progetto wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati testurizzati mediante processi dry e senza l'uso di maschere, utilizzando plasmi di miscele gassose a base di  $CF_4/O_2$  in un sistema RIE. Attraverso un'attenta ottimizzazione dei principali parametri di processo sono state sviluppate opportune morfologie superficiali del wafer di silicio ottenendo una riflettanza media, pari al 5.4%, con morfologia superficiale del wafer di silicio costituita da piccole asperità di forma quasi piramidale e con distribuzione angolare dello scattering di tipo lambertiano. La forte riduzione di riflessione ottica del wafer associata ad una opportuna morfologia del texturing (piccole formazioni piramidali) rende questa struttura fortemente promettente per un efficace impiego nelle celle ad eterogiunzione. E' noto, però, che i trattamenti in plasma sulla superficie del silicio inducono un danneggiamento superficiale delle sue proprietà elettroniche, con un deterioramento della qualità dell'interfaccia a-Si:H/c-Si che non ne rendono immediato l'utilizzo. Per la realizzazione di una cella ad eterogiunzione, è fondamentale che il substrato offra una condizione adeguata, con ridotta presenza di difetti prima della deposizione dello strato ultrasottile di a-Si:H. Le attività condotte nella presente annualità hanno avuto come obiettivo principale la sperimentazione di differenti post-trattamenti di substrati di Si sottoposti a RIE per ottenere il ripristino

delle proprietà iniziali del materiale. A tale scopo sono stati sviluppati sia idonei trattamenti di annealing che opportuni trattamenti chimici di rimozione del materiale danneggiato senza ridurre eccessivamente il grado di testurizzazione della superficie e quindi le sue ottimizzate proprietà basso-riflettenti. Caratterizzazioni strutturali e la misura del tempo di vita dei portatori sono state utilizzate per valutare l'efficacia dei trattamenti condotti. Inoltre, sono stati sviluppati processi di dry etching mediante RIE utilizzando miscele di gas fluorurati a base di esafluoruro di zolfo ( $\text{SF}_6$ ), gas che ha un grado di dissociazione più elevato rispetto al  $\text{CF}_4$  e produce meno specie inquinanti. Sono stati ottimizzati i principali parametri di processo, in particolare, la chimica dei gas di processo ed il grado di anisotropia ottenibile. Le superfici testurizzate sono state caratterizzate per valutarne le proprietà di scattering ottico e confrontate a quelle ottenute utilizzando plasmi a base di  $\text{CF}_4$ .

Sempre ai fini dell'ottimizzazione del guadagno ottico dei dispositivi ad eterogiunzione era già stata esplorata la possibilità di sviluppare una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità ( $\mu > 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [15] da usare sul lato frontale per garantire sia una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella che per ridurre le perdite per assorbimento ottico dentro lo strato di TCO. Quale materiale più promettente era stato individuato l' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$  (IO:H), per la cui deposizione nella presente annualità è stata predisposta l'opportuna implementazione dell'impianto di sputtering esistente. Inoltre sono stati sviluppati i processi di deposizione mediante sputtering RF sia di ITO che di  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  (GZO) e sono state sperimentate strutture bilayers GZO/ITO. I principali parametri di processo quali potenza, pressione e temperatura del substrato sono stati ottimizzati. Essendo le proprietà elettriche ed ottiche del TCO determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza, in particolare, i film di TCO devono essere caratterizzati da alta trasparenza e buona conducibilità. Queste proprietà, potenzialmente in conflitto, devono essere attentamente bilanciate: l'ottimizzazione del TCO consiste nel trovare il miglior compromesso tra strati altamente conduttivi ed altamente trasparenti. Le proprietà ottiche ed elettriche dei film ottenuti sono state analizzate al fine di ottenere spessori interferenzialmente ottimizzati. Successivamente, i differenti strati di TCO sono stati utilizzati nelle strutture di celle ad eterogiunzione e sono state determinate le caratteristiche fotovoltaiche delle celle confrontandole con quelle di celle realizzate con TCO convenzionale.

Quindi, l'obiettivo dell'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stato finalizzato alla massimizzazione del guadagno ottico nelle celle attraverso lo sviluppo sia di TCO alternativi a quelli utilizzati attualmente che di opportune morfologie superficiali del wafer di c-Si che consentissero di ottenere bassi valori della riflettanza.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Dry-texturing di wafer di silicio

La *testurizzazione* della superficie di un wafer di silicio è una delle tecniche più efficaci per migliorare l'intrappolamento della luce all'interno di una cella fotovoltaica. Come è noto, testurizzando una superficie, ossia rendendola rugosa, la capacità di riflettere la luce incidente verso l'esterno diminuisce notevolmente e consente di aumentare fino a 50 volte il cammino ottico dei fotoni.

La testurizzazione può essere realizzata o mediante la rimozione di materiale a secco (dry etching), che si avvale di gas reattivi o plasma, oppure per via umida (wet etching), che utilizza invece soluzioni chimiche liquide per attaccare il substrato. La tecnica del dry etching è stata messa a punto successivamente rispetto al wet etching, noto come "random chemical texturing" e presenta numerosi vantaggi tra cui rimuovere quantità controllate di materiale, attaccare un solo lato del wafer, non creare ingenti quantità di reflui ambientalmente impattanti da smaltire poiché genera soltanto sottoprodotti volatili. È una tecnica "mask-less" e non richiedendo l'uso di maschere che devono poi essere rimosse, è particolarmente vantaggiosa, soprattutto su scala industriale, perché consente un risparmio di tempo ed ha costi contenuti rispetto alle altre tecniche.



Oggetto del presente studio è la testurizzazione del wafer di silicio monocristallino mediante Reactive ion etching (RIE) utilizzando miscele a base di gas fluorurati.

Nella precedente annualità del progetto wafer di silicio monocristallino di tipo p sono stati testurizzati mediante processi dry e senza l'uso di maschere, utilizzando plasmi di miscele gassose a base di  $CF_4/O_2$  in un sistema RIE. Attraverso un'attenta ottimizzazione dei principali parametri di processo sono state sviluppate opportune morfologie superficiali del wafer di silicio puntando a minimizzare le perdite ottiche per riflessione, tipiche del wafer di silicio flat, in cui, come è noto, circa il 40% della radiazione incidente viene persa. L'opportuna testurizzazione dei substrati di silicio è essenziale per abbattere le perdite ottiche e migliorare la corrente ottenibile in dispositivi EHJ.

Oggetto del presente studio è stato lo sviluppo di processi di dry etching mediante RIE utilizzando miscele di gas fluorurati a base di esafluoruro di zolfo ( $SF_6$ ), gas che ha un grado di dissociazione più elevato rispetto al  $CF_4$  e presenta residui meno inquinanti. Le caratteristiche salienti dei due processi verranno messe a confronto.

Con l'utilizzo di plasma contenente  $SF_6$  verranno ottimizzati i principali parametri di processo. In particolare, si studierà la chimica dei gas di processo e sarà valutato il grado di anisotropia ottenibile. Le superfici sottoposte a RIE saranno caratterizzate per valutare sia le proprietà di scattering ottico che l'entità del danneggiamento delle proprietà elettroniche del silicio.

### *2.1.1 Reactive Ion Etching (RIE) : Metodologia sperimentale*

Il RIE è una tecnologia di dry etching di tipo chimico-fisico reattivo usata per la modifica di superfici in processi di microfabbricazione per la sua elevata anisotropia di rimozione. Rispetto ad altri processi di plasma etching ha una più elevata velocità di rimozione combinando, sinergicamente, l'attacco chimico ad uno sputtering puramente fisico.

Un tipico sistema RIE è costituito da una camera da vuoto all'interno della quale, generalmente nella parte inferiore, sull'elettrodo alimentato, è posizionato il substrato. L'accensione del plasma tra i due elettrodi avviene mediante l'applicazione di un campo in radiofrequenza (13,56 MHz) avente una potenza di poche centinaia di watt, in modo da fornire energia sufficiente per il processo. Il campo elettrico oscillante infatti ionizza le molecole del gas alimentato strappando da esso elettroni e generando ioni e specie radicaliche. Di queste solo una parte che arriva al substrato è in grado di reagire in quanto una parte si ricombina, una parte viene pompata via, una parte si deposita sulle pareti della camera di processo.

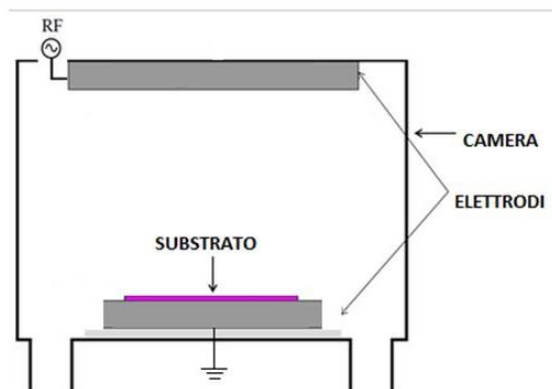
I meccanismi chimico-fisici con cui è caratterizzato il processo possono essere così schematizzati:

- 1) formazione delle specie ioniche e radicaliche in fase gas ad opera del plasma
- 2) diffusione verso la superficie del substrato e contemporaneo bombardamento delle specie ioniche
- 3) adsorbimento, migrazione e reazione delle specie radicaliche sulla superficie del silicio
- 4) desorbimento ed allontanamento dei prodotti di reazione gassosi formati per reazione delle specie reattive adsorbite ed il silicio

Il bombardamento ionico innalza o promuove la reazione tra le specie attive radicaliche ed il materiale del substrato. I radicali dovuti alla dissociazione delle specie gassose vengono adsorbiti, tipicamente con la formazione di legami di Van der Waals e/o chemiadsorbiti sul substrato mediante la formazione di legami covalenti.

Il risultato di un trattamento di modifica di un substrato è dipendente dalle condizioni di processo nonché dalla geometria del reattore utilizzato, pertanto, di seguito verrà descritto quello utilizzato nei nostri laboratori per condurre la sperimentazione.

L'apparecchiatura, è costituita da una camera in alluminio all'interno della quale sono alloggiati gli elettrodi alimentati in radiofrequenza. L'elettrodo inferiore, su cui è posizionato il campione da sottoporre al trattamento, è dotato di un sistema di raffreddamento ad acqua mediante un chiller che consente di regolare la temperatura nel range 10-80°C.



**Figura 1. Schema delle camera RIE con alimentazione RF sull'elettrodo superiore utilizzato per condurre l'attacco in plasma della superficie del silicio.**

Nell'impianto RIE su descritto c'è la possibilità di alimentare in radiofrequenza entrambi gli elettrodi. Il risultato di attacco nelle due configurazioni è diverso perché legato ad un differente meccanismo chimico-fisico del processo a seconda che l'alimentazione RF è sull'elettrodo inferiore o su quello superiore. In generale il processo RIE è controllato dalla diffusione delle specie reattive sul substrato, fenomeno che risulta prevalente nell'alimentazione dell'elettrodo superiore mentre è prevalente il fenomeno dello sputtering fisico nel caso dell'alimentazione dell'elettrodo inferiore.

E' noto che un efficace etching chimico-fisico del silicio da plasma di gas fluorurati, è condotto mediante sistemi Inductively Coupled Plasma (ICP) per l'accensione ed il mantenimento del plasma in camera di processo, mentre sull'elettrodo porta-substrato è fornita soltanto una piccola potenza RF [16]. Questa scelta consente di avere una ricca densità di plasma ed un contenuto bombardamento ionico sul substrato. Viceversa, in un apparato RIE convenzionale accade che per avere un plasma molto ricco si rende necessario alimentare l'elettrodo porta-substrato a potenze RF molto elevate producendo così bombardamenti ionici molto energetici, che spostano il processo di etching verso una rimozione di Si di tipo fisico (scavo prodotto da ioni accelerati) e deprimendo molto la rimozione chimica (prodotta da specie radicaliche diffondenti verso il Si). Promuovere l'etching da bombardamento ionico a danno della rimozione chimica significa privilegiare etching di tipo fortemente isotropo, cioè l'opposto di quanto si vuole ottenere. In base alle considerazioni su svolte, il nostro approccio è stato quello di utilizzare un convenzionale RIE con elettrodo alimentato in RF in posizione opposta al piattello porta-substrati raffreddato con chiller (vedi Fig. 1). Questa scelta ha il vantaggio di poter fornire grandi potenze RF all'elettrodo, producendo plasmi molto densi, senza produrre bombardamenti ionici eccessivamente energetici sul substrato di Si.

In definitiva, la modalità operativa da noi scelta (alimentare l'elettrodo opposto a quello del substrato di Si) consente di riprodurre quasi perfettamente le caratteristiche di funzionamento di un impianto ICP-RIE, con una serie di conseguenze positive (avere plasmi molto ricchi di specie attive e favorire largamente l'etching anisotropo prodotto da specie radicalica  $F^*$  diffondente verso il Si).

Il processo RIE per l'etching del silicio con un'alimentazione di esafluoruro di zolfo ( $SF_6$ ) e ossigeno ( $O_2$ ) è spesso usato per ottenere strutture con una spiccata anisotropia ed una elevata velocità di reazione. L'esafluoruro di zolfo,  $SF_6$ , è uno dei gas più frequentemente usati per l'attacco sul silicio e sul suo ossido,  $SiO_2$  in quanto abbastanza facile da manipolare, non corrosivo ed a bassa tossicità.

In un processo RIE le reazioni che avvengono in un plasma  $SF_6/O_2$  sono molteplici e portano alla formazione di ioni, radicali, elettroni e fotoni [17], come riportato in Tabella 1.

Generalmente, in un processo RIE, il plasma genera le specie reattive che penetrano per diffusione nello strato più superficiale, dove reagiscono e generano prodotti volatili che si allontanano per desorbimento. L'insieme dei processi che intervengono in un processo RIE condotto in un plasma di  $SF_6$  è schematicamente illustrato nella figura 2.



Tabella 1. Principali reazioni in fase plasma SF<sub>6</sub>/ O<sub>2</sub>

	Reazioni e prodotti in fase gas	Tipo di reazione
1	$SF_6 + e \leftrightarrow SF_5^* + F^* + e$	Dissociazione (produzione di radicali)
2	$SF_5 + e \leftrightarrow SF_4^* + F^* + e$	
3	$SF_4 + e \leftrightarrow SF_3^* + F^* + e$	
4	$SF_3 + e \leftrightarrow SF_2^* + F^* + e$	
5	$O_2 + e \leftrightarrow 2O^* + e$	
6	$SF_5^* + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + 3F^*$	Reazioni radicaliche (radicale – molecola)
7	$SF_5^* + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + F_2 + F^*$	
8	$SF_4^* + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + 2F^*$	
9	$SF_4^* + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + F_2$	
10	$SF_3^* + O_2 \rightarrow SO_2F_2 + F^*$	
11	$SF_5^* + O^* \rightarrow SOF_2 + 3F^*$	Ricombinazioni (radicale-radicale)
12	$SF_5^* + O^* \rightarrow SOF_2 + F_2 + F^*$	
13	$SF_4^* + O^* \rightarrow SOF_2 + 2F^*$	
14	$SF_4^* + O^* \rightarrow SOF_2 + F_2$	
15	$SF_3^* + O^* \rightarrow SOF_2 + F^*$	
16	$SF_6 + e \rightarrow SF_5^+ + F^* + 2e$	Ionizzazione
17	$SF_6 + e \rightarrow SF_4^+ + F_2 + 2e$	
18	$SF_6 + e \rightarrow SF_3^+ + F_2 + F^* + 2e$	
19	$SF_6 + e \rightarrow SF_6^-$	"attachment" elettrone -molecola
20	$SF_4 + e \rightarrow SF_3^- + F^*$	
21	$SF_4 + e \rightarrow SF_3 + F^-$	
22	$F_2 + e \rightarrow F^* + F^-$	
23	$SF_6 + SF_6^- \rightarrow SF_5^- + F^* + SF_6$	Reazione ione -molecola
24	$SF_6 + SF_5^- \rightarrow F^- + SF_4 + SF_6$	
25	$Si + 4F^* \rightarrow SiF_4$	Reazioni in fase eterogenea (solido-radicale)
26	$Si + 2O^* \rightarrow SiO_2$	
27	$SiO_2 + 4F^* \rightarrow SiF_4 + O_2$	
28	$Si + O_x + F_y \rightarrow SiO_xF_y$	

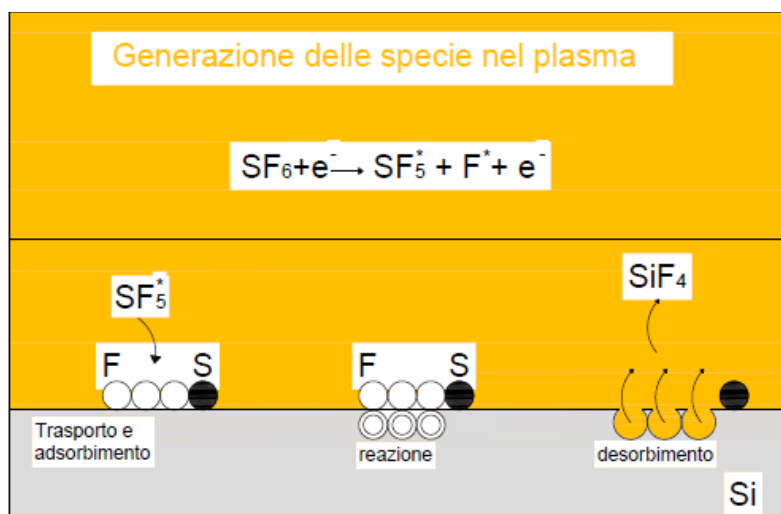
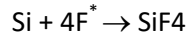


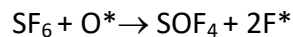
Figura 2. Schematizzazione del processo RIE

La reazione globale di rimozione del silicio è la seguente:



Il prodotto di reazione,  $\text{SiF}_4$ , tra il silicio e le specie attive, è un composto altamente volatile, la cui reazione di formazione è esotermica e lascia facilmente la superficie del silicio stesso. Questo meccanismo rende molto rapido e poco selettivo nei confronti dell'orientazione cristallografica il trattamento di erosione che è prevalentemente isotropo.

L'aggiunta di  $\text{O}_2$  (generalmente in quantità comprese tra il 5 ed il 15%) in un plasma formato da  $\text{SF}_6$ , aumenta la concentrazione di radicali  $\text{F}^*$  e, conseguentemente, accelera il processo di etching secondo la reazione:



I radicali fluoro  $\text{F}^*$  insieme ai radicali ossigeno passivano la superficie del silicio producendo specie ossidate del tipo  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ , contribuendo ad aumentare l'anisotropia del processo attraverso un meccanismo chimico di ossidazione della superficie e successiva rimozione dell'ossido da parte dei radicali fluorurati. Una versione schematica del processo RIE che coinvolge  $\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2$  è mostrato nella figura 3.

La testurizzazione di una superficie di silicio esposta ad un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  in un processo cosiddetto "mask-less" avviene attraverso il verificarsi di tre reazioni:

- 1) attacco del silicio ad opera di radicali  $\text{F}^*$  con la produzione di  $\text{SF}_4$  attraverso una reazione esotermica
- 2) deposizione di un film di  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  di passivazione che localmente inibisce il processo di etching
- 3) rimozione del film di  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  attraverso bombardamento ionico (prevalentemente  $\text{SF}_x^+$ ) della superficie

Il processo si basa su un effetto di auto-mascheramento che è il risultato della simultanea influenza di una componente di etching chimico isotropo e di un etching fisico diretto ed è presente solamente per certe combinazioni della pressione di processo, della temperatura del substrato e soprattutto della distribuzione energetica degli ioni in arrivo. Se l'energia è troppo alta lo spessore dello strato di passivazione è basso o assente, se lo spessore è alto può inibire il processo di etching da parte dei radicali  $\text{F}^*$ . Questo meccanismo di competizione etching/passivazione porta alla formazione di microstrutture random con particolari morfologici di differente forma e dimensioni sulla superficie del silicio aventi un alto rapporto d'aspetto.

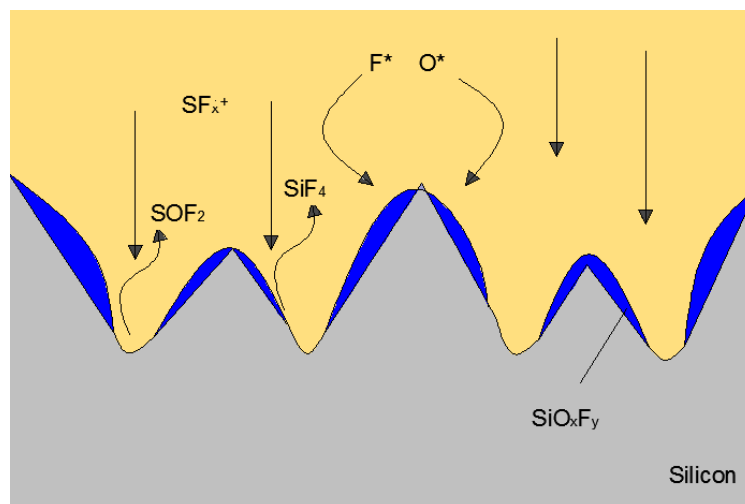


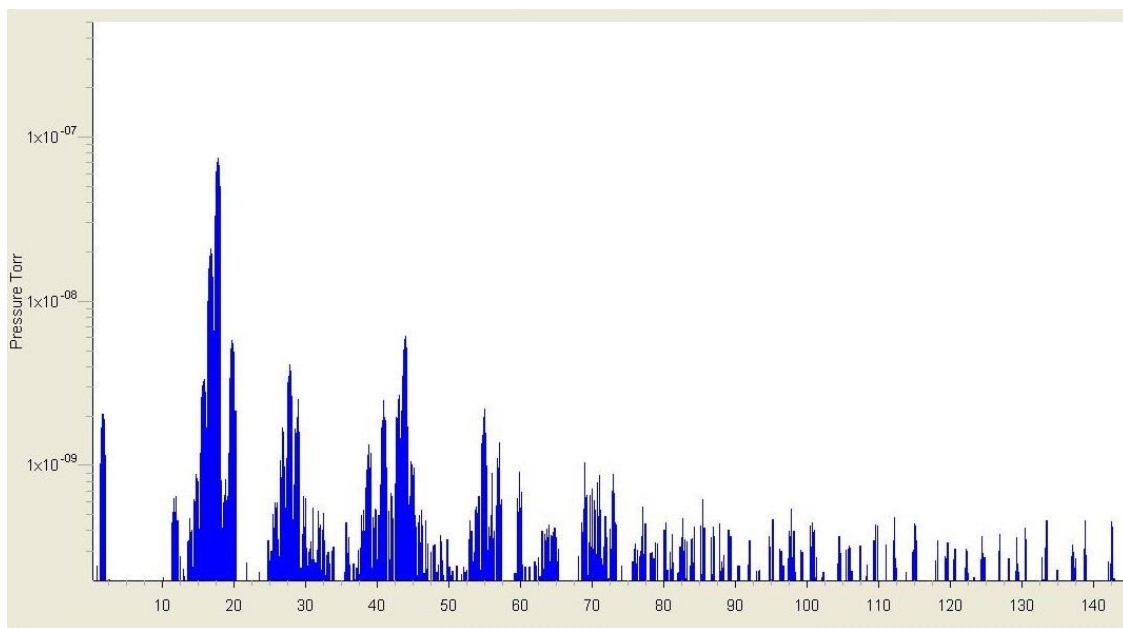
Figura 3. Schema delle specie presenti in un plasma  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  e dei prodotti di reazione.

Il meccanismo di etching può, quindi, essere modificato da isotropo ad anisotropo attraverso una opportuna ottimizzazione dei parametri di processo. Nel processo di texturing del silicio l'anisotropia è indotta dalla differente reattività dei piani cristallini del Si nei confronti del fluoro e contemporaneamente dalla passivazione risultante dal plasma di miscele  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . La superficie del silicio testurizzato assume

spesso un colore scuro (black silicon) per effetto dell'intrappolamento di luce dovuto all'elevata rugosità [6].

La composizione del plasma e delle specie reagenti sul silicio è importante per determinare la natura dei processi chimico-fisici che avvengono nonché la natura dei prodotti di reazione e l'effettivo verificarsi del processo di etching. L'ottenimento di informazioni che riguardano le variabili del processo e la loro interdipendenza, come ad esempio il contributo nell'alimentazione della percentuale di ossigeno, la velocità di formazione delle specie in fase gas e/o solida, la velocità di etching, possono aiutare ad ottimizzare le differenti variabili di processo. Va detto che l'evoluzione delle frazioni molari delle specie  $SF_6$ ,  $SF_4$ ,  $SiF_4$  e  $SOF_2$  e la velocità di etching [18] sono funzioni della superficie del wafer esposta al processo [19]. Il tempo di residenza delle specie nel reattore, definito come  $tr = pV/F$ , dove  $p$  è la pressione totale (torr),  $F$  la velocità di flusso del gas alimentato ( $Torr\ cm^3$ ) e  $V$  il volume del reattore ( $cm^3$ ), a pressione costante varia con il flusso dei reagenti. L'evoluzione della concentrazione della specie  $SF_4$  con il flusso mostra che più lungo è il tempo di residenza (cioè più è alta la pressione) maggiore è la probabilità di decomporre  $SF_6$  e quindi aumentare la concentrazione di  $SF_4$ .

Per meglio identificare le specie generate nel plasma durante il processo sono state condotte misure sperimentali di spettrometria di massa. Nelle figure 4 e 5 sono riportati gli spettri ottenuti in assenza di gas di processo ed in presenza di plasma generato con flusso di  $SF_6$  e  $O_2$  rispettivamente.



**Figura 4. Spettro generato in assenza di gas di processo**

Nel primo spettro ottenuto in assenza di gas di processo sono presenti una serie di picchi imputabili a gas inerti, acqua e composti lubrificanti relativi al pompaggio chemiadsorbiti dalle pareti della camera. Queste specie non prendono parte al processo e la loro composizione rimane costante prima e durante il processo. Dal confronto dei due grafici è possibile individuare e isolare i picchi relativi al processo di etching. Nella figura 5 è evidente che la specie presente in maggior concentrazione nei prodotti è  $SF_5^+$  seguita da  $SF_3^+$  e le successive decomposizioni dell'esafluoruro di zolfo ad opera del plasma, confermando i risultati riportati in letteratura. Il silicio rimosso viene allontanato dall'ambiente di reazione sotto forma di  $SiF_4$  che a sua volta è parzialmente decomposto in fase plasma in  $SiF_3^+$  e  $SiF_2^{++}$  prima di essere aspirato dal sistema di pompaggio.

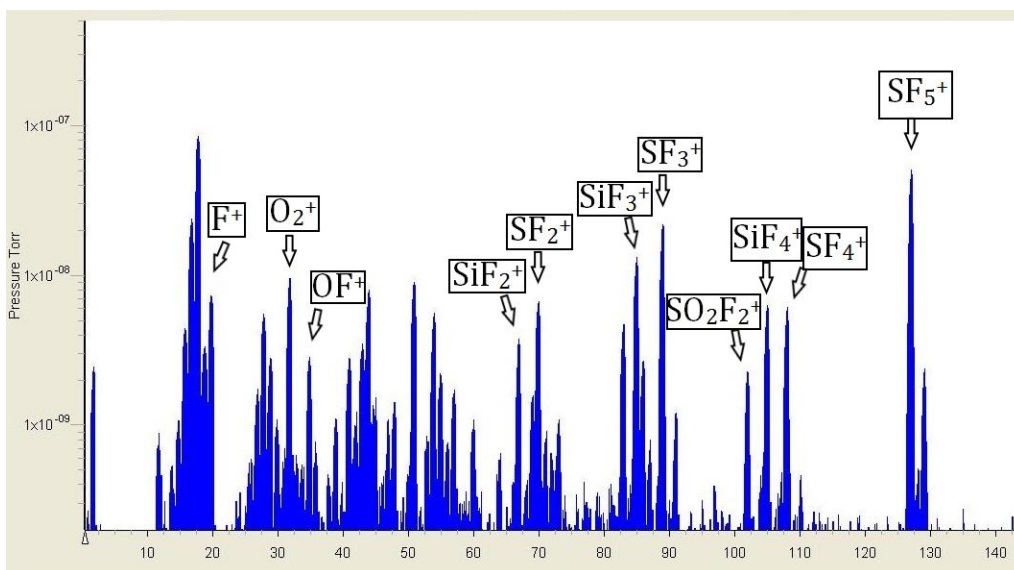


Figura 5. Spettro generato durante la fase di etching con  $SF_6$  e  $O_2$

### 2.1.2 Testurizzazione di wafer di silicio monocristallino con $SF_6/O_2$

La sperimentazione è stata condotta utilizzando wafer di silicio monocristallino di tipo p con orientazione (100), di spessore 250  $\mu m$ , monolappati ed aventi una resistività tra 1- 5  $\Omega \cdot cm$ .

Prima di ogni trattamento di etching i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di pulizia standardizzato denominato RCA, con lo scopo di rimuovere depositi e contaminanti dovuti al processo di produzione dei wafer ossia residui del taglio, film organici insolubili, ioni metallici e l'ossido superficiale nativo.

I campioni, prima del trattamento RIE, sono stati pesati con lo scopo di valutarne la perdita di peso dopo l'etching e quindi la velocità di rimozione del materiale.

Prima del processo chimico reattivo in  $SF_6/O_2$  è stato condotto un processo di "ricondizionamento" della superficie del Si sviluppato nella precedente annualità del progetto [20]. Nello specifico, un primo step in plasma riducente (utilizzando una miscela  $H_2-Ar$ ) per attivare la superficie ed un secondo step in plasma ossidante ( $O_2$ ) per ossidare la superficie ripristinando l'ossido nativo. Questi due step preliminari migliorerebbero l'efficacia e l'uniformità del processo di etching vero e proprio condotto successivamente con plasma da gas fluorurati per la loro capacità di riprodurre superfici di silicio sempre uguali (in termini di tipologia chimica e spessore dell'ossido di silicio) a prescindere dal wafer di volta in volta utilizzato per il trattamento di etching e dalla sua storia di precedenti trattamenti wet di pulizia incidendo, quindi, molto sulla buona ripetibilità del successivo processo testurizzante.

Tutti i processi sono stati condotti posizionando il campione sul catodo, mantenuto ad una temperatura di 15°C mediante un bagno termostatico con circolazione esterna di acqua. Prima di effettuare il processo, nella camera RIE si raggiunge un vuoto base dell'ordine di  $10^{-7}$  mbar, allo scopo di favorire il desorbimento di specie indesiderate ed eventualmente adsorbite sia sul wafer che sulle pareti interne della camera. La testurizzazione dei wafer di silicio è stata condotta ottimizzando attentamente i seguenti parametri del processo RIE:

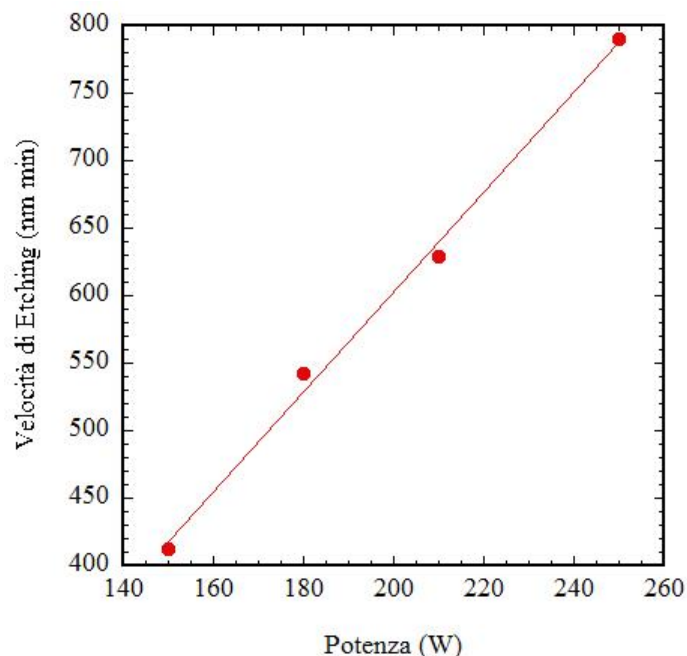
- potenza RF,
- composizione della miscela gassosa e flusso totale dei gas,
- pressione di processo,
- durata del processo.

La caratterizzazione ottica delle superfici è stata effettuata con spettrofotometro UV-VIS-NIR nel range 200-1500 nm. E' stata misurata la riflettanza spettrale totale e diffusa delle superfici, da cui è stato calcolato sia il fattore di Haze, parametro che rappresenta la percentuale della luce riflessa sulla superficie del materiale che subisce scattering, che la riflettanza totale media nell'intervallo di lunghezze d'onda d'interesse dei dispositivi fotovoltaici, ossia 300-1000 nm. Il parametro di Haze può essere ben considerato come una misura indiretta della rugosità della superficie trattata. La rugosità e la morfologia superficiale sono state valutate mediante microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia elettronica a scansione (SEM) rispettivamente.

Le caratteristiche della morfologia superficiale sono risultate fortemente dipendenti dalle condizioni di processo utilizzate e, a tale scopo, gli effetti indotti da differenti condizioni di processo sulla morfologia superficiale del wafer sono stati sistematicamente analizzati al fine di ottimizzarne le proprietà di scattering.

La prima fase dell'ottimizzazione del processo ha riguardato la messa a punto della potenza RF ottimale ai fini di una efficiente rimozione. Sono state esplorate differenti potenze del generatore, precisamente 150, 180, 210 e 250 W, mantenendo costanti tutti gli altri parametri di processo quali pressione, alimentazione della miscela gassosa di SF<sub>6</sub> e O<sub>2</sub> e durata del processo.

In Figura 6 è riportato l'andamento della velocità di etching in funzione della potenza di alimentazione. La velocità di attacco aumenta linearmente all'aumentare della potenza applicata da circa 400 nm/min per potenze di 150W a circa 800 nm/min per potenze di 250W. Conseguentemente la stessa variazione lineare si riscontra nello spessore di materiale rimosso, valutato per differenza di pesata del wafer prima e dopo il processo, che varia tra 2.5 µm e 4.7 µm a 150W e 250W rispettivamente. E' noto che all'aumentare della potenza applicata aumenta sia il numero delle specie ionizzate nel plasma che la loro energia, la quale ne favorisce una maggiore mobilità superficiale. Dall'analisi dei risultati si evidenzia che l'aumento della concentrazione e dell'energia delle specie coinvolte nell'etching favorisce quindi la velocità di rimozione.



**Figura 6. Andamento della velocità di etching in funzione della potenza di processo.**

Le superfici sottoposte all'etching sono state caratterizzate otticamente ed è stato valutato il fattore di haze per evidenziare la presenza di scattering dovuto a testurizzazione della superficie.

Il valore del fattore di haze valutato nell'intervallo di lunghezza d'onda da 300 a 1000 nm è riportato in Figura 7 in funzione della potenza. La figura mostra che a 150W il fattore di scattering è del 60% ed aumenta fino a valori superiori al 95% all'aumentare della potenza a 180W, rimanendo costante per gli ulteriori aumenti. Si deduce, quindi, che il massimo effetto scatterante delle superfici si ottiene già a 180 W, potenze più alte non determinano ulteriori miglioramenti.

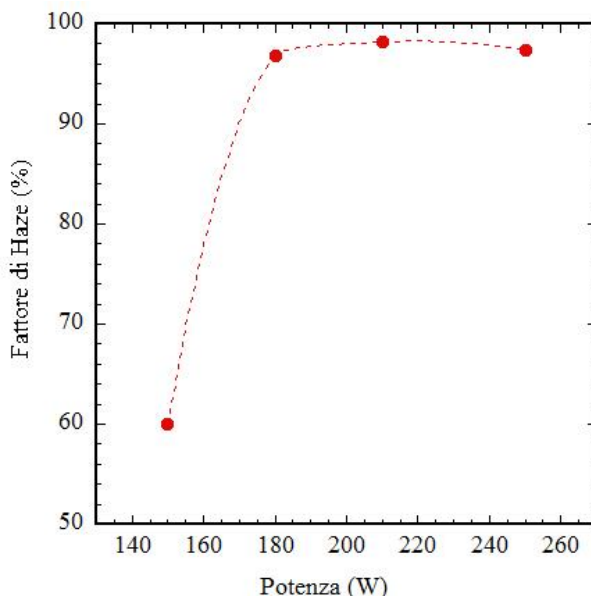


Figura 7. Andamento del fattore di haze in funzione della potenza di processo.

Quando si sottopone un substrato di silicio ad un plasma costituito da solo SF<sub>6</sub>, il processo di reazione avviene attraverso una serie di steps quali la generazione dei radicali del fluoro ed il successivo attacco su silicio. Il prodotto di reazione, SiF<sub>4</sub>, tra il silicio e le specie attive, è un composto altamente volatile, la cui reazione di formazione è esotermica e lascia facilmente la superficie del silicio stesso. Questo meccanismo rende molto rapido e poco selettivo nei confronti dell'orientazione cristallografica il trattamento di erosione che è prevalentemente isotropo.

Si tende generalmente ad incrementare la concentrazione di radicali F\*. In particolare, l'aggiunta di quantità controllate di O<sub>2</sub> in un plasma formato da SF<sub>6</sub>, aumenta la concentrazione di radicali F\* e, conseguentemente, accelera il processo di etching. L'ossigeno inoltre favorisce l'anisotropia del processo inducendo un meccanismo chimico di ossidazione della superficie e successiva rimozione dell'ossido da parte dei radicali fluorurati. I radicali fluoro F\* insieme ai radicali ossigeno passivano la superficie del silicio producendo specie ossidate del tipo Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub> che producono un effetto di mascheratura, promuovendo selettivamente l'attacco del Si.

All'SF<sub>6</sub>, il cui flusso è stato mantenuto costante a 12 sccm, sono state aggiunte quantità crescenti di ossigeno nella miscela gassosa, a partire da 1 sccm fino a 4 sccm al fine di raggiungere il contenuto ottimale, mantenendo costanti tutti gli altri parametri di processo quali pressione, potenza rf e durata del processo.

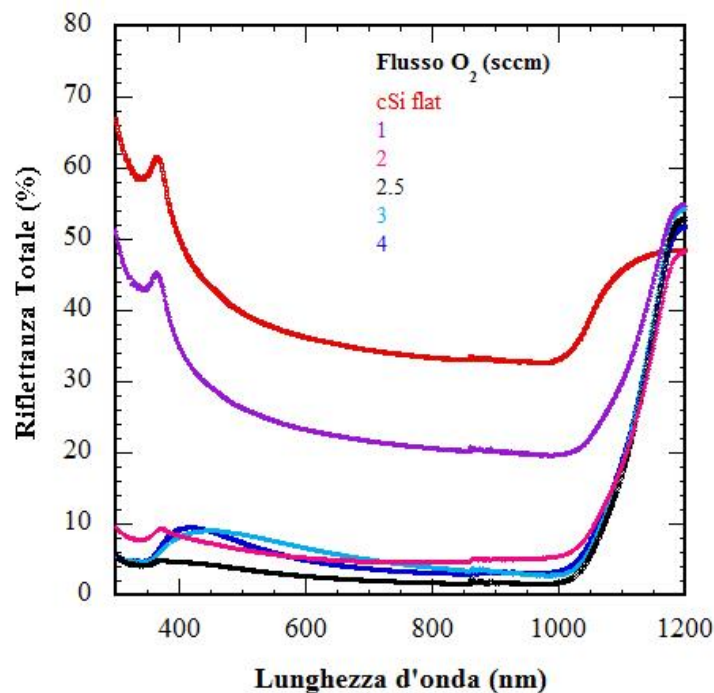
La velocità di etching come mostrato in Tab. 2 aumenta all'aumentare del flusso di ossigeno nell'alimentazione gassosa con andamento pressoché lineare variando da circa 400 nm/min a bassi valori di O<sub>2</sub> fino a circa 850 nm/min per alti flussi di O<sub>2</sub>, confermando una maggiore produzione di radicali F\* nel plasma che accelera il processo di rimozione. Conseguentemente anche lo spessore di materiale rimosso dalla superficie del wafer aumenta all'aumentare del flusso di O<sub>2</sub>.



**Tabella 2. Velocità di etching e spessore di materiale rimosso a differente contenuto di ossigeno nella miscela gassosa.**

Flusso di O <sub>2</sub> (sccm)	Spessore rimosso (μm)	Etching Rate (nm/min)
1	2.44	407
2	3.25	542
2.5	4.10	683
3	4.15	691
4	5.09	848

Nella figura 8 sono riportate a confronto le riflettanze spettrali dei campioni trattati in plasma con differente contenuto di ossigeno nella miscela gassosa. Nello stesso grafico è riportata la riflettanza del Si non sottoposto a trattamento in plasma per il quale si misura una riflettanza media del 39.6 % nell'intervallo di lunghezza d'onda 300-1000 nm. In tutti i campioni sottoposti ad attacco RIE le curve di riflettanza sono sensibilmente più basse rispetto al campione senza trattamento in plasma. Si può osservare che l'aggiunta di 1 sccm di O<sub>2</sub> abbassa la curva di riflettanza, rispetto al silicio non trattato fino ad un valore medio di circa il 26%, ulteriori aggiunte di O<sub>2</sub> abbassano la riflettanza totale al di sotto del 10%. Pertanto per flussi di ossigeno pari o superiori a 2 sccm si ottiene un notevole abbattimento della riflettanza totale producendo campioni con caratteristiche simili.



**Figura 8. Riflettanza spettrale ottenuta a differenti flussi di ossigeno, tra 1e 4 sccm, nella miscela gassosa. Nella stessa figura è riportata per confronto la riflettanza di un wafer di silicio flat .**

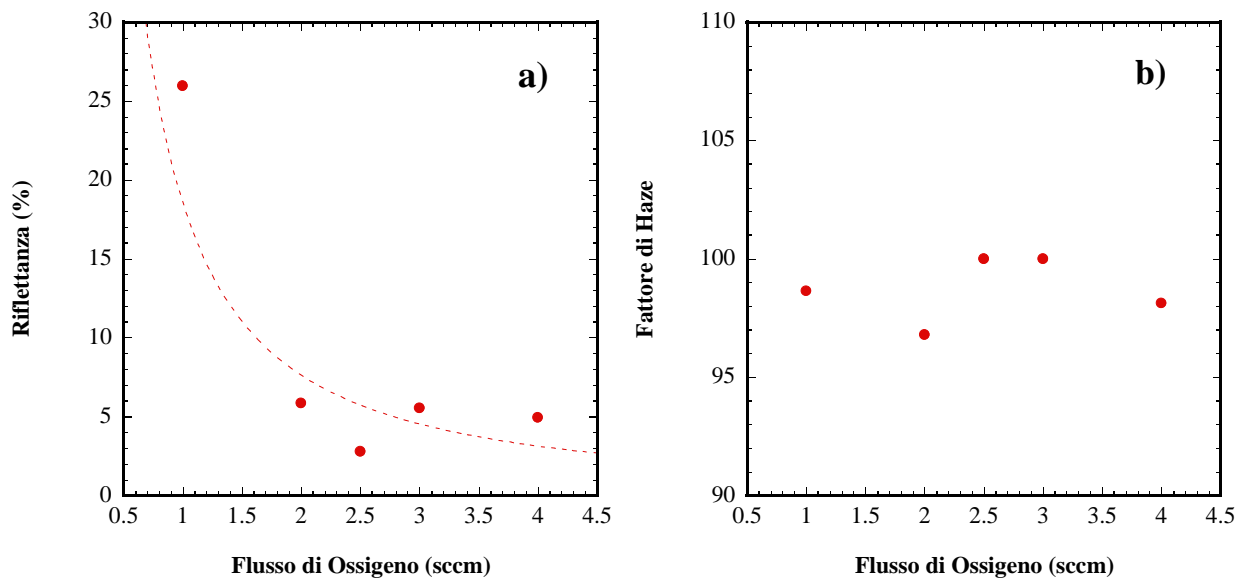


Figura 9. Andamento a) della riflettanza totale media e b) del fattore di haze in funzione del flusso di ossigeno nella miscela gassosa. La linea tratteggiata è solo un aiuto visuale.

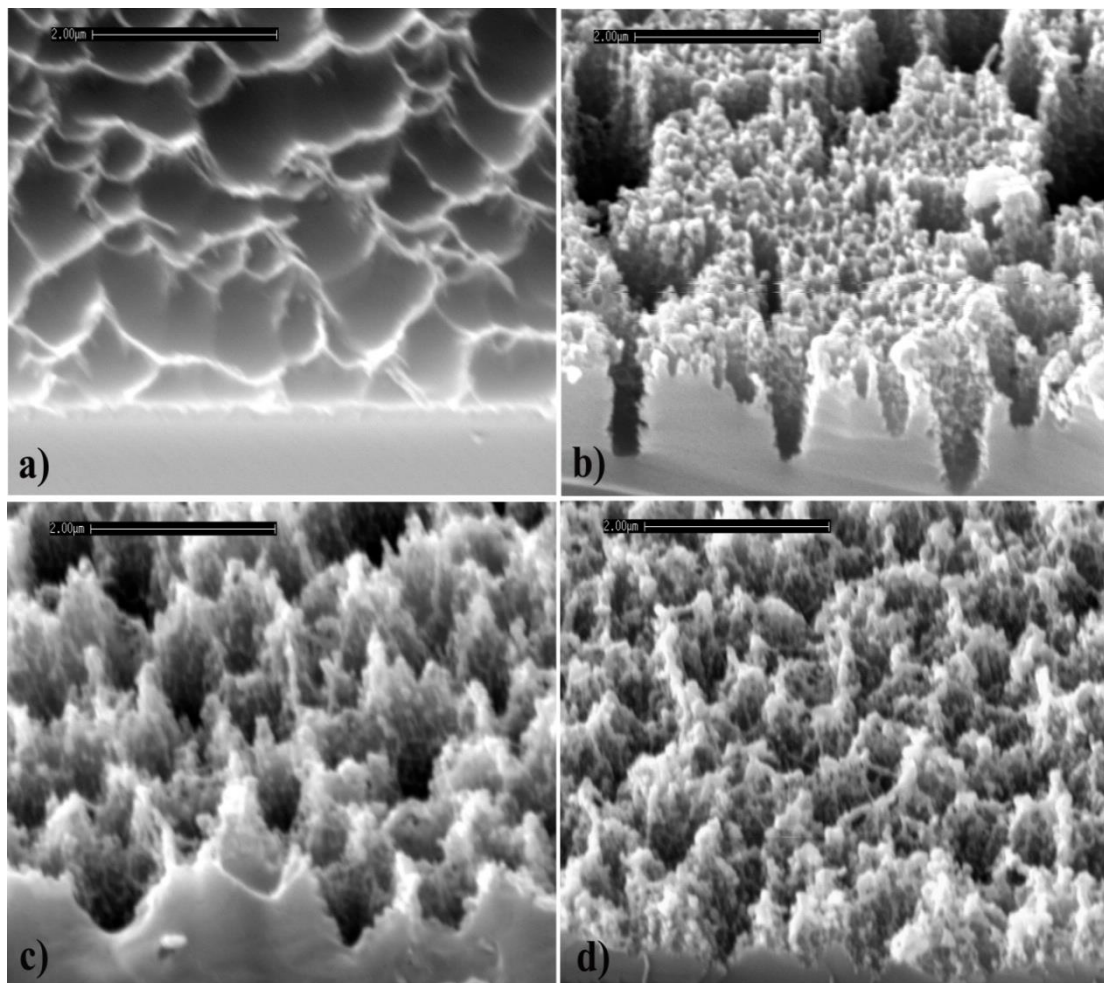


Figura 10. Immagini SEM della morfologia superficiale di wafer attaccati in plasma di SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> per differenti flussi di ossigeno nella miscela gassosa: a) 1 sccm, b) 2 sccm, c) 3 sccm e d) 4 sccm.

Dai valori della riflettanza totale media riportata in Fig. 9a si evidenzia che esiste un minimo di riflettanza (2.8 %) che viene raggiunto con flusso di ossigeno di 2.5 sccm mentre per flussi superiori a 3 sccm si attesta intorno al 5%. Il fattore di haze, i cui valori oscillano intorno al 97%, in funzione del contenuto di ossigeno nella miscela gassosa (vedi Fig. 9b) indica che non ci sono differenze sostanziali tra i vari campioni.

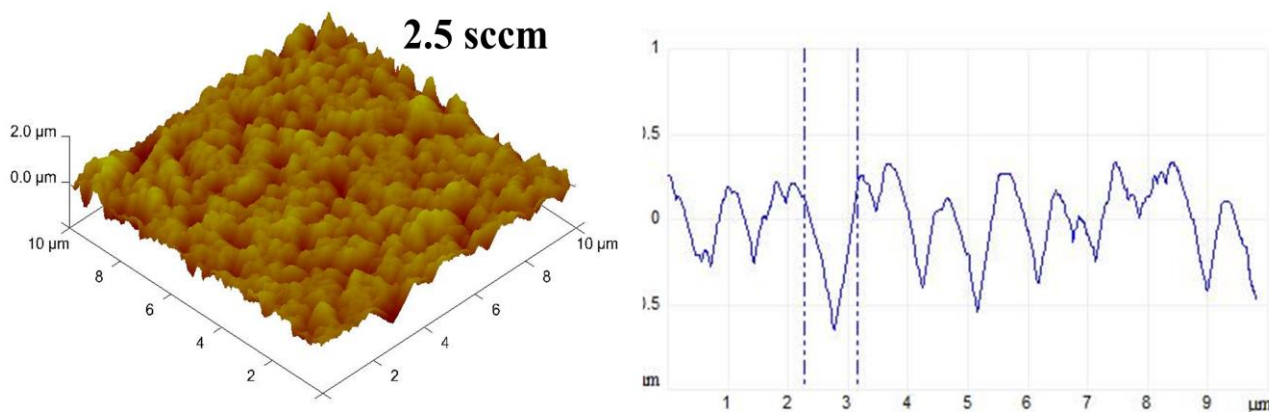
In Fig. 10 è mostrata la morfologia superficiale di wafer trattati in plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> utilizzando differenti contenuti di O<sub>2</sub> da 1 a 4 sccm. Si osserva che a bassi contenuti di O<sub>2</sub> la superficie è costituita da un'alta densità di strutture concave poco profonde, aventi un'ampiezza compresa nel range 0.5-2 μm. All'aumentare del contenuto di O<sub>2</sub> si osserva un profondo cambiamento della morfologia superficiale, con la formazione di pori di differente ampiezza e profondità. Ad un contenuto di O<sub>2</sub> pari a 2 sccm la superficie è formata da cavità piccole e poco profonde intervallate dalla presenza di poche cavità di profondità uguale o superiore al micron. Continuando ad aumentare la quantità di O<sub>2</sub> le cavità assumono sempre più la forma di piramidi invertite, le dimensioni diventano più uniformi, sia l'ampiezza che la profondità sono intorno ad 1 μm, mentre a contenuti di O<sub>2</sub> pari a 4 sccm la profondità delle cavità si riduce ed assumono un aspetto filamentoso con forma irregolare.

**Tabella 3. Andamento della rugosità quadratica media e dell'incremento dell'area superficiale al variare del contenuto di O<sub>2</sub> nella miscela gassosa.**

Flusso O <sub>2</sub> (sccm)	Incremento area superficiale rispetto al campione flat (%)	Rugosità quadratica media Rq (nm)
1	29.3	159
2	43.1	113
2.5	200	283
3	174	291
4	144	158

Dall'osservazione delle superfici mediante AFM è stata ricavata sia la rugosità quadratica media (RMS) che l'incremento dell'area superficiale rispetto al campione flat. Dai dati riportati in Tab. 3 si osserva che all'aumentare del contenuto di O<sub>2</sub> nella miscela gassosa si ha un aumento sia dell'RMS che dell'area superficiale che raggiungono il massimo valore a flussi di O<sub>2</sub> tra 2.5 e 3 sccm per poi diminuire a flussi più alti. Questo andamento concorda con i risultati derivati dall'osservazione SEM delle superfici in precedenza riportati.

Il cambiamento delle strutture superficiali da forma concava a cavità del tipo piramidi invertite si apprezza anche dalle analisi effettuate mediante microscopia a forza atomica. Dall'analisi AFM si osserva che le cavità (ottenute con 1 sccm di O<sub>2</sub>) sono molto ampie (fino a 2 μm) e poco profonde (circa 0.5 μm) ed evolvono all'aumentare del flusso di O<sub>2</sub> verso strutture meno ampie (circa 1 μm) e più profonde fino a raggiungere il micron di profondità, profondità che però si riduce per flussi troppo alti di ossigeno. A flussi di O<sub>2</sub> superiori a 2 sccm il numero delle cavità aumenta, assumono l'aspetto di piramidi invertite le cui pareti diventano meno ripide all'aumentare del contenuto di O<sub>2</sub> ed aumenta la rugosità superficiale. Infine a flussi più alti (4 sccm) di O<sub>2</sub> è evidente una maggiore irregolarità superficiale. Questi risultati sono in perfetto accordo con la caratterizzazione SEM. Nella fig. 11 è mostrata l'immagine tridimensionale della superficie ed il relativo profilo derivato lungo una linea di scansione ad un contenuto di O<sub>2</sub> di 2.5 sccm nella miscela gassosa. A questo contenuto di ossigeno nella miscela gassosa si ottiene il miglior profilo di scavo, ossia più regolare ed uniforme.



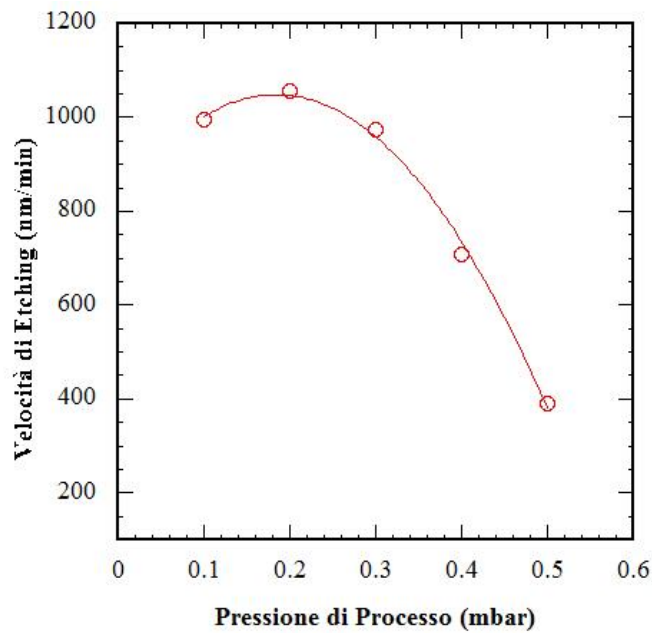
**Figura 11. Proiezione 3D dell'immagine AFM (area delle scansioni 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ ) e relativo profilo dei particolari morfologici per campioni ottenuti con un contenuto di ossigeno di 2.5 sccm nella miscela gassosa.**

Come detto in precedenza l'aggiunta di piccole quantità di  $\text{O}_2$  ad un plasma di  $\text{SF}_6$  aumenta la densità di atomi di F nella scarica e quindi la velocità di attacco. La miscela  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  dissocia principalmente in radicali  $\text{SF}_5^*$  (poco  $\text{SF}_4^{**}$ ),  $\text{F}^*$  e  $\text{O}^*$ , mentre l'aumento degli atomi di fluoro è dovuto alle reazioni dell'ossigeno con l' $\text{SF}_x^*$  che forma  $\text{SO}_2$  ed  $\text{SOF}_4$ . Più alti contenuti di  $\text{O}_2$  portano alla formazione di un film inorganico passivante di  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$  sulla superficie del silicio e la velocità di etching è principalmente controllata dallo spessore di questo sottile film piuttosto che dalla densità degli atomi di fluoro. Un'eccessiva aggiunta di  $\text{O}_2$ , però, ha un effetto di diluizione con una diminuzione di atomi di F. L'etching verticale dipende principalmente dalla densità di atomi di fluoro e dal bombardamento ionico (per es. dalla potenza) mentre l'etching orizzontale dipende dallo spessore dello strato passivante di  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$ .

Alla luce di queste osservazioni, passando ad analizzare l'evoluzione morfologica delle superfici di wafer testurizzate al variare del contenuto di  $\text{O}_2$  nella miscela  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  si osserva che per bassi contenuti di  $\text{O}_2$  (1 sccm) il processo di etching ha un forte carattere isotropo legato alla scarsa formazione dello strato passivante. All'aumentare del contenuto di ossigeno (2 e 3 sccm) nel plasma, aumenta lo spessore dello strato  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$  che viene adsorbito sulla superficie e sulle pareti degli scavi proteggendoli dai radicali  $\text{F}^*$ , questo determina un etching anisotropo e produce scavi più stretti e profondi. L'eccesso di  $\text{O}_2$  produce un effetto di diluizione riducendo l'anisotropia del processo di attacco.

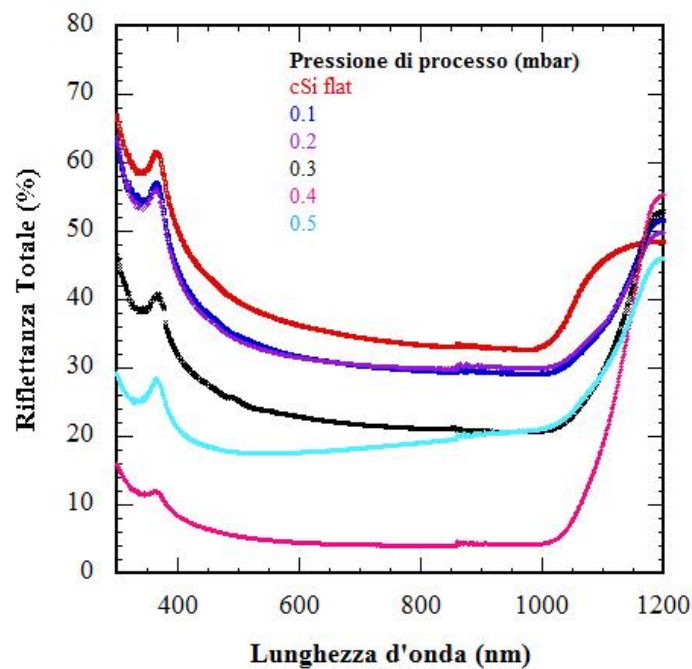
Come fase successiva è stato analizzato il ruolo della pressione di processo che è stata variata tra 0.1 e 0.5 mbar, utilizzando, una potenza del generatore di 180 W ed un contenuto di  $\text{O}_2$  nel plasma di 2.5 sccm, come ottimizzati nelle sezioni precedenti.

In Fig. 12 è riportato l'andamento della velocità di attacco delle superfici al variare della pressione di processo. Si osserva un leggero plateau iniziale e quindi una forte diminuzione della velocità di etching all'aumentare della pressione. Questo fenomeno è correlabile con la minore energia e mobilità superficiale delle specie che arrivano sul substrato, poiché, all'aumentare della pressione aumentano gli eventi di collisione tra particelle presenti nel plasma che ne riducono il cammino libero medio.



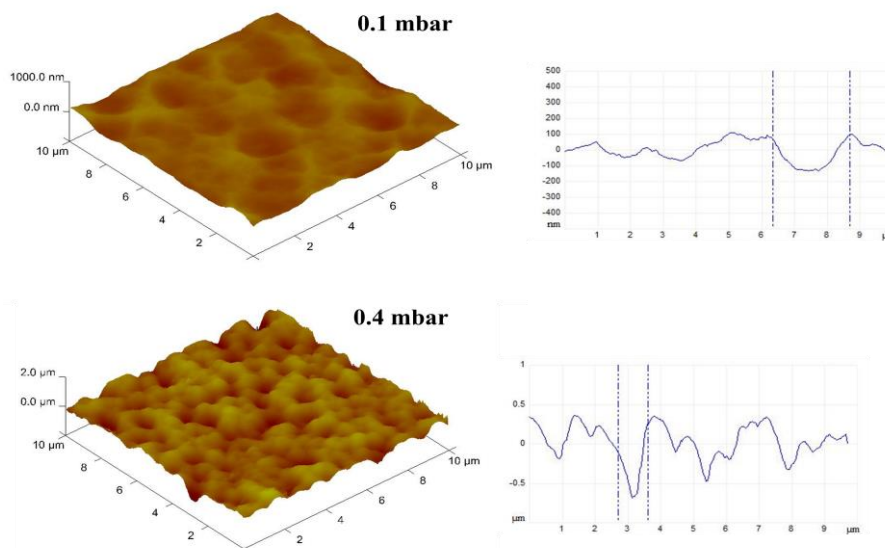
**Figura 12. Andamento della velocità di etching al variare della pressione di processo.**

La riflettanza spettrale delle superfici per tutte le pressioni analizzate è riportata in Fig. 13. Le superfici trattate in plasma  $SF_6/O_2$  presentano una riduzione di riflettanza rispetto al wafer non sottoposto a trattamento in plasma che è fortemente dipendente dalla pressione di processo. A bassa pressione (0.1 e 0.2 mbar) la riduzione di riflettanza rispetto al wafer flat è inferiore al 10% per entrambi i campioni. All'aumentare della pressione la riduzione diventa sensibilmente più bassa e raggiunge un valore medio del 5.7 %, misurato nell'intervallo di lunghezza d'onda 300-1000 nm, ad una pressione di 0.4 mbar. Per un ulteriore aumento di pressione fino a 0.5 mbar si ha un'inversione di tendenza con un aumento della riflettanza fino al 20%.



**Figura 13. Riflettanza spettrale ottenuta a differenti pressioni di processo, da 0.1 fino a 0.5 mbar, nella miscela gassosa. Nella stessa figura è riportata per confronto la riflettanza di un wafer di silicio flat .**





**Figura 14. Proiezione 3D dell'immagine AFM (area delle scansioni 10 μm × 10 μm) e relativo profilo dei particolari morfologici per campioni ottenuti a differenti pressioni di processo.**

L'osservazione delle superfici al microscopio ottico mostra una distribuzione uniforme dei particolari morfologici sull'intera area osservata, la cui densità aumenta all'aumentare della pressione.

Nella fig. 14 sono mostrate le immagini tridimensionali delle superfici ed i relativi profili derivati lungo una linea di scansione all'aumentare della pressione di processo da cui è ben visibile l'evoluzione dei particolari morfometrici. A basse pressioni (0.1 e 0.2 mbar) la morfologia superficiale è costituita da cavità ampie e poco profonde (ampiezza ~3 μm e profondità 0.25 μm) indicando che il processo di etching è caratterizzato da una elevata isotropia. La presenza nel plasma di specie a più elevata energia produce un bombardamento ionico della superficie del silicio che impedisce la formazione di uno strato passivante di  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{F}_z$  stabile. L'aumento della pressione fino a 0.4 mbar porta alla formazione di cavità strette e profonde (ampiezza 1 μm e profondità ~0.9 μm) distribuite uniformemente sulla superficie. La riduzione dell'energia media delle specie presenti nel plasma riduce l'energia di impatto sulla superficie di reazione favorendo la formazione e la persistenza dello strato passivante. Questo strato agisce come una maschera forata permettendo ai radicali  $\text{F}^*$  di attaccare la base delle valli favorendo un processo anisotropo. A questa pressione di processo di 0.4 mbar dalle immagini AFM si ricava anche una rugosità RMS più elevata ed un incremento dell'area superficiale dei particolari morfologici (vedi Tab. 4). Aumentando la pressione fino a 0.5 mbar la maschera passivante diventa troppo spessa e non consente più l'etching verticale come confermato dalla riduzione di rugosità e dal peggioramento della riflettanza totale.

Si può, quindi, dedurre che la pressione di processo esercita un ruolo cruciale nella formazione delle strutture superficiali e che la pressione di 0.4 mbar rappresenta il miglior compromesso ai fini dell'ottenimento di un efficace processo di etching anisotropo.

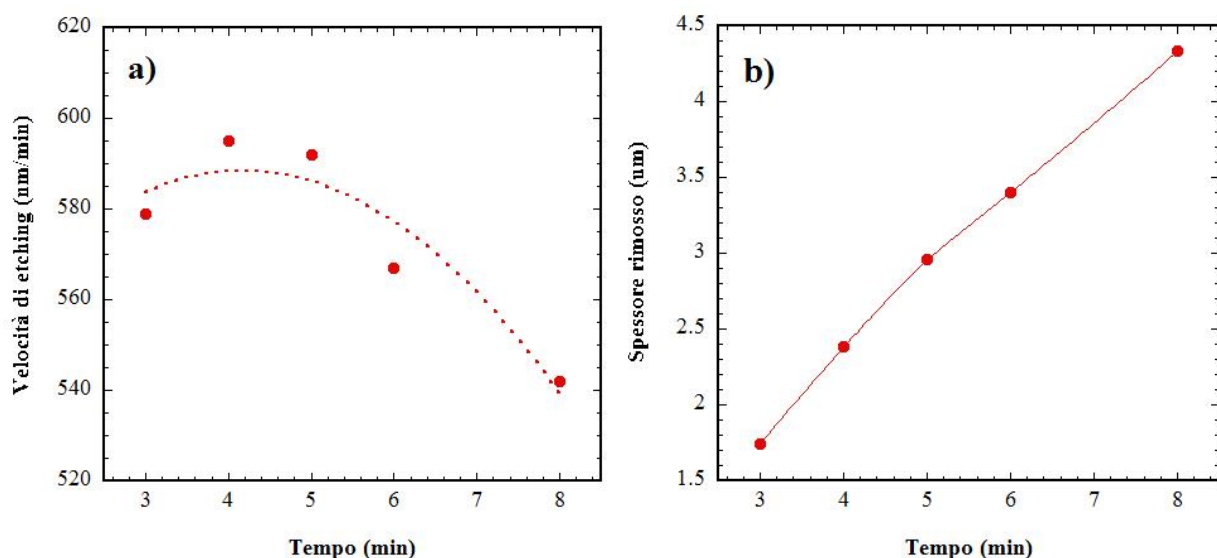
Come ultima fase di ottimizzazione del processo è stata indagata l'influenza della durata del processo sulla testurizzazione del wafer di silicio. In base alle precedenti sperimentazioni si è scelto di mantenere la potenza del generatore del plasma a 180W, la pressione di processo a 0.4 mbar ed alimentazione delle specie gassose  $\text{SF}_6$  e  $\text{O}_2$  a 12-2.5 sccm rispettivamente variando il tempo di processo da 3 fino ad 8 min.



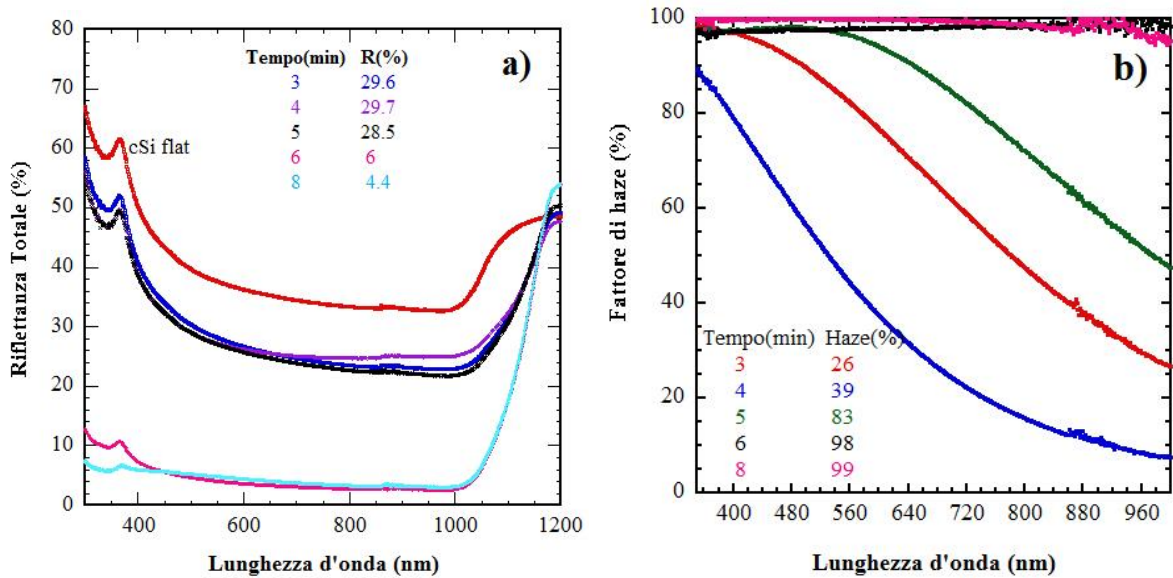
**Tabella 4. Variazione della riflettanza media, del fattore di haze, della rugosità RMS e dell' incremento dell'area superficiale con la pressione di processo.**

Pressione (mbar)	Riflettanza media (%)	Haze (%)	Incremento area superficiale rispetto al campione flat (%)	Rugosità quadratica media Rq (nm)
0.1	35	86.93	7.68	74.3
0.2	35	85.43	3.43	111
0.3	25.14	87.92	36.4	316
0.4	5.72	99.58	62.9	227
0.5	19.9	37.77	2.82	44.7

Nella figura 15 è riportato l'andamento della velocità di etching e dello spessore rimosso in funzione della durata del processo. La velocità di etching è compresa tra i 590 e 540 nm/min e tende a diminuire all'aumentare della durata del processo, invece lo spessore di materiale rimosso ha una variazione lineare con il tempo, però dopo i 5 min di processo la curva presenta una variazione di pendenza indicando che per tempi di attacco più lunghi la cinetica del processo segue una legge diversa associabile ad un cambiamento del meccanismo di rimozione. In Fig. 16a sono riportate a confronto le riflettanze spettrali di superfici di Si ottenute con differenti tempi di trattamento (da 3 min fino a 8 min) in plasma di SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>. Nello stesso grafico è riportato il confronto con la riflettanza del Si non sottoposto a trattamento in plasma. La riflettanza delle superfici testurizzate diminuisce all'aumentare del tempo di processo. Sono osservabili due regioni, la prima fino a 5 min e la seconda dopo i 6 min in cui le curve sono sovrapponibili e mostrano un comportamento ottico simile associabile a due differenti morfologie superficiali. Nella prima regione la riflettanza media si mantiene costante intorno al 29 % mentre nella seconda regione la riflettanza media è intorno al 5 %. Il fattore di haze mostrato in Fig. 16b aumenta all'aumentare del tempo e dopo 6 min raggiunge il 100 %. Una testurizzazione efficace si ottiene solo dopo 6 min di trattamento in plasma.

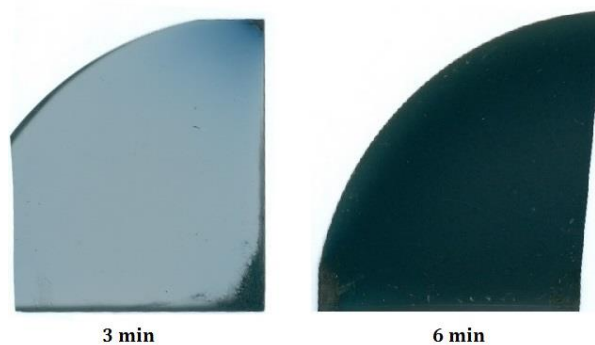


**Figura 15. Andamento a) della velocità di etching e b) dello spessore di materiale rimosso in funzione della durata del processo.**



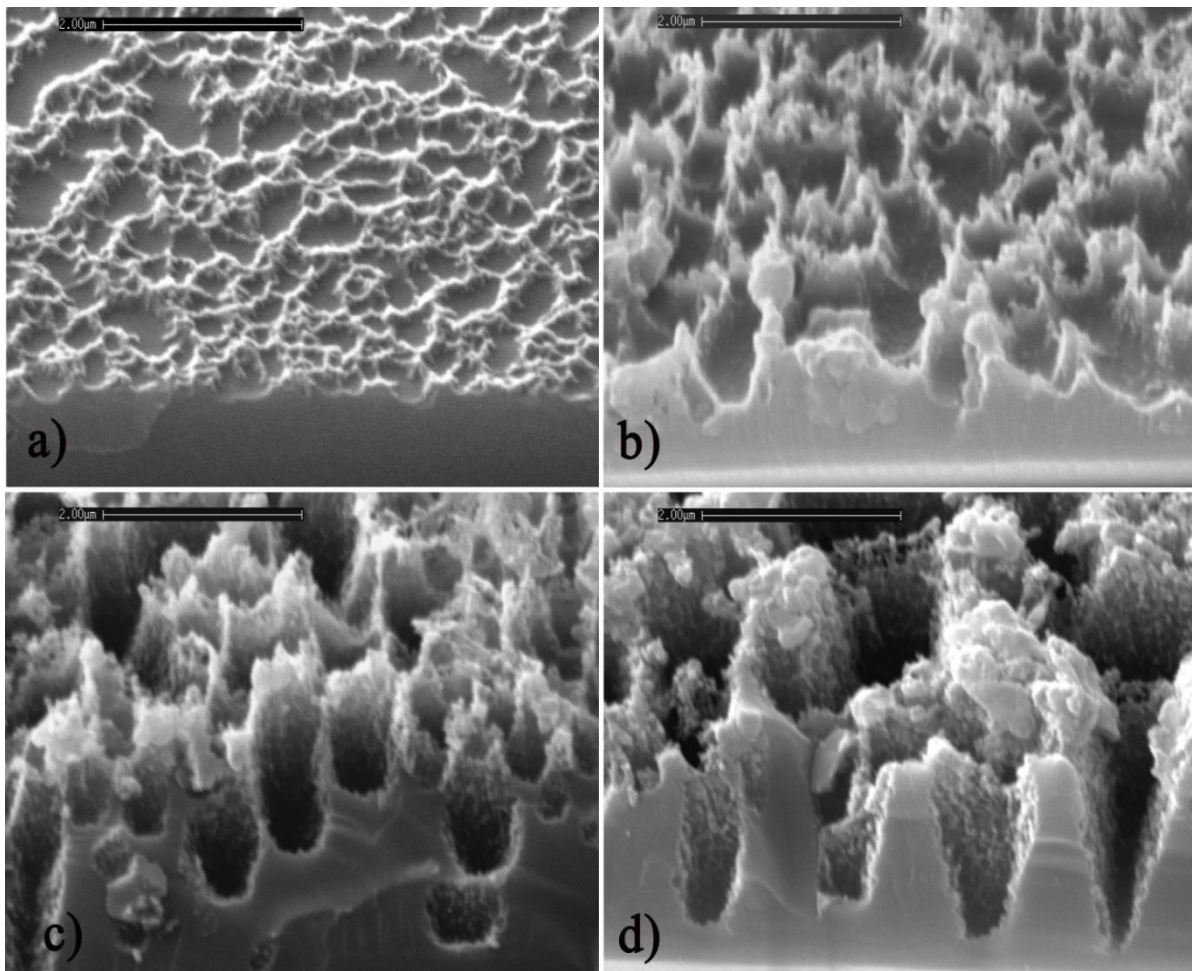
**Figura 16 a) Confronto delle riflettanze spettrali di superfici di Si ottenute mediante processi di differente durata tra 3 e 8 min. Nella stessa figura la riflettanza di un wafer di Si non esposto a plasma (cSi flat) è incluso come riferimento. b) Andamento del fattore di haze in funzione della durata del processo.**

Campioni sottoposti al trattamento di etching per differente durata mostrano un aspetto macroscopico diverso, per brevi tempi di attacco la superficie è lattescente e diventa scura tendente al grigio/nero all'aumentare della durata del processo come mostrato nelle immagini riportate in Fig. 17, indicando una diversa tipologia di rugosità ed un differente meccanismo di scattering. Risulta anche evidente l'uniformità del trattamento su tutta l'area del wafer esposta a plasma.



**Figura 17. Aspetto macroscopico di superfici di Si trattate con plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> con differenti tempi di attacco.**

In Fig. 18 è mostrata la morfologia superficiale di wafer attaccati in plasma di SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> con processi di differente durata da 3 fino ad 8 min. E' osservabile una forte variazione di particolari morfologici al variare del tempo, scavi poco profondi si osservano dopo 3 min di processo, all'aumentare del tempo le cavità diventano più profonde e filamentose, dopo 6 min si osservano cavità regolari e profonde che raggiungono fino ad 1 μm di profondità, ad 8 min le cavità sono più larghe e più profonde con una distribuzione meno uniforme. Piccoli particolari puntiformi sono presenti all'interno delle cavità.

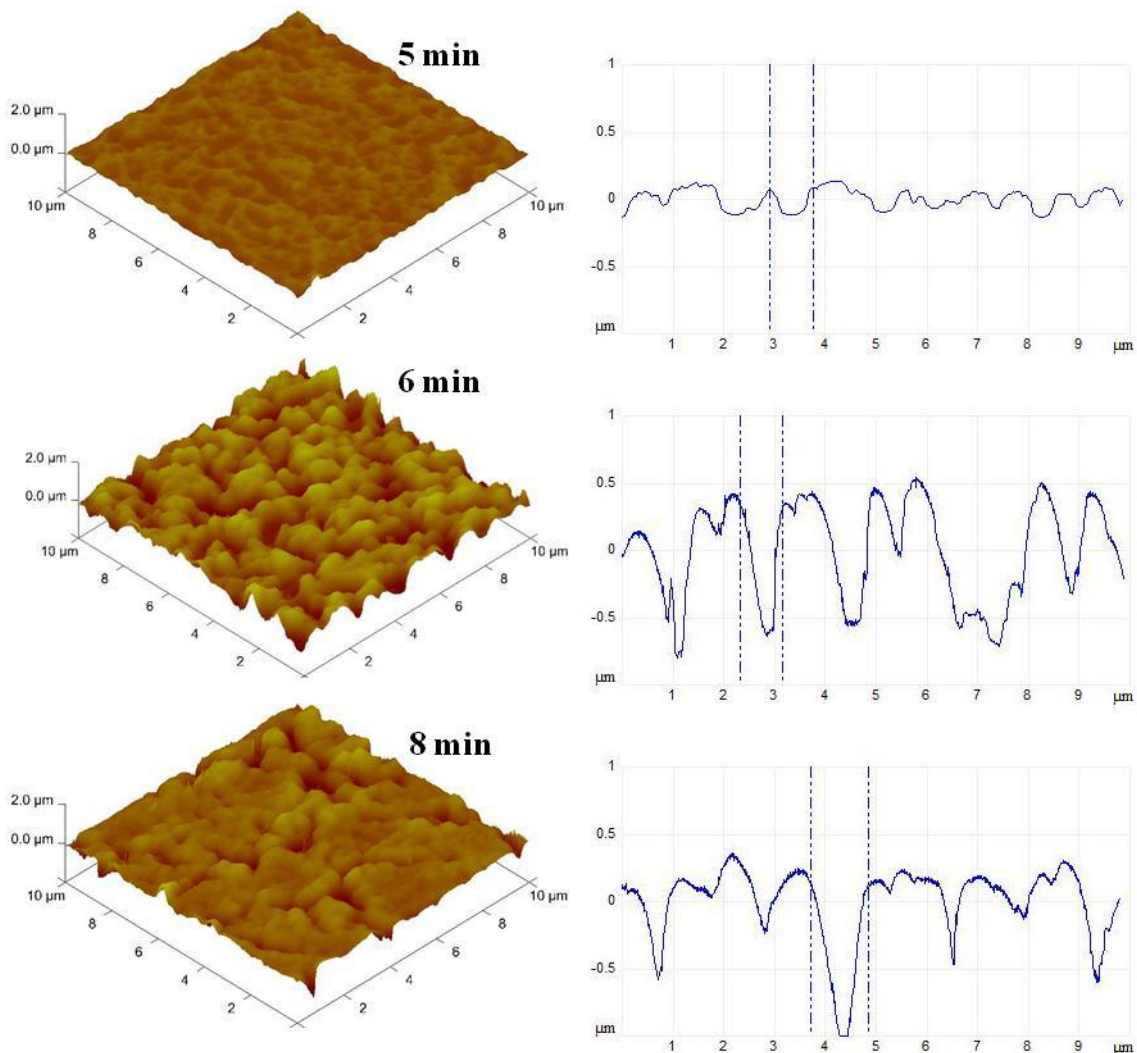


**Figura 18. Immagini SEM della morfologia superficiale di wafer attaccati in plasma di SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> con processi di differente durata: a) 4 min, b) 5:30 min, c) 6 min e d) 8 min.**

Le immagini AFM (vedi Fig. 19) confermano l'andamento osservato al SEM, in particolare i profili dei particolari morfologici confermano che processi di durata fino a 5 min hanno cavità piccole e poco profonde (circa 200 nm) con rugosità RMS che raggiungono i 100 nm ed un incremento dell'area superficiale, ricavata dalle immagini AFM, dell'ordine dell'80 %. Mentre per processi di durata di 6 min le cavità diventano profonde con forma quasi conica, la rugosità diventa sui 250 nm e valore analogo si ottiene per l'incremento di area superficiale.

Come già osservato per i parametri ottici anche la morfologia delle superfici testurizzate cambia con l'aumentare del tempo di etching. A bassi tempi di etching la velocità di attacco è elevata, la pellicola mascherante è ancora troppo sottile e l'attacco procede in maniera prevalentemente isotropa producendo una testurizzazione leggera, a cui corrispondono scarse proprietà riflettenti. All'aumentare del tempo di etching l'aspetto del texturing cambia completamente con un'evoluzione graduale della morfologia delle superfici. La velocità del processo di etching rallenta, la pellicola di SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> diventa più spessa e/o persistente e determina fortemente un etching anisotropo da parte delle specie F\* e, di conseguenza, produce scavi stretti e profondi. Le immagini SEM ed AFM delle superfici trattate mostrano microfori a pareti molto ripide. Questa particolare geometria di testurizzazione ben si sposa con un eccellente fenomeno di light scattering ad angolo molto grande (forward scattering con conseguente light trapping) comportando un abbattimento della riflettanza molto spinto. Tuttavia, ulteriori aumenti del tempo di etching comportano una progressiva modifica del meccanismo di rimozione del silicio, caratterizzato molto probabilmente da

limitazione diffusiva, che avanza prevalentemente con un'azione di slargamento dei fori iniziali e si generano cavità più larghe e poco uniformi. Anche questo è ben visibile nelle immagini SEM ed AFM dove la dimensione media dei crateri aumenta all'aumentare del tempo di etching.



**Figura 19. Proiezione 3D dell'immagine AFM (area delle scansioni 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ ) e relativo profilo dei particolari morfologici per campioni ottenuti con processi di differente durata.**

In definitiva, nel nostro processo, dopo un primo step di etching caratterizzato da minore anisotropia e ad alta velocità di rimozione subentra un secondo step di processo in cui le valli risultano rimosse con velocità più alte rispetto alle sommità dei particolari morfologici, inducendo un processo di etching caratterizzato da maggiore anisotropia.

Tutti i processi sono stati condotti in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico, operando ad alte pressioni di processo in modo da garantire un'elevata quantità di specie radicaliche attive con alti tempi di residenza in camera di processo. Queste condizioni operative hanno consentito di ottenere una morfologia con cavità sufficientemente profonde e quindi con un efficace riduzione della riflettanza anche alla temperatura di 15 °C da noi utilizzata per termostatare il substrato, temperatura a cui la persistenza della specie auto mascherante  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  generalmente non è molto elevata.



E' necessaria, a questo punto, un'analisi delle caratteristiche dei plasmi ottenuti utilizzando due differenti gas di processo, CF<sub>4</sub> ed SF<sub>6</sub>, per effettuare l' etching delle superfici dei wafer di silicio.

La capacità di produrre modifiche delle proprietà elettro-ottiche sul silicio cristallino o in generale su ossidi di silicio, in un plasma ionico e reattivo (RIE) dipende dalla natura del gas ossia dalla quantità e dal tipo di specie reattive che il gas è in grado di produrre in determinate condizioni di processo, dalla reattività di queste specie col substrato e dalla sinergia con il bombardamento ionico. Il silicio cristallino mostra una elevata reattività con specie fluorurate originate da tetrafloruro di Carbonio (CF<sub>4</sub>) ed esafluoruro di Zolfo (SF<sub>6</sub>), che sono i due gas fluorurati maggiormente utilizzati in questa tecnologia. L' SF<sub>6</sub>, poichè ha un grado di dissociazione più elevato, rispetto al CF<sub>4</sub> ha il vantaggio di fornire una maggiore concentrazione di specie fluorurate e di conseguenza ha una velocità di etching del substrato più elevata.

Questo equivale a dire che per un certo livello di potenza applicata agli elettrodi, il dc-bias dell'elettrodo rf, per l'SF<sub>6</sub> è inferiore rispetto al CF<sub>4</sub> ovvero che per generare la stessa quantità di specie reattive in un plasma di CF<sub>4</sub> è necessaria una potenza maggiore.

Un processo che richiede, a parità di condizioni di etching, una soglia di energia inferiore, determina anche un minore danneggiamento della superficie dei materiali che sono esposti al bombardamento ionico che in queste condizioni, quindi, è più blando. E' noto che il bombardamento di una superficie con specie elettricamente cariche determina un danneggiamento che diventa critico per i semiconduttori, introducendo delle difettosità che rappresentano delle trappole per i portatori di carica, con conseguente diminuzione delle prestazioni elettriche.

L'alta concentrazione di specie reattive e quindi l'alta velocità di etching combinata all'applicazione di un livello di potenza inferiore fa sì che un processo utilizzante SF<sub>6</sub>, sia meno aggressivo dal punto di vista del danneggiamento superficiale e quindi le difettosità indotte dal processo[21] sono inferiori rispetto al CF<sub>4</sub>.

Un processo condotto in un plasma di CF<sub>4</sub> produce una certa quantità di residui carboniosi sulla superficie del materiale da trattare, sugli elettrodi e sulle pareti della camera del reattore. Ciò comporta sia una contaminazione del substrato durante il processo che la necessità di effettuare frequenti operazioni di pulizia tra un processo e l'altro. Questo effetto indesiderato può essere limitato, ma non eliminato, con l'introduzione di ossigeno per la sua capacità ossidante. Il deposito di specie carboniose determina una riduzione della velocità di etching e quindi disuniformità sulla superficie attaccata. La deposizione di composti solforosi derivanti da un plasma a base di SF<sub>6</sub> è meno critica in quanto l'energia di legame dei composti solidi contenenti zolfo è minore rispetto a quella dei composti contenenti Carbonio, e quindi, un eventuale deposito è più facile da rimuovere, nelle condizioni di bombardamento ionico [22]. Inoltre, la maggior parte dei residui di reazione sono volatili.

Sintetizzando quanto discusso in precedenza, esistono una serie di ragioni che rendono preferibile l'uso dell'esafluoruro di zolfo, rispetto al CF<sub>4</sub>, che vanno dalla più alta velocità di attacco, al più alto grado di anisotropia delle strutture ottenute, alla possibilità di avere attacchi meno energetici e, quindi, in grado di produrre un danneggiamento inferiore del substrato di silicio ed, infine, la minore quantità di residui e, di conseguenza, una limitata possibilità di processi diffusivi di specie contaminanti nel reticolo del silicio. Prove preliminari effettuate sembrano confermare minori contaminazioni e, di conseguenza, minore danneggiamento delle superfici sottoposte ad etching in plasma di SF<sub>6</sub>, sebbene ulteriore sperimentazione sia ancora necessaria.

## 2.2 Sviluppo di metodi di rimozione del danneggiamento indotto da processi RIE

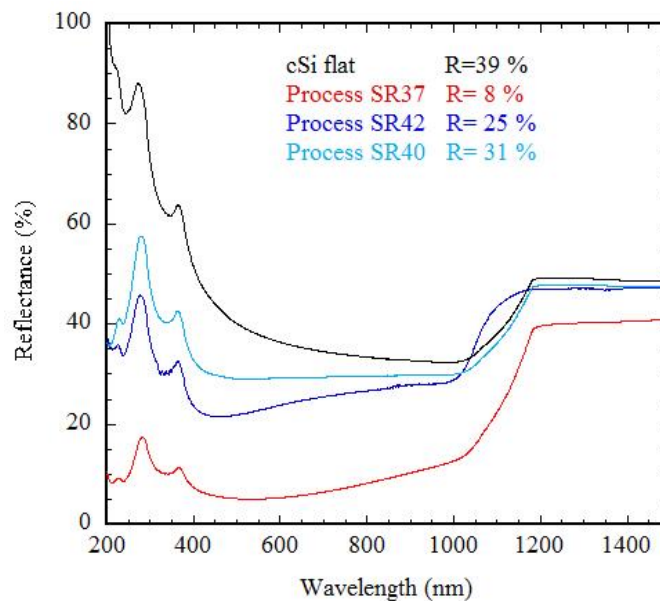
Nella scorsa annualità del progetto è stato sviluppato un processo di testurizzazione di wafer di silicio monocristallino di tipo-p (100) mediante tecnica RIE utilizzando un plasma composto da CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Il processo è stato messo a punto mirando a minimizzare la riflettanza totale del substrato, che rappresenta sicuramente la condizione basilare per l'abbattimento delle perdite ottiche per riflessione del substrato di silicio.

E' stata inoltre effettuata un'accurata caratterizzazione delle proprietà ottiche, elettriche e morfologiche dei wafer di silicio testurizzati al fine di delineare un quadro esauriente dei punti di forza e delle criticità introdotti dal trattamento di erosione mediante plasma, nonché di comprendere come tali proprietà siano tra loro correlate. Tuttavia, se la testurizzazione del substrato offre dei vantaggi per il light management, allo stesso tempo introduce delle problematiche che hanno un impatto diretto sulla qualità dell'interfaccia c-Si/i-aSi:H. La testurizzazione introduce stati di difetto di varia natura, riconducibili sia a fattori fisici, ossia legati alla morfologia stessa del substrato, che a fattori chimici, legati invece alla densità di stati di difetto superficiali e che contribuiscono alla ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna fotogenerate che, nella pratica rendono notevolmente critica la fase di deposizione dello strato passivante di silicio intrinseco i-a-Si:H. Le problematiche introdotte dal processo RIE utilizzando un plasma CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> sono state evidenziate nel presente lavoro e sono state proposte diverse strategie per limitare i fenomeni di ricombinazione e rendere il substrato testurizzato idoneo all'utilizzo in dispositivi ad eterogiunzione.

Le proprietà ottiche dei substrati testurizzati sono state caratterizzate misurando la riflettanza totale media nel range compreso tra 300 e 1000 nm.

Al fine di ottenere un ventaglio di possibilità più esauriente per l'individuazione del danneggiamento e della sua rimozione sono stati analizzati substrati testurizzati con valori di riflettanza che spaziano in un ampio range, a seconda delle condizioni operative del processo.

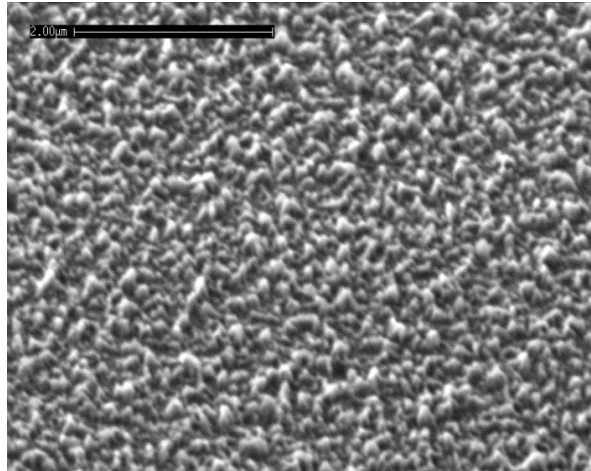
In figura 20 sono confrontate le curve di riflettanza per substrati con differente grado/tipologia di testurizzazione e quindi con valori differenti di riflettanza media che variano tra l'8 ed il 31 % e sono inferiori alla riflettanza totale del silicio flat riportato nella stessa figura. Si può notare, in particolare, che man mano che il grado di testurizzazione aumenta, l'andamento della riflettanza presenta un minimo nella zona delle lunghezze d'onda comprese tra 400 e 600 nm. Inoltre, nella regione UV, si evidenziano le caratteristiche singolarità di van Hove (VHs), che nel caso del campione con riflettanza media dell' 8 % (sr37) appaiono meno intense, sintomo della presenza di fasi disordinate insieme alla fase di silicio monocristallino [23].



**Figura 20. Andamento della riflettanza totale di wafer di silicio testurizzati mediante RIE in condizioni differenti di processo**



La morfologia superficiale ottenuta dal processo RIE è stata osservata al SEM. La superficie presenta una testurizzazione di tipo random, formata da strutture di forma piramidale, con dimensioni che rientrano nel range submicrometrico ed una tipica dimensione dei particolari di circa 0.1 micron, come riportato in Figura 21 e presenta parametri morfologici idonei per un corretto light management [24].



**Figura 21. Immagine SEM della morfologia superficiale di un wafer di silicio dopo etching in plasma di CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>**

Le proprietà elettriche del materiale testurizzato sono state valutate determinando il tempo di vita medio (lifetime) dei portatori minoritari, detto  $\tau$ , che corrisponde al tempo medio che intercorre prima che le coppie elettrone–lacuna fotogenerate si ricombinino. Si è utilizzata la tecnica di decadimento della fotoconduttanza impiegando lo strumento Sinton WTC-120 nella modalità di quasi steady state. Com'è noto, il lifetime efficace ( $\tau_{eff}$ ) è definito dall'equazione:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surface}}$$

in cui contribuiscono tutti gli stati di difetto, che costituiscono i centri di ricombinazione, situati sia nel bulk che nello strato superficiale e nell'interfaccia.

Il primo termine viene generalmente trascurato nei campioni trattati mediante RIE [25], mentre per escludere l'effetto delle ricombinazioni all'interfaccia, il campione è stato passivato in modo ottimale con una soluzione di iodio-etanolo I-E all'1% g/mL. La misura viene effettuata imbibendo il campione con alcune gocce di soluzione in bustine sigillate di polietilene.

I valori di  $\tau_{eff}$  dei campioni testurizzati sono compresi in una range che varia tra 24 e 73 microsecondi. Tali valori sono notevolmente inferiori al valore del wafer di silicio non testurizzato, che è dell'ordine di 250 microsecondi. Ciò testimonia la presenza di stati di difetto che costituiscono centri di ricombinazione per i portatori fotogenerati situati nello strato superficiale del campione.

Il risultato ideale, dopo un trattamento di testurizzazione superficiale, è sicuramente quello di preservare inalterate le proprietà elettriche del bulk e di limitare gli effetti di ricombinazione dovuti alla presenza di difetti e di contaminanti sulla superficie. Purtroppo, il miglioramento delle proprietà ottiche legato alla testurizzazione è in realtà mitigato da una maggiore probabilità di ricombinazione dei portatori fotogenerati e ad un' interfaccia cSi/a-Si:H di qualità scadente. Inoltre, si stima che il maggior numero di difetti superficiali sia dovuto anche all'aumentato numero di dangling bonds presenti, poiché con la testurizzazione l'area superficiale aumenta intrinsecamente.

I danni superficiali sono riconducibili a [26]:

1. presenza di contaminanti superficiali di vario tipo: metallici, organici o particolato. Le impurezze metalliche possono provenire da residui del processo di taglio o da contaminazioni della camera di reazione RIE. Le contaminazioni superficiali di tipo organico, [27], possono derivare dalla presenza di specie polimeriche fluorurate, di tipo teflon, che possono formarsi a seguito di reazioni secondarie indesiderate. La formazione di particolato può derivare anch'essa da residui carboniosi generati da reazioni secondarie parassite del processo RIE, in cui il plasma è formato da gas contenenti carbonio.
2. presenza di stati di difetto sub-superficiali, che possono arrivare fino ad una profondità pari a 1-1.5 micron secondo il "modello a tre strati", presentato da Schaefer [28], in cui vengono descritte le varie tipologie di danni operati da processi RIE in funzione della profondità, come schematizzato in Figura 22, ed è caratterizzato da:
  - a. un primo strato, di alcuni nanometri di spessore, in cui è stata evidenziata la presenza di residui depositati al di sopra della superficie del silicio. Tale strato è stato già discusso al punto 1)
  - b. un secondo strato, che può raggiungere fino a 10-20 nm di profondità, in cui si nota che il reticolo cristallino del silicio è seriamente deteriorato
  - c. un terzo strato, detto di "silicio modificato", fino a 50-80 nm di profondità, in cui le specie gassose formate durante il processo RIE sono penetrate all'interno del reticolo per diffusione .
  - d. uno strato aggiuntivo, parallelo agli altri tre, che può raggiungere fino a 1-1.5 micron di profondità, in cui sono distribuite in modo variabile le vacanze reticolari all'interno della struttura del silicio. In realtà, nello strato aggiuntivo, tale distribuzione non è omogenea: nei primi 20 nm, la concentrazione di vacanze è elevata, pari a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , mentre nella rimanente parte che si estende fino 1-1.5 micron di profondità la concentrazione di vacanze è minore, pari a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  .

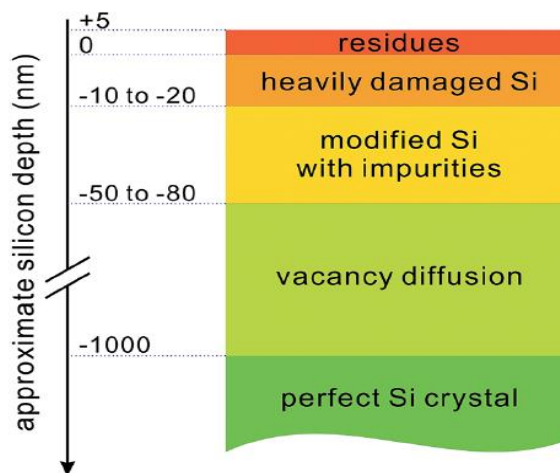
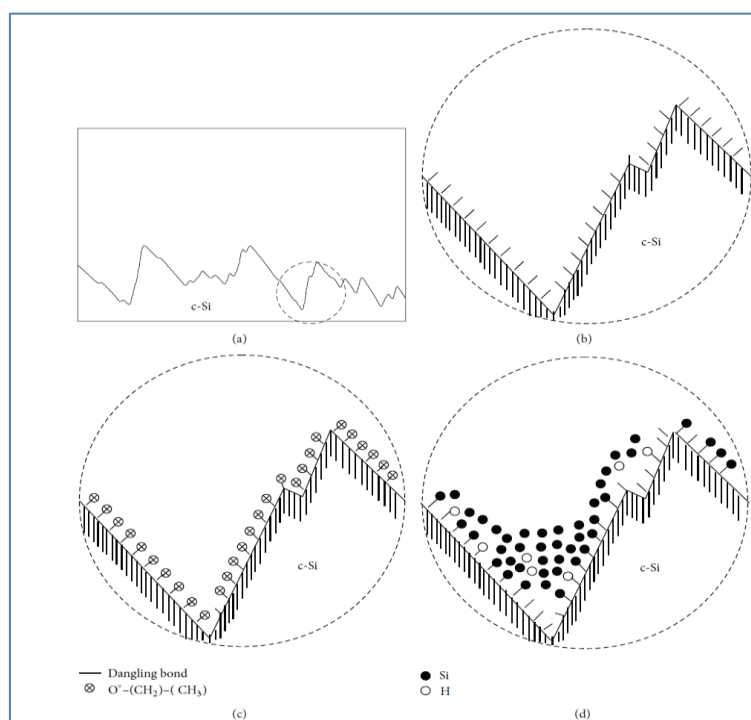


Figura 22. Schema del modello a tre strati inerente ai danni superficiali indotti dal trattamento RIE.

3. presenza di irregolarità morfologiche di vario tipo:
  - a. nanorugosità che: aumentano intrinsecamente l'area superficiale e di conseguenza anche il numero di dangling bonds, impediscono la deposizione dello strato di silicio intrinseco in modo conformale con la superficie e rendono meno efficace tutti gli step di cleaning per la presenza di punti meno raggiungibili.
  - b. particolari superficiali con morfologie troppo appuntite che non verrebbero uniformemente ricoperte dallo strato di silicio intrinseco amorfo depositato per PECVD e promuovono l'effetto di polarizzazione superficiale.

4. presenza di dangling bonds all'interfaccia. La natura stessa del processo di testurizzazione fa sì che la struttura cristallina primaria del reticolo del silicio venga aggredita secondo direzioni preferenziali [24], che nel processo adottato, di tipo mask-less, sono in realtà random, ma tuttavia interrompono la continuità del reticolo e portano alla rottura dei legami silicio-silicio, generando dei dangling bonds. La maggior parte dei dangling bonds si concentrano sull'interfaccia e precludono una deposizione ottimale dello strato di amorfo. Il fenomeno è ben illustrato nella schematizzazione riportata in Fig. 23 che mostra la presenza di dangling-bonds su una superficie testurizzata e le differenti modalità di passivazione o mediante l'uso di soluzione liquida (Fig. 23c) o attraverso deposizione di silicio amorfo mediante PECVD (Fig. 23d). Il risultato migliore si ottiene con l'uso di soluzioni liquide, quali possono essere le soluzioni passivanti Iodio/Etanoilo, in quanto si realizza una saturazione uniforme e continua dei dangling-bonds [29].



**Figura 23. Schematizzazione della passivazione dei dangling-bonds sulla superficie di un silicio testurizzato [29].**

Enumerati tutti i possibili stati di difetto e le possibili problematiche introdotte con il processo di testurizzazione, ne è stata valutata la presenza effettiva, la criticità e l'impatto sull'interfaccia cSi/a-Si:H, nonché sono stati proposti metodi per la risoluzione del problema.

- In relazione alla presenza di contaminazioni superficiali di tipo organico, riconducibili alla deposizione di uno strato polimerico di teflon a seguito del processo RIE, e contaminazioni di tipo carbonioso sono state valutate mediante un'analisi dei substrati con la tecnica FTIR. Negli spettri non sono presenti i picchi caratteristici di tali sostanze, pertanto, la loro presenza può essere esclusa.

- La presenza di irregolarità morfologiche superficiali dei wafer testurizzati è stata indagata mediante AFM ed ha rivelato la presenza di nanorugosità dell'ordine della decina di nanometri.

Per il ripristino delle condizioni iniziali, sono stati proposti due approcci diversi. Il primo consiste nel sottoporre i campioni a trattamenti di annealing senza tuttavia rimuovere strati di materiale, il secondo consiste nell'asportazione controllata di strati sacrificali mediante la tecnica del wet etching isotropico.

### 2.2.1 Trattamenti di annealing termico

Sono state condotte differenti prove di annealing sui substrati testurizzati al fine di indagare se gli stati di difetto introdotti dal processo di testurizzazione potevano essere rimossi. Le prove sono state condotte sia variando la temperatura in un range compreso tra 250 e 800°C che variando le condizioni di annealing: condizioni ossidative (atmosfera di O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), condizioni riducenti (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) ed atmosfera inerte.

Le prove di annealing in aria sono state condotte a due diverse temperature, ossia a 450°C ed a 800°C, con tempi di permanenza diversa. Le prove di annealing in azoto ed in vuoto sono state svolte a 450°C. Le prove sono state effettuate utilizzando un forno RTP JetFirst 2000 con irraggiamento ad infrarossi. Le prove in forming gas sono state condotte a temperature di 250°C.

I campioni trattati sono stati caratterizzati morfologicamente mediante microscopia AFM, le proprietà ottiche e strutturali mediante spettrofotometria Uv-Vis-Nir e FTIR. L'effetto della rimozione degli stati di difetto è stata valutata mediante la determinazione del tempo di vita dei portatori minoritari e lo spessore dello strato di ossido formato è stato valutato per ellissometria su campioni di silicio non testurizzati, affiancati ai campioni testurizzati durante le prove di annealing e usati come riferimento.

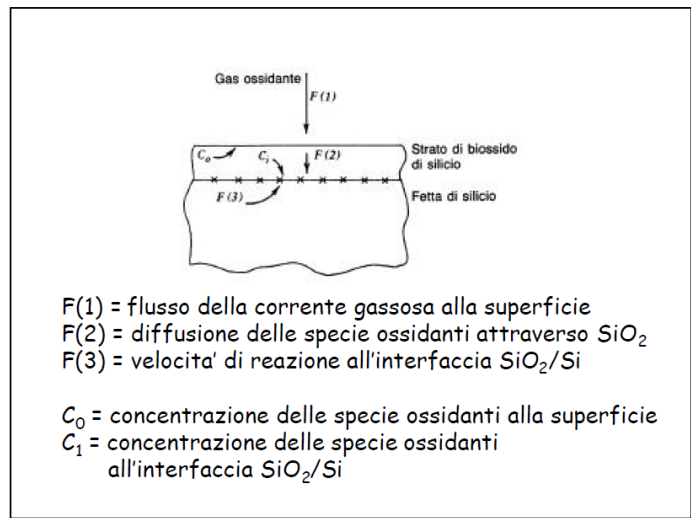
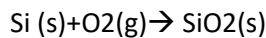


Figura 24. Schema del processo di ossidazione termica della superficie del silicio secondo il modello "Deal-Grove"

Mediante le prove di annealing in aria si ha l'ossidazione termica della superficie di silicio, in cui la crescita dell'ossido avviene secondo la reazione:



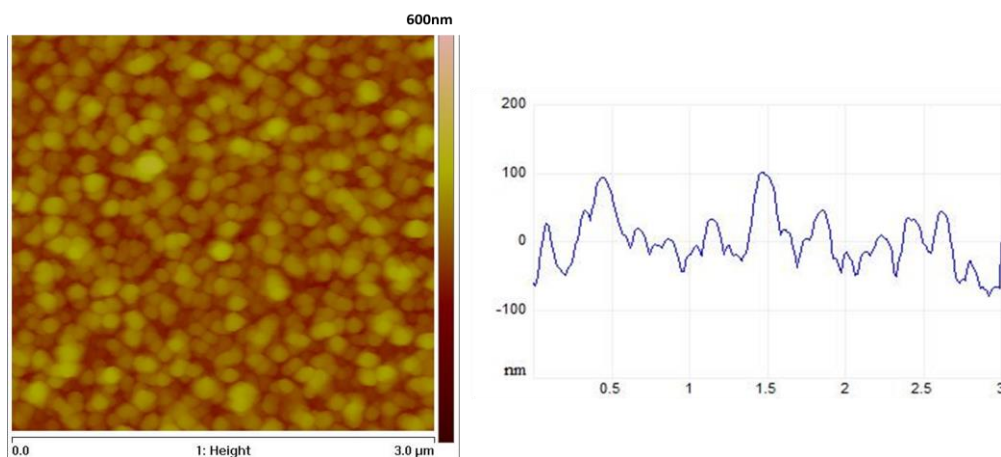
Com'è noto, secondo il modello di Deal-Grove [30], la crescita dell'ossido di silicio per via termica avviene in tre fasi: trasferimento dalla fase gassosa alla superficie dell'ossido, diffusione attraverso lo strato di ossido e reazione con il silicio sottostante (vedi Fig. 24). Nel secondo step, l'ossidazione avviene all'interfaccia Si-SiO<sub>2</sub>, le specie ossidanti devono attraversare lo strato di ossido precedentemente formato. Per cui, nella fase iniziale, quando lo strato di SiO<sub>2</sub> è essenzialmente l'ossido nativo di qualche nanometro di spessore, oppure a basse temperature, la crescita è limitata dalla velocità di reazione superficiale. Mentre man mano che si formano strati più consistenti di SiO<sub>2</sub>, la crescita è limitata dalla diffusione di specie ossidanti attraverso lo strato di SiO<sub>2</sub> già formato. Durante l'ossidazione parte del silicio in superficie viene "consumato", con il risultato che man mano che l'ossido si forma l'interfaccia SiO<sub>2</sub>/Si si sposta sempre di più verso il basso. Lo spessore di silicio consumato è 0.44 volte lo spessore dell' SiO<sub>2</sub> che si forma. La condizione ideale quindi è di consentire la crescita di tale ossido per uno spessore tale da eguagliare o per lo meno avvicinarsi allo spessore dello strato in cui il reticolo del silicio è seriamente danneggiato, ossia pari a 10-20 nm, corrispondenti ad uno strato di SiO<sub>2</sub> formato per ossidazione termica di circa 20-40 nm, ottenendo così un'interfaccia di SiO<sub>2</sub>/Si di migliore qualità rispetto ai campioni testurizzati. Con tale approccio si punta principalmente a passivare l'interfaccia dei campioni testurizzati, nonché parte degli strati sub-superficiali (near surface), senza tuttavia modificare la morfologia della testurizzazione.

Le condizioni operative dei trattamenti di annealing condotti sono riportate in Tabella 5.

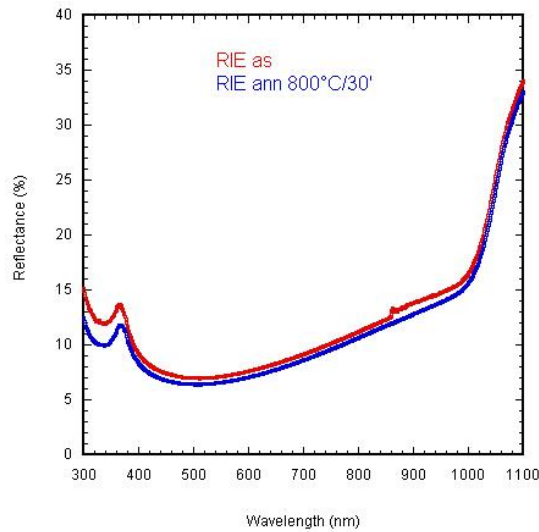
**Tabella 5. Condizioni operative dei trattamenti di annealing, stima dell'ossido formato mediante ellissometria e misura del tempo di vita dei portatori.**

Campione	Atmosfera	Tann (°C)	Tempo di permanenza (min)	$\tau_{eff}$ Prima ann ( $\mu\text{sec}$ )	$\tau_{eff}$ dopo ann ( $\mu\text{sec}$ )	Stima SiO <sub>2</sub> Nativo/termico (nm)
Rs38	aria	800	30	24	Non mis	
Rs39	aria	450	210	35	15	
Rs39	aria	450 800	210 30	35	1	1.3 / 0.4 1.3 / 9
Rs39	azoto	450	30	35	3.35	
Rs39	vuoto	450	30	35	13	
Rs40	Forming Gas	150 250	60 60	73	36	
Rs40	Forming Gas	250	30	73	21	1.3 / 0.6
Rs40	Forming Gas	250	120	73	35	

In Fig. 25 è riportata l'immagine AFM della superficie del wafer dopo processo RIE ed il relativo profilo dei particolari morfologici. Il trattamento di ossidazione termica non produce nessun cambiamento della morfologia, analoga cosa è osservabile per le proprietà ottiche che non subiscono nessun cambiamento, come è possibile notare dalla Fig. 26. In Fig. 27, sono riportati gli spettri FTIR dei campioni trattati, è possibile notare la presenza dei picchi a  $1080\text{ cm}^{-1}$  e  $1253\text{ cm}^{-1}$  attribuibili alla formazione di ossido di silicio termico. I valori di lifetime ottenuti dopo l'ossidazione termica dei testurizzati sono in realtà peggiorati in tutti e tre i tipi di condizioni operative, come osservabile dalla tabella 5.



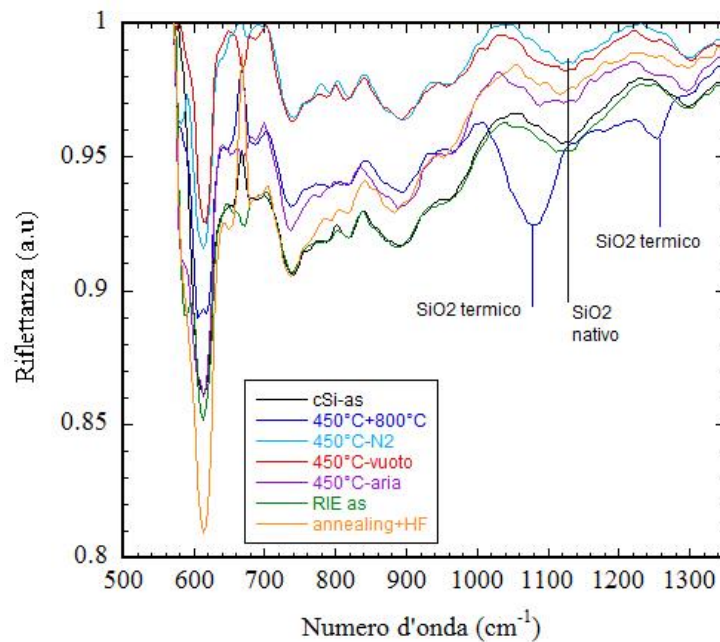
**Figura 25. Immagine AFM della superficie di un wafer di silicio testurizzato ed il relativo profilo di rugosità lungo una linea.**



**Figura 26. Confronto delle riflettanze spettrali di superfici di wafer di cSi esposto a plasma prima e dopo trattamento di annealing.**

A questo punto si possono fare due osservazioni:

- la prima, sull'effetto della temperatura: l'aumento di temperatura agisce in modo negativo sul lifetime, e quindi sulla densità degli stati di difetto presenti. E' noto che, per i difetti di tipo puntuale, quali sono appunto le vacanze reticolari, si assiste ad un aumento esponenziale del loro numero all'aumentare della temperatura. Quindi quest' effetto può verosimilmente essere ricondotto alla presenza di tale tipologia di difetto nei campioni testurizzati. Wemer [31] ha studiato l'effetto dell' ossidazione termica a 800°C con aria per circa 7 ore su campioni testurizzati al plasma con tecnica RIE ed ha osservato mediante spettrofotometria di fotoluminescenza (PL) il quenching della banda dei difetti riconducibili alla presenza di difetti estesi, quali dislocazioni o precipitati di vario tipo. Il trattamento di annealing in aria è dunque efficace per la rimozione di tali difetti. Tale effetto è confermato anche da Atanassova [32].



**Figura 27. Confronto di spettri FTIR, acquisiti in riflettanza, di wafer di cSi testurizzati con RIE prima e dopo trattamento termico. La riflettanza del wafer di Si non esposto a plasma (cSi-flat) è incluso come riferimento**



- la seconda, sullo strato di ossido termico: maggiore è la temperatura, più rapida è la crescita dello strato di ossido di silicio, quindi ci saremmo aspettati che effettuando uno step a 800°C dopo uno step lungo a 450°C, migliorassero ulteriormente i lifetime. Invece lo step a 800°C si è rivelato deleterio: occorre notare tuttavia che gli spessori di SiO<sub>2</sub> formati non raggiungono spessori tali da passivare tutto lo strato di silicio seriamente danneggiato, perché in realtà occorrerebbero tempi troppo lunghi, poco praticabili per un'applicazione industriale.

Quindi i risultati ottenuti si spiegano verosimilmente per il prevalere del primo effetto sul secondo, ma apportano un'informazione importante sulle caratteristiche dei campioni testurizzati, ossia che non sono presenti difetti di tipo esteso che andrebbero seriamente ad inficiare le proprietà dei substrati.

I trattamenti di annealing in vuoto ed in atmosfera di azoto, realizzati a 450°C, non prevedono chiaramente la formazione dell'ossido di silicio, ma sono stati effettuati mirando ad ottenere un effetto di stripping, operato dal flusso di azoto gassoso o dall'ambiente di vuoto, nei confronti di quei prodotti gassosi, provenienti dal processo RIE, penetrati all'interno dello strato sub-superficiale. Anche in questo caso le proprietà ottiche e morfologiche sono risultate essenzialmente invariate, mentre i valori di lifetime testimoniano che i campioni non hanno avuto nessun beneficio da questo tipo di trattamento, visto che a prevalere è sempre l'aumento degli stati di difetto per effetto della temperatura. I trattamenti di annealing in forming gas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> sono stati realizzati a più basse temperature, di 250°C. In tali ambienti riducenti, si ha la saturazione dei dangling bonds del silicio, presenti sia all'interfaccia sia negli strati sub-superficiali, secondo il classico meccanismo in tre fasi: trasferimento dalla fase gassosa alla superficie dell'ossido nativo e saturazione dei dangling bonds all'interfaccia, diffusione attraverso lo strato di ossido e reazione con il silicio sottostante. Dal confronto dei lifetime, è possibile notare che l'effetto dovuto alla formazione e migrazione delle vacanze reticolari, è globalmente più contenuto rispetto alle altre condizioni in aria o azoto, poiché si opera a temperature inferiori ed è quindi meno energeticamente favorito. Tuttavia è un effetto che prevale sempre, anche considerando un debole effetto di passivazione dei dangling bonds nello strato sub-superficiale.

Tali risultati non sono consistenti con i risultati riportati da Schaefer [28], che invece descrive un recupero delle proprietà dei wafer testurizzati quando ottenuti a bassa potenza di RIE, probabilmente perché il danneggiamento è imputabile a differenti difetti reticolari quali difetti reticolari di tipo esteso.

### 2.2.2 Trattamenti per via umida (wet etching) con soluzioni acide

Nella tecnica di erosione per via umida che impiega soluzioni acide, gli agenti attaccanti comunemente impiegati sono costituiti da una soluzione di acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) ed acido fluoridrico (HF) diluiti in acqua. In realtà, i due acidi agiscono in modo molto diverso sul substrato: l'HF ha un'azione selettiva nei confronti dell'ossido di silicio SiO<sub>2</sub> rispetto al silicio, mentre l'HNO<sub>3</sub> funge da agente ossidante nei confronti del silicio stesso. Come proposto da Robbin e Schwatz nel 1960 [33], il meccanismo generale consiste di due step:

- 1) l'ossidazione del silicio in ossido di silicio SiO<sub>2</sub> da parte dell'acido nitrico, che funge da agente ossidante, secondo la reazione



- 2) la successiva dissoluzione dell'ossido SiO<sub>2</sub> formato da parte dell'acido fluoridrico



Il risultato globale è un attacco di tipo isotropo, che porta alla formazione dei prodotti di reazione H<sub>2</sub>O, NO e H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> secondo la reazione :



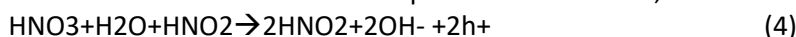
Considerato ciò, l'obiettivo principale di tale trattamento sul wafer testurizzato mediante processo RIE è la rimozione controllata dello strato superficiale danneggiato, senza alterare in modo significativo le proprietà di riflettanza ottica derivanti dalla testurizzazione.

Come prima fase è stato effettuato uno studio di screening utilizzando soluzioni di etching, con differenti rapporti HF:HNO<sub>3</sub>, per valutare l'effetto della concentrazione dei due acidi sulla rimozione controllata dello strato danneggiato, nonché l'effettiva isotropia dell'attacco. Come seconda fase, fissata una concentrazione ottimale, è stato variato il tempo di etching al fine di rendere il processo controllabile ed operare la completa rimozione del layer danneggiato.

**Fase 1:** Il processo di etching è stato realizzato immergendo i wafer testurizzati in soluzioni costituite da HF (49% p/p):HNO<sub>3</sub>(69% p/p):H<sub>2</sub>O in proporzioni variabili. Le proporzioni dei due acidi sono state variate in un range abbastanza ampio, ma sempre operando in condizioni di eccesso di HNO<sub>3</sub>, al fine di individuare le condizioni migliori per una rimozione controllata e isotropica degli strati superficiali.

Dopo la rimozione dell'SiO<sub>2</sub> nativo (10 secondi in soluzione di acido fluoridrico) è stato effettuato l'etching in soluzione acida, ad una temperatura di 40°C, per un tempo fissato. Successivamente il campione è lavato in H<sub>2</sub>O deionizzata ed asciugato. Durante la fase di etching, si nota lo svolgimento di bolle gassose, che si staccano dal wafer, riconducibili alla presenza di idrogeno. Ciò non si trova in accordo con l'equazione di equilibrio (3), ma piuttosto con lo schema semplificato proposto in letteratura [34] in cui l'attacco in soluzione acquosa è fondamentalmente un meccanismo di trasferimento di carica, suddiviso nei seguenti step:

- a) Formazione e iniezione di lacune, da parte di un agente ossidante, in questo caso derivanti dalla reazione dell'acido nitrico con acqua e tracce di HNO<sub>2</sub>, secondo la reazione di equilibrio:



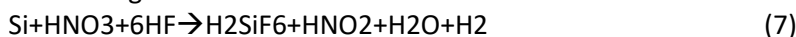
- b) Formazione di ossido di silicio (SiO<sub>2</sub>) e di idrogeno gassoso (H<sub>2</sub>)



- c) Dissoluzione dell'ossido di silicio da parte dell'HF:



in cui, la reazione globale è:



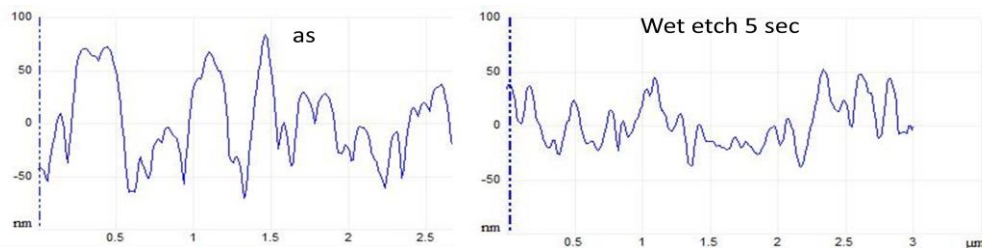
I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 6. La rimozione dello strato danneggiato è stata valutata avvalendosi: della determinazione del tempo di vita dei portatori minoritari, della misura della riflettanza totale e della valutazione della morfologia mediante AFM.

I valori di  $\tau_{\text{eff}}$  ottenuti sono stati confrontati con il valore misurato su un wafer di riferimento, non testurizzato, riportato in tabella, mentre, i valori di riflettanza sono stati confrontati con i valori dei wafer testurizzati mediante RIE, prima e dopo l'etching chimico.

**Tabella 6. Riflettanza totale e valori di  $\tau_{\text{eff}}$  ottenuti per differenti rapporti della soluzione di etching HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O per un tempo di 5 sec, confrontati con i wafer di partenza non erosi.**

	HF:HNO <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O	Tempo (s)	R %		$\tau_{\text{eff}}$ finale (μs)
			Iniziale	finale	
<i>Si riferimento monolappato</i>	---	---	39.7	--	270
<i>Si riferimento Bilappato *</i>	---	---	39.7	--	580
SR-38-we3 *	1:50	5	13	31.9	470
SR-24-Pz4*	1:60	5	23	35	270
SR-24-pz2*	1:40:10	5	16	27	101
SR-24-pz3*	1:50:10	5	16	24	63
SR-27-3	1:36:24	5	12.7	14	60

Come è possibile vedere dalla tabella 6, trattando il wafer testurizzato con una soluzione composta da HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O nelle proporzioni 1:50:0, si ottiene il ripristino delle proprietà originali del wafer di riferimento (580 μsec), sintomo che lo strato danneggiato è stato opportunamente rimosso. Tuttavia, il valore di riflettanza raggiunto è pari a 31.9%, ascrivibile ad una modifica della morfologia superficiale come indicato dalla riduzione di rugosità dopo il processo di etching nella Fig. 28. Purtroppo il valore di riflettanza ottenuto è troppo vicino al valore di riflettanza del wafer di silicio flat pari al 39.7%. Utilizzando invece una soluzione HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O nelle proporzioni 1:60:0 si osserva che diminuendo il rapporto HF/HNO<sub>3</sub>, a parità di tempo di etching, lo strato rimosso è minore, come viene testimoniato dal valore della  $\tau_{eff}$ , pari a 270 microsecondi, ossia nettamente inferiore alla  $\tau_{eff}$  del wafer flat. Questo indica che la velocità di rimozione rallenta, come effetto della diminuita concentrazione dell'HF e che lo stadio lento e controllante del processo di etching è costituito dallo step di reazione (6) in cui l'acido HF attacca lo strato di SiO<sub>2</sub> formato. L'aumento di concentrazione di HNO<sub>3</sub> invece non esplica alcun effetto sulla velocità di erosione, poiché anche quando la concentrazione di HNO<sub>3</sub> è maggiore (caso 1:60:0), l'entità dello strato rimosso è minore. Per quanto riguarda l'andamento della riflettanza, si nota lo stesso effetto riscontrato con la soluzione di concentrazione 1:50:0, ossia un innalzamento della riflettanza ad un valore molto vicino a quello del wafer flat.



**Figura 28. Profilo di rugosità lungo una linea di scansione di immagini AFM di superfici di silicio testurizzate prima e dopo wet etching con soluzione HF:HNO<sub>3</sub> nelle proporzioni 1:50.**

Il problema maggiore di tali processi, in realtà, è di essere troppo rapidi, solo 5 secondi, e quindi poco controllabili. Per questo motivo si è operato con soluzioni più diluite. Se si confrontano i campioni erosi con soluzioni di concentrazione 1:40:10 e 1:50:10, si può notare che gli effetti sulla riflettanza e sulla etch rate sono sostanzialmente simili: non si nota più una netta differenza nella etch rate, come nel caso dei campioni attaccati impiegando soluzioni più concentrate. Ciò può essere attribuito alla diluizione, che consente di erodere il campione in tempi più lunghi. Si può osservare, infine, che a parità di tempo di immersione, con la soluzione 1:36:24 diminuisce lo spessore dello strato rimosso e si ha un miglior grado di isotropia, testimoniato dal valore della riflettanza, che rimane grosso modo costante.

Com'è noto, l'effetto di erosione chimica per via umida si sviluppa generalmente in tre fasi:

- trasporto per diffusione dei reagenti verso la zona di interfaccia
- reazione chimica tra gli attaccanti ed il materiale da rimuovere
- allontanamento per diffusione dei prodotti di reazione dalla superficie attaccata.

Poiché l'interfaccia del silicio da attaccare è di fatto piuttosto idrofobica, soprattutto se il silicio terminale è passivato da legami Si-H formati a seguito della preventiva immersione in HF 5%, si ha che, aumentando la polarità della soluzione di etching, lo step di diffusione dei reagenti diventi sempre più lo stadio limitante. Dunque, la diluizione ha l'effetto di rallentare il processo di attacco e lo rende più controllabile perché agisce prevalentemente sulla fase di diffusione dei reagenti e non su quella della reazione.

La soluzione con proporzioni HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O pari a 1:36:24 si è rivelata più adatta a rendere il processo sufficientemente lento per poter essere controllato.

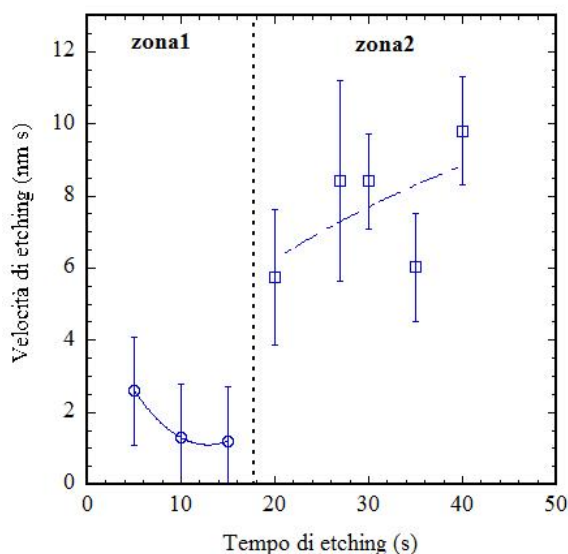
**Fase 2:** Per meglio comprendere i meccanismi alla base del processo di erosione, ossia individuare lo stadio lento, e quindi controllante del processo è stato studiato l'andamento della velocità di etching in funzione del tempo di immersione, come riportato in figura 29. Si osserva che la velocità di etching varia tra 2 e 10

nm/sec, in accordo con i valori riportati in letteratura [34], e che ha due andamenti diversi, che possono essere suddivisi in zona 1 e zona 2:

- nella zona 1, ossia nei primi 10-15 secondi, non avviene una rimozione di materiale significativa, ed inoltre non si riscontra né una variazione della morfologia, né un aumento della riflettanza. Questo comportamento può essere legato alla presenza di un periodo di induzione che intercorre tra l'immersione del wafer e l'inizio dello svolgimento di bolle gassose di idrogeno, dovuto essenzialmente a due fattori limitanti: l'idrofobicità del substrato e l'effetto della reazione di formazione e di iniezione delle lacune (reazione di equilibrio 4).

- nella zona 2, si osserva un aumento della velocità di etching di tipo "root square", tipica di processi in cui lo stadio limitante è quello di diffusione dei reagenti [35].

Risulta, quindi evidente che lo stadio limitante del processo è quello diffusivo dei reagenti verso la zona di interfaccia.



**Figura 29. Andamento della velocità di etching in funzione del tempo di immersione del campione nella soluzione. I punti sperimentali sono il valore medio di tre prove per ogni tempo di immersione.**

Come osservato in precedenza, i trattamenti di wet etching che impiegano soluzioni acide non diluite sono efficaci nella rimozione dello strato danneggiato, ripristinando i valori di tau dei wafer non testurizzati ma il processo risulta poco controllabile. Operando con soluzioni più diluite, la rimozione degli strati danneggiati è più controllabile, ma rimane da comprendere se altrettanto efficace.

Al fine di determinare se la rimozione, strato per strato, sia efficace o meno, sono stati utilizzati due campioni con differente grado di testurizzazione e quindi con riflettanze iniziali diverse come riportato in tabella 7.

Nelle Fig. 30a e 30b si riportano le riflettanze totali dei campioni sr-37 e sr-42, caratterizzati da riflettanze iniziali del 9 e del 24 % rispettivamente, al variare del tempo di etching tra 20 e 40 secondi.

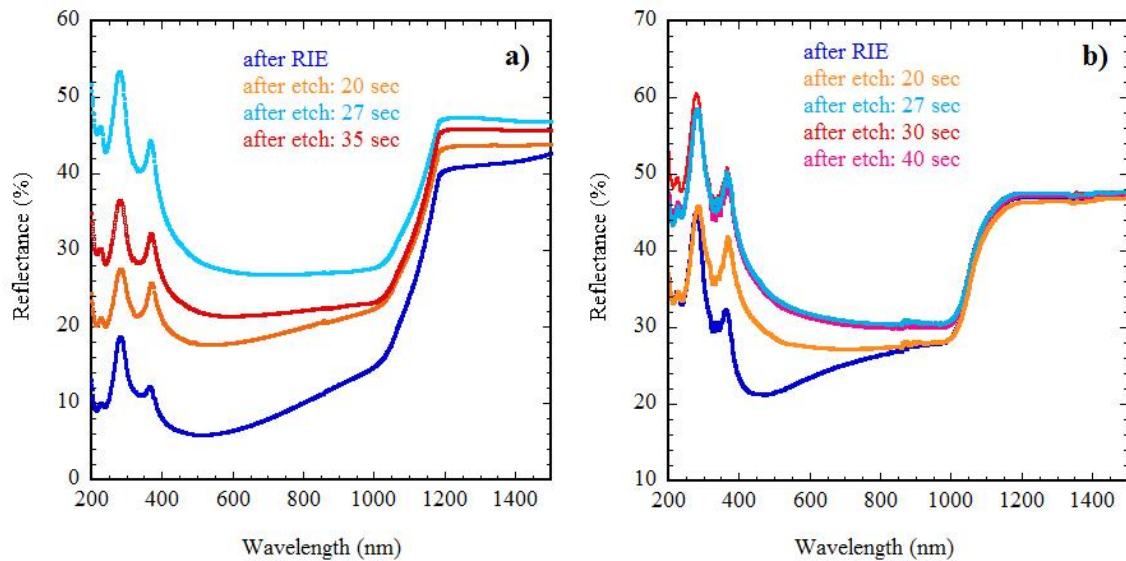
Dalle figure si può osservare che i due campioni hanno un comportamento simile, infatti:

- all'aumentare del tempo di wet etching aumenta la riflettanza totale, in particolare si perde l'abbattimento della riflettanza a basse lunghezze d'onda, tra 400 e 600 nm.
- a bassi tempi di etching, ossia pari a 20 secondi, le caratteristiche singolarità di van Hove (VHs) nella zona UV sono meno pronunciate, con il tipico comportamento di riflessione della luce che è peculiare di fasi del silicio disordinate, come ad esempio amorfo o np-Si superficiale.
- per tempi di etching più elevati, l'aspetto delle VHs è più pronunciato, sintomo che per tempi prolungati di etching, si rimuovono gli strati caratterizzati da fasi disordinate e si ripristina la situazione in cui è presente un'unica fase di silicio monocristallino.

- la perdita di riflettanza più elevata si ha a tempi di etching ridotti, ossia quando la etch rate è più elevata, dopodiché, anche quando la etch rate diminuisce, si raggiungono valori di riflettanza intorno al 29 %, indipendentemente dal valore della riflettanza di partenza.

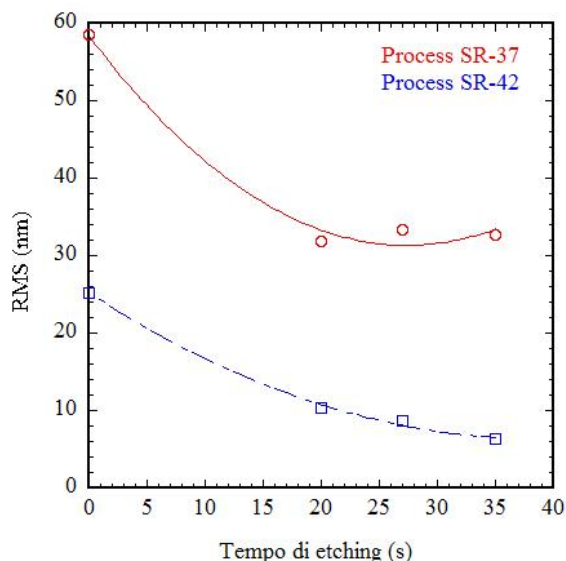
**Tabella 7. Rugosità e riflettanza totale misurati prima e dopo il processo di etching per i processi RIE sr-37 e sr-42 condotti su wafer di Si monolappato e bilappato rispettivamente, impiegando la soluzione HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O [1:36:24] per tempi differenti. E' stato valutato lo spessore dello strato rimosso ed il  $\tau_{eff}$  ottenuto.**

	Tempo (s)	RMS		R <sub>av</sub> % (300-1000nm)		Layer rimosso (nm)	$\tau_{eff}$ ( $\mu$ s)	
		Prima	dopo	Prima	dopo		Prima	dopo
SR-37-pz4	20	59	32	9.2	19.9	52	35	142
SR-37-pz2	27	59	33.5	9.2	28.8	87	35	239
SR-37-pz6	35	59	32.5	9.2	23.3	105	35	193
SR-42-pz1	20	25	10.3	24	29.6	42	62	229
SR-42-pz2	27	25	8.7	24	33.2	140	62	376
SR-42pz3	40	25	4.67	24	33.7	196	62	149



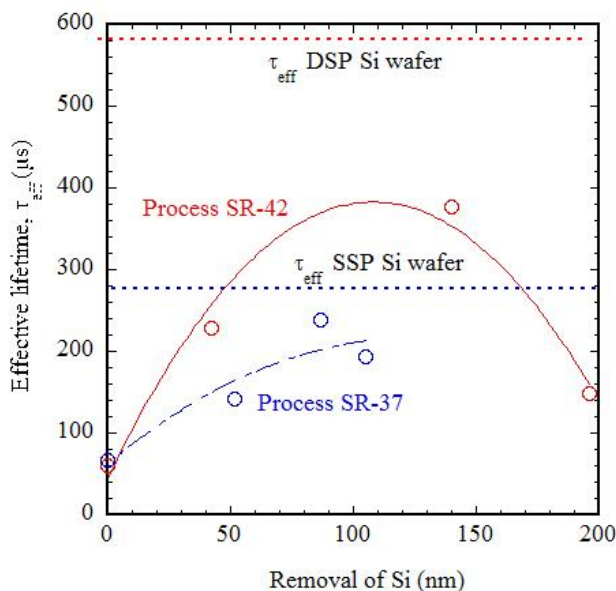
**Figura 30. Andamento della riflettanza totale dopo wet etching per tempi differenti in soluzione HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O [1:36:24] e confronto con il campione di partenza testurizzato mediante RIE, relativi al processo a) sr-37 e b) sr-42.**

L'analisi della morfologia delle superfici al variare del tempo di etching è stata effettuata mediante AFM. La variazione della rugosità delle superfici all'aumentare del tempo di attacco è riportato in Fig. 31 e presenta un comportamento simile per entrambi i campioni. La diminuzione della rugosità è più pronunciata nei primi 20 sec di processo per raggiungere un plateau nei secondi successivi, indicando che nella fase iniziale del processo si verifica una rimozione prevalente delle sommità dei particolari morfologici, secondo il noto fenomeno del "corner effect"[36], che non si modifica ulteriormente al procedere dell'attacco.



**Figura 31. Andamento della rugosità in funzione del tempo di etching, per campioni di due differenti processi sr-37 e sr-42 attaccati in soluzione HF:HNO3:H2O [1:36:24].**

In figura 32 sono riportati i valori misurati di  $\tau_{eff}$  in funzione della profondità di erosione, per i due wafer di silicio di Tab. 7 aventi differente testurizzazione. Si nota che per entrambi i campioni, il miglior valore di  $\tau_{eff}$  di ottiene solo dopo aver rimosso circa 100 nm di materiale, in accordo con il modello a tre strati illustrato in precedenza in base al quale è solo a profondità superiori agli 80 nm che si è fuori dalla zona in cui il reticolo è seriamente danneggiato e si entra nella zona caratterizzata come “vacancy diffusion”, in cui probabilmente sono presenti solamente dangling bonds all’interno della struttura cristallina del silicio.



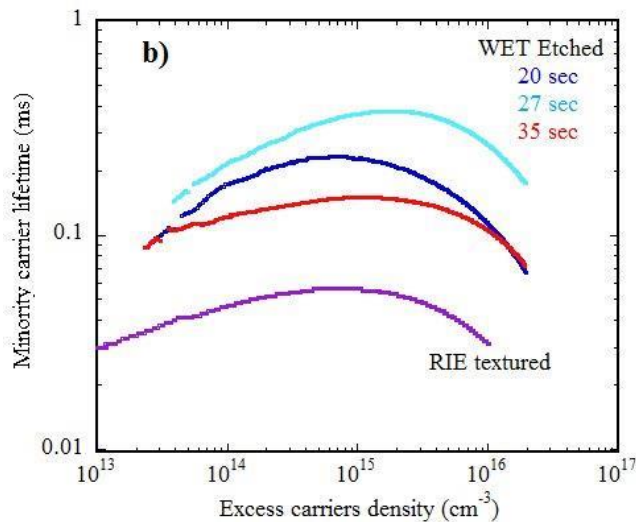
**Figura 32. Andamento di  $\tau_{eff}$  in funzione dello strato di silicio rimosso mediante wet etching con la soluzione HF:HNO3:H2O [1:36:24] per due differenti processi sr-42 e sr-37, confrontati con il valore di  $\tau_{eff}$  del wafer non eroso bilappato (DSP) e monolappato (SSP) rispettivamente.**

Si osserva ancora che il campione SR-37, inizialmente più testurizzato, nonostante all'aumentare del tempo di etching si verifichi una riduzione della nanorugosità presenta un abbattimento degli stati di difetto superficiale e mostra un ripristino delle proprietà iniziali praticamente totale, a differenza del campione SR-



42. Per il processo SR-37 l'andamento del tempo di vita dei portatori minoritari per differenti tempi di etching è mostrato in Fig. 33 a confronto con il wafer as-textured.

Si osserva infine che ulteriori aumenti del tempo di etching, peggiorano il valore di  $\tau_{eff}$ . E' questo un risultato inaspettato, non concorde con il modello proposto e con altri risultati riportati in letteratura, in cui in genere si ha una stabilizzazione di tale valore. Per spiegare questo andamento, si ipotizza che operando in condizioni di etching statico, ci possono essere fenomeni di rideposizione del materiale asportato che danno luogo a nuovi stati di difetto riconducibili alla presenza di precipitati.



**Figura 33. Tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della carrier density per tre diversi tempi di etching, pari a 20, 27 e 40 secondi per il processo SR-37. A confronto la  $\tau_{eff}$  del wafer as-textured.**

Dalla misura del tempo di vita dei portatori minoritari  $\tau_{eff}$  su campioni in cui è stata effettuata l'asportazione di strati di spessore definito, è possibile fare un'analisi degli stati di difetto presenti nello strato superficiale del wafer di cSi in funzione della profondità. I valori iniziali del  $\tau_{eff}$  (~35  $\mu$ s) di wafer di silicio testurizzato mediante RIE indicano la presenza di un forte danneggiamento superficiale. La rimozione dei primi 50 nm di materiale determina un miglioramento della  $\tau_{eff}$  fino a 140  $\mu$ s, questo può essere messo in relazione alla rimozione completa dello strato di silicio il cui reticolo è pesantemente danneggiato e alla rimozione parziale del layer modificato dalla diffusione di impurezze. Per l'asportazione completa di questo strato modificato da impurezze è necessario rimuovere almeno altri 30 nm di materiale ( $\tau_{eff}$ =240  $\mu$ s). A profondità superiori gli stati di difetto sono presumibilmente dovuti alla presenza di vacanze reticolari, ma questi non sembrano avere un effetto significativo. In conclusione è necessaria una rimozione complessiva superiore agli 80 nm per ripristinare la  $\tau_{eff}$  del wafer flat. Queste considerazioni sono in accordo con il modello a tre strati proposto da Schaefer [28].

Dall'analisi dei risultati presentati si può concludere che:

1. La tecnica di wet etching con soluzioni acide diluite con acqua è in grado di ripristinare le proprietà del wafer non testurizzato.
2. la rimozione degli strati superficiali ha un basso grado di isotropia
3. lo spessore di materiale da rimuovere deve essere superiore ai 100 nm per ripristinare il lifetime del silicio flat
4. la rimozione dello strato danneggiato innalza la riflettanza del wafer testurizzato fino al 29 %.

Ulteriore sperimentazione si rende necessaria al fine di sviluppare metodi di rimozione a più alto grado di isotropia che consentano di rimuovere spessori controllati dalla superficie del wafer senza alterare le sue ottimizzate proprietà basso-riflettenti.

## 2.3 Sviluppo di TCO innovativi

### 2.3.1 TCO ad alta mobilità

L'obiettivo della ricerca scientifica sulle tecnologie fotovoltaiche negli ultimi anni è stato quello di proporre soluzioni tecnologiche che consentissero di ridurre i costi dei dispositivi ed aumentarne l'efficienza. In particolare, per quanto concerne lo strato costituito dall'ossido trasparente e conduttivo (TCO), gli sviluppi tecnologici degli ultimi anni hanno reso il suo contributo determinante sia per la massimizzazione dell'efficienza della cella fotovoltaica che per la riduzione dei costi di produzione.

Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno ricevuto grande interesse in quanto hanno la potenzialità di alte efficienze di conversione. Il dispositivo SHJ consiste di un wafer di silicio monocristallino disposto a sandwich tra due strati nanometrici di silicio amorfo drogato. Per ridurre la ricombinazione all'interfaccia a-Si:H/c-Si, uno strato di a-Si:H intrinseco viene introdotto tra il wafer e gli strati drogati. Le celle solari SHJ, come tutte le celle ad emettitore resistivo, richiedono sul lato frontale della cella un layer di TCO per la conduzione laterale dei portatori generati nella cella fino alla griglia di raccolta.

Con il miglioramento delle tecniche di deposizione degli strati di a-Si:H e l'efficientamento del fenomeno di light-trapping nelle celle ad eterogiunzione, il layer di TCO assume un ruolo sempre più incisivo sull'efficienza del dispositivo finale. Pertanto, le "tradizionali" caratteristiche di trasparenza e conducibilità vanno attentamente ottimizzate anche in funzione delle proprietà antiriflesso (opportuno matching degli indici di rifrazione tra aria e wafer di silicio, possibilmente, con ottimizzazione del picco minimo interferenziale) e di quelle di trasporto elettrico delle cariche, queste ultime incidendo fortemente sulle perdite ottiche ed elettriche originate da un film di TCO nel dispositivo. Inoltre, poiché il TCO deve garantire un buon contatto con lo strato di a-Si:H sottostante, un altro parametro che va attentamente ottimizzato è il valore della work function del TCO affinché ci sia un corretto allineamento delle bande di energia.

Alle perdite ottiche che avvengono nel film di TCO concorrono due fenomeni: la riflessione alle interfacce aria/TCO frontale/a-Si:H e l'assorbimento ottico nel range UV-VIS-NIR nel layer di TCO. Poiché la potenza persa per riscaldamento Joule durante la conduzione dei portatori attraverso il TCO fino alla griglia è proporzionale alla sheet resistance ( $R_{sh}$ ) del TCO, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la  $R_{sh}$  del TCO deve essere mantenuta a valori molto bassi. Ci sono tre parametri con cui la  $R_{sh}$  può essere aggiustata: spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori. Lo spessore generalmente è fissato a circa 80 nm in quanto per tale spessore si ottiene il minimo di riflettanza posizionato in modo ottimale ad una lunghezza d'onda prossima a 600 nm. La densità elettronica può essere cambiata variando il drogaggio. Tuttavia, un aumento del drogaggio determina un aumento dell'assorbimento da elettroni liberi (FCA) e, a fronte di un TCO più conduttivo, esso diviene meno trasparente. Quindi, l'unico modo di abbassare la  $R_{sh}$  senza compromessi controproducenti consiste nel diminuire la densità dei portatori ( $N$ ) ed aumentare la mobilità ( $\mu$ ), parametro che è fortemente legato alla struttura del TCO (dimensione del grano cristallino, qualità del bordo di grano, etc.). Da qui la necessità di sviluppare TCO a più alta mobilità ( $\mu > 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) rispetto a quelli attualmente utilizzati (ITO, ZnO:Al).

Lo studio della bibliografia esistente aveva evidenziato che una serie di nuovi materiali, prevalentemente a base di ossido di indio, differenzialmente drogati, avevano le potenzialità per dare migliori proprietà di trasporto elettrico e, conseguentemente, potevano conseguire l'obiettivo di una riduzione delle perdite ottiche. Alcuni di questi materiali come IMO, IZO ed IOH, proposti come sostituti dell'ITO, hanno la potenzialità di alte mobilità [36-41]. Sulla base di questa analisi si era arrivati alla conclusione che l'IOH è il materiale più promettente per ottenere un efficace abbattimento delle perdite ottiche ed elettriche nel dispositivo, in quanto oltre a presentare buone proprietà di trasporto elettrico richiede temperature di deposizione (necessarie ad ottenere alta mobilità) che sono compatibili con la fabbricazione di dispositivi SHJ.

L'  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$  (IOH) è un ossido di indio drogato idrogeno. Generalmente, è depositato in forma amorfa a temperatura ambiente mediante sputtering RF in un atmosfera di Ar,  $\text{O}_2$  e vapori di  $\text{H}_2\text{O}$ . Le proprietà fisiche del film sono strettamente connesse alle pressioni parziali dei gas [40]. Le proprietà elettriche ed ottiche del film in forma amorfa sono comparabili a quelle dell'ITO, è però possibile migliorarle sottoponendo il materiale ad uno step di annealing in vuoto. Le proprietà ottenute dipendono dalla temperatura e dal tempo di annealing.

Vari autori riportano che le proprietà migliori sono state misurate in film di IOH sottoposti ad annealing, già al di sopra di  $140\text{ }^\circ\text{C}$  la mobilità si avvicina a  $100\text{ cm}^2/\text{Vs}$  [40]. L'alta mobilità ottenuta è associata a due fattori: i) il vapor d'acqua introdotto durante lo sputtering agisce come una sorgente di donori idrogeno minimizzando lo scattering da impurezze neutre; ii) il vapor d'acqua produce una struttura amorfa piuttosto che policristallina, nel trattamento di annealing post-deposizione si ha una cristallizzazione in fase solida con grani di dimensioni fino a  $100\text{ nm}$  con bordi di grano rilassati e quindi meno difettati.

La tecnica più diffusamente utilizzata per la fabbricazione del TCO è la tecnica di sputtering, che rispetto ad altre tecniche di deposizione presenta una serie di vantaggi quali: l'uniformità del deposito su larga area, la ripetibilità del processo, la facile industrializzabilità. Presso i nostri laboratori è presente un apparato di sputtering (MRC mod. P643 con 3 catodi magnetron planari) in grado di operare in regime di sputtering RF, questo apparato ben si presta ad una campagna sperimentale per la definizione e la messa a punto di un processo ad hoc per la fabbricazione del suddetto materiale a partire da un target ceramico in un'atmosfera di argon, ossigeno e vapore d'acqua.

Al fine di utilizzare l'impianto di sputtering MRC esistente per condurre processi in presenza di vapor d'acqua era stato progettato un up-grade dell'impianto ed avviate le procedure di acquisto dei diversi componenti necessari per la deposizione dei layer di TCO di adatte proprietà ottiche ed elettriche. Nella presente annualità del progetto sono state effettuate tutte le implementazioni necessarie per la messa a punto e l'ottimizzazione del processo di sputtering dell'IO:H.

Nello specifico il sistema è stato corredato di:

- a. una pompa rotativa idonea a lavorare con gas corrosivi o esplosivi
- b. un target di ossido di Indio
- c. una linea gas per l'ossigeno
- d. una linea per il vapore d'acqua
- e. di un sistema per la produzione del vapor d'acqua. Acqua ad alta purezza viene immessa in un contenitore metallico a tenuta da vuoto ed immerso in un bagno termostatico. Il vapore prodotto è convogliato in un'apposita linea, dotata di opportune valvole di regolazione e misuratori di flusso in modo da avere un controllo preciso delle quantità di vapore introdotte in camera di sputtering (vedi Fig. 34)
- f. interfacciamento del sistema di apertura-chiusura valvole con il software di gestione dell'impianto.



**Figura 34. Sistema di produzione del vapore d'acqua sull'impianto di sputtering per la deposizione dell'IO:H.**

### 2.3.2 Sviluppo di TCO a base di ITO e GZO

Le celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si richiedono l'uso di uno strato di TCO sul lato frontale per garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella. Il TCO, quindi, svolge la duplice funzione sia di contatto elettrico che di strato antiriflesso. Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza. In particolare, i film di TCO devono essere caratterizzati da alta trasparenza e buona conducibilità.

Una parte dell'attività è stata focalizzata sulla deposizione ed ottimizzazione di film di ITO e di GZO depositati per sputtering con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. È stata, quindi, condotta un'attività di ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche dei film, con particolare attenzione sia alle sue proprietà antiriflesso al fine di ottenere uno spessore interferenzialmente ottimizzato che a mantenere sufficientemente basso l'assorbimento da elettroni liberi (FCA). L'obiettivo principale è stato quello di valutare l'effetto delle caratteristiche di differenti tipologie di TCO sulla corrente fotogenerata nel dispositivo e sulle sue performance elettriche confrontando i risultati con quelli ottenuti impiegando altri TCO attualmente in uso.

Le deposizioni sono state effettuate utilizzando un impianto di sputtering della Material Research Corporation (MRC) nella configurazione Magnetron planare con il target in posizione parallela. La distanza target-substrato è fissa e pari a 80 mm. Per la deposizione dell'ITO è stato utilizzato un target ceramico, composto da  $\text{In}_2\text{O}_3$  ed  $\text{SnO}_2$ , mentre per il GZO è stato usato un target composto da  $\text{ZnO}$  e da  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (purezza 99.9%). Le proprietà ottiche dei film ottenuti sono state caratterizzate mediante misure di trasmittanza e riflettanza totale, le proprietà elettriche mediante misure di sheet resistance, resistività, numero e mobilità dei portatori di carica e le proprietà morfo-strutturali mediante misure di diffrazione-x ed AFM.

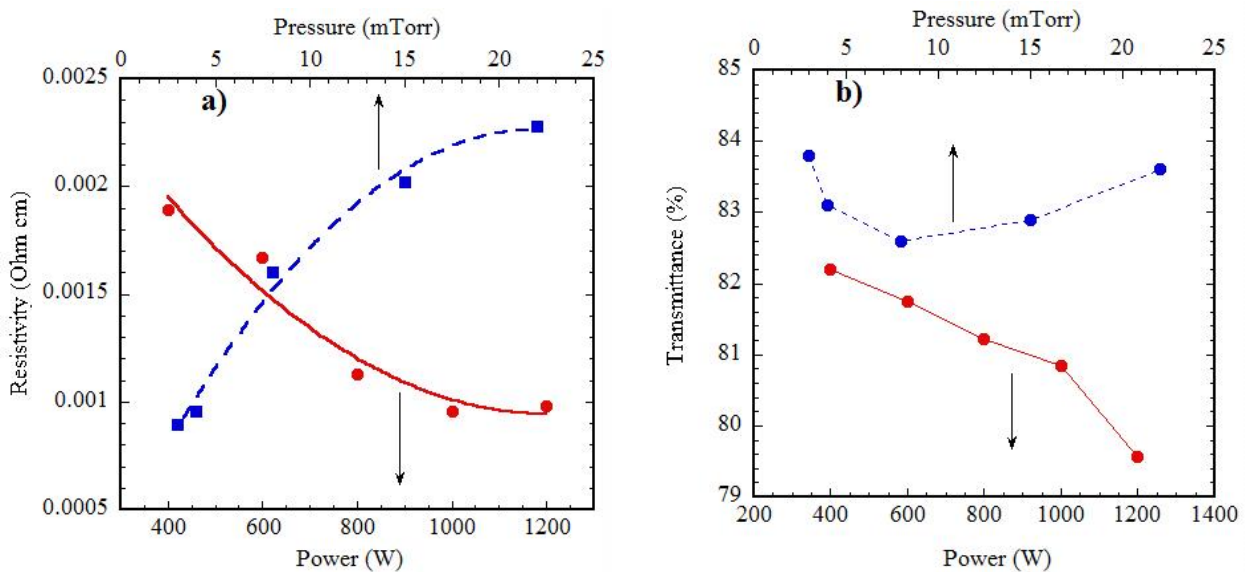
#### Deposizione di film di GZO

Le proprietà di film di ossido di zinco drogato gallio ( $\text{ZnO:Ga}$ ) sono state ottimizzate variando i principali parametri operativi, come la pressione in camera dell'argon (nell'intervallo tra 3 e 22 mTorr) e la potenza di sputtering (nell'intervallo tra 400 e 1200 W). È stata utilizzata una densità di potenza tra 0.5 ed  $1 \text{ W/cm}^2$ .

Il Gallio viene considerato un buon drogante dell'ossido di zinco, come tutti gli altri elementi del III gruppo a cui appartiene. Infatti, da un primo screening delle dimensioni del raggio ionico, lo ione  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) risulta, rispetto ad  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.54 \text{ \AA}$ ), più simile all'atomo di  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) che deve andare a sostituire. Tuttavia, il drogaggio dello  $\text{ZnO}$  con il Gallio è di gran lunga meno studiato rispetto ad altri droganti come l'Alluminio, che viene solitamente preferito soprattutto grazie alla sua più facile reperibilità.

Le proprietà ottiche ed elettriche dei TCO sono fortemente dipendenti dai parametri caratterizzanti il processo utilizzato per la loro deposizione, solo l'ottimizzazione di tutte le variabili consente di ottenere un materiale di proprietà idonee.

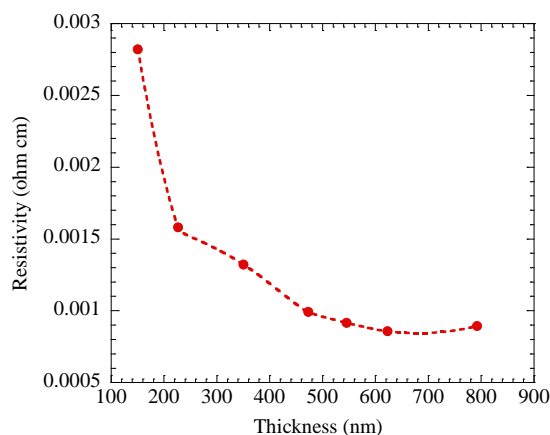
In Fig. 35a è riportato l'andamento della resistività al variare sia della potenza di scarica applicata al target che della pressione in camera. All'aumentare della potenza la resistività diminuisce, il miglior valore di resistività si ottiene a 1000 W ed è pari a  $8.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  con una  $R_{sh}$  di  $19 \Omega/\text{sq}$ . Andamento opposto si ottiene al variare della pressione, con una variazione molto più marcata, i valori più bassi di resistività si ottengono a basse pressioni. La concentrazione dei portatori di carica è risultata poco influenzata dalle variazioni di potenza ed è circa  $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , mentre la mobilità dei portatori di carica aumenta al crescere della potenza, il miglior valore è di  $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Da questi andamenti è possibile ipotizzare che, al variare della potenza, il meccanismo di trasporto elettrico all'interno del film venga maggiormente influenzato dalla mobilità dei portatori, piuttosto che dal loro numero. Poiché non registriamo un aumento della concentrazione dei portatori, l'aumento di energia sembra favorire solo un riarrangiamento degli atomi sulla superficie diminuendo i fenomeni di scattering, come conferma l'aumento di mobilità.



**Figura 35. a) Variazione della resistività elettrica dei film di GZO al variare della potenza di sputtering e della pressione di argon in camera, b) andamento della trasmittanza media al variare della potenza e della pressione.**

Al contrario, differente è l'andamento al variare della pressione dove il numero di portatori è più elevato a basse pressioni e si riduce al suo aumentare fino ad un valore di  $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  mentre la mobilità rimane costante. Al crescere della pressione aumenta la probabilità di collisione tra le specie incidenti, di conseguenza si hanno fenomeni di nucleazione di aggregati: questi cluster giungono al substrato con energia cinetica e mobilità superficiale inferiore determinando un aumento della porosità ed una maggiore concentrazione di difetti nella struttura. Il processo di conduzione è dunque in questo caso influenzato dal numero dei portatori di carica piuttosto che dalla mobilità dei portatori.

Nella Fig. 35b è riportato l'andamento della trasmittanza totale al variare della potenza e della pressione. Si osserva che la variazione di pressione ha scarsa influenza sulla trasparenza dei film invece all'aumentare della potenza di scarica la trasparenza dei film diminuisce. Tale diminuzione è ascrivibile ad un aumento dell'assorbimento della radiazione IR da parte dei portatori liberi.



**Figura 36. Dipendenza della resistività elettrica dallo spessore del film di GZO**

Al fine di valutare la dipendenza delle proprietà elettriche dallo spessore del film sono stati depositati una serie di campioni di spessore differente da 150 fino ad 800 nm, i valori di resistività elettrica misurati al variare dello spessore sono mostrati in Fig. 36. Si osserva che all'aumentare dello spessore la resistività diminuisce fino ad un valore di  $8.5 \times 10^{-4} \text{ ohm cm}$  ad uno spessore di circa 500 nm e dopo questo punto rimane costante indipendentemente dallo spessore usato. Questo indica che fino a 500 nm le proprietà del

film sono altamente dipendenti dalla superficie (comportamento bidimensionale), mentre per film più spessi la resistività è dipendente dalle proprietà di bulk del materiale (comportamento tridimensionale). La caratterizzazione strutturale dei film di GZO effettuata su film di spessore differente ha mostrato che tutti i film di GZO sono completamente cristallini anche a spessori molto bassi ed hanno la struttura della wurzite esagonale. I film sottili non mostrano una marcata orientazione cristallografica, mentre all'aumentare dello spessore del film presentano un'unica orientazione cristallografica lungo il piano (002), indicando che i grani cristallini sono tutti orientati in direzione perpendicolare al substrato.

Alla luce di quanto esposto queste proprietà, potenzialmente in conflitto, devono essere attentamente bilanciate: l'ottimizzazione del TCO consiste nel trovare il miglior compromesso tra strati altamente conduttivi ed altamente trasparenti. Le proprietà ottimali dei film sono state selezionate come miglior compromesso tra conducibilità elettrica e trasparenza essendo queste proprietà non indipendenti. I processi ottimizzati sono stati quindi condotti a basse pressioni e a potenze di scarica moderate al fine di non danneggiare i layer sottostanti essendo il TCO sul lato frontale del dispositivo l'ultimo layer depositato. La riflettanza spettrale di un film di GZO di spessore ottimizzato (80 nm) presenta un minimo di riflettanza ~600 nm. Questo valore della riflettanza spettrale, pesato sullo spettro solare, ci indica un buon abbattimento della riflettanza e quindi un buon comportamento antiriflesso.

### Deposizione di film di ITO

L'ITO è il TCO più diffuso e studiato nelle applicazioni fotovoltaiche, i film ottenuti hanno delle ottime performance elettriche ( $\mu > 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) ed ottiche ( $T \sim 90\%$ ), elevata stabilità termica e chimica. Ha buone proprietà di matching con il a-Si:H nei dispositivi SHJ.

Per la deposizione di film sottili di ITO è stato effettuato uno screening delle condizioni operative in particolare della pressione e della potenza di scarica RF. La potenza di scarica è stata mantenuta molto bassa per evitare fenomeni di scariche elettriche in camera a causa della bassa temperatura di fusione dell'indio metallico ed analogamente è stata mantenuta bassa la pressione di processo al fine di ottenere buona stabilità del plasma e film con bassa resistività. Operando a basse pressioni di processo e basse potenze di scarica è stata condotta un'ampia ottimizzazione dello spessore dei film in funzione delle loro proprietà ottiche, elettriche e strutturali.

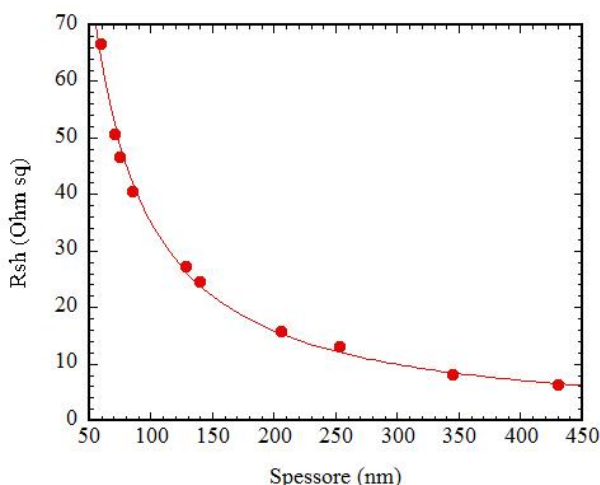
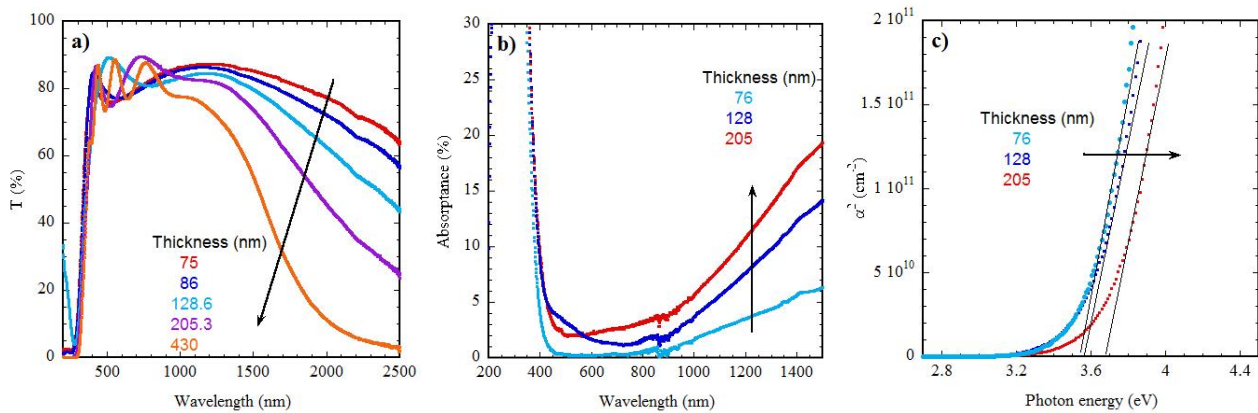


Figura 37. Andamento della Rsh di film di ITO in funzione dello spessore.

Al fine di valutare la dipendenza delle proprietà elettriche dallo spessore del film sono stati depositati una serie di campioni di spessore differente da 60 fino a 450 nm, i valori di sheet resistance (Rsh) misurati al variare dello spessore sono mostrati in Fig. 37. Si osserva che all'aumentare dello spessore la Rsh

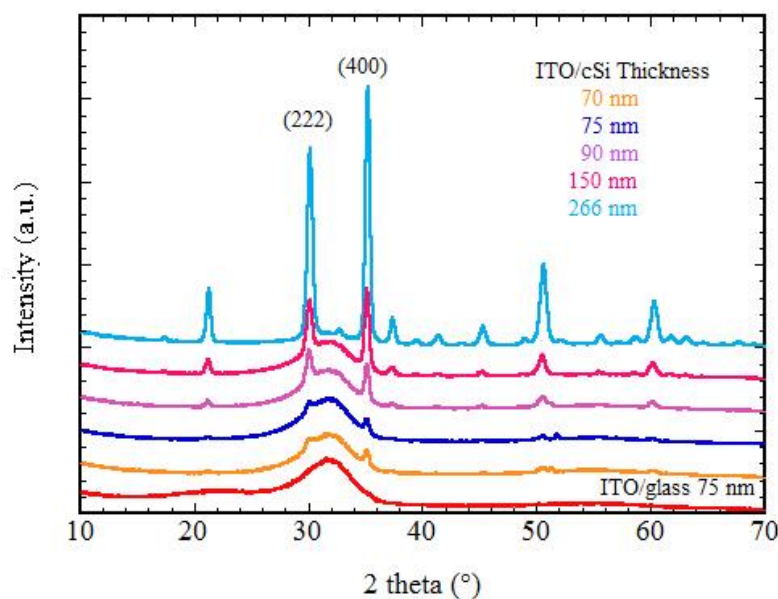


diminuisce fino ad un valore di  $10 \Omega/\text{sq}$  ( pari ad una resistività di  $3 \times 10^{-4} \text{ ohm cm}$ ) ad uno spessore di circa 250 nm e dopo questo punto rimane costante indipendentemente dallo spessore usato.



**Figura 38. Caratteristiche ottiche di film di ITO di differente spessore: a) curve di trasmittanza spettrale, b) assorbanza e c) Tauc plot.**

Le curve di trasmittanza, il cui andamento in funzione dello spessore dei film è riportato in Fig. 38a, mostrano che all'aumentare dello spessore si ha una diminuzione della trasmittanza totale nella regione del vicino infrarosso, dovuta all'assorbimento ottico da elettroni liberi che aumenta all'aumentare della concentrazione di portatori. Questo abbassamento della trasmittanza nella regione rossa dello spettro deve comunque risultare contenuto al fine di avere alti valori di foto-generazione. L'assorbimento all'interno del layer di ITO (vedi Fig. 38b) è prossimo allo zero nell'intervallo di lunghezze d'onda di interesse tra 400 ed 1100 nm per film di spessore 76 nm ed aumenta all'aumentare dello spessore fino a raggiungere valori del 5% dopo i 200 nm di spessore. Infine all'aumentare dello spessore dei film tende ad aumentare l'energy gap del materiale come mostrato in Fig. 38c. Lo shift osservato nella band gap potrebbe essere messo in relazione al cambiamento di concentrazione di portatori per effetto Burnstein–Moss [42], a bassi spessori quando la concentrazione dei portatori diminuisce, diminuisce anche la band-gap per effetto della formazione di stati pieni vicino alla banda di conduzione.



**Figura 39. Spettri di diffrazione di film di ITO su cSi di differente spessore. Nello stesso grafico è riportato per confronto lo spettro di un film di ITO depositato su vetro avente uno spessore di 75 nm.**

L'analisi strutturale dei film depositati è stata effettuata mediante diffrazione ai raggi-x in configurazione ad angolo radente per meglio evidenziare la struttura degli strati superficiali. In Fig. 39 sono messi a confronto gli spettri di film di differente spessore da 70 fino a 270 nm depositati su wafer di silicio. A bassi spessori i film sono prevalentemente amorfi con piccole quantità di fase cristallina (grado di cristallinità ~ 6 %), i picchi cristallini sono relativi ai piani (222) e (400) a 30.1° e 35.2° rispettivamente. Già intorno ai 90 nm di spessore la fase cristallina presente nel film aumenta e continua ad aumentare fino a divenire quasi completamente cristallino per spessori di 270 nm, in cui la frazione cristallina misurata è del 96 %. L'ITO ha struttura cubica e presenta una leggera orientazione preferenziale lungo la direzione (400) solo a spessori superiori a 200 nm. Il film di spessore 75 nm depositato su vetro, mostrato per confronto nello stesso grafico, è completamente amorfo rispetto a quello depositato su silicio, indicando che il silicio cristallino promuove un effetto di epitassia inducendo una leggera crescita cristallina.

Per il campione di 75 nm è mostrata l'immagine AFM della superficie in Fig. 40 che conferma la presenza di isole di grani cristallini dispersi in una matrice amorfa.

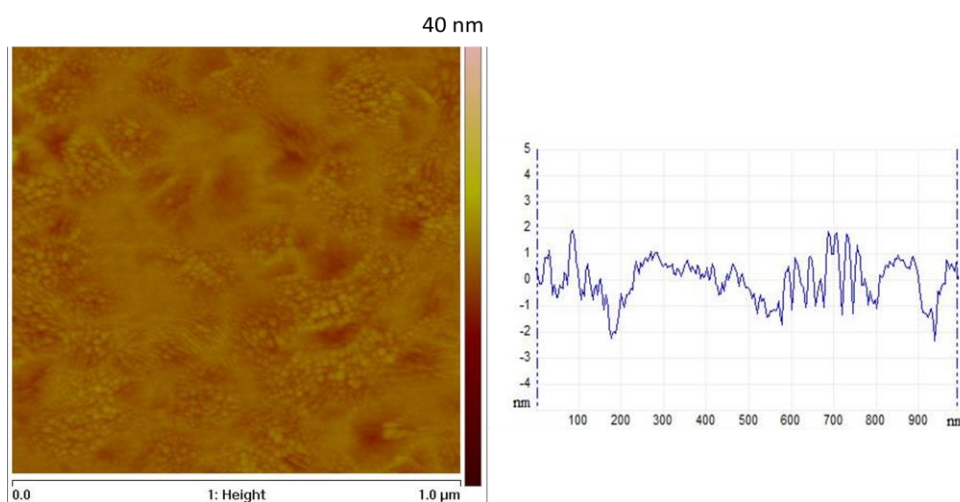


Figura 40. Immagine AFM della superficie di un film di ITO e relativo profilo dei particolari morfologici.

L'obiettivo della presente ricerca è quello di ottimizzare film sottili di ITO da utilizzare come elettrodo frontale in celle ad eterogiunzione. E' noto che i trattamenti termici in vuoto o in gas di processo (Ar o N2) possono modificare sensibilmente la struttura cristallina dei film sottili di ITO modificandone il disordine reticolare e la dimensione dei grani. La somministrazione di energia al reticolo può avvenire sia riscaldando il substrato prima della deposizione che effettuando degli step di annealing dopo la deposizione. Sono stati quindi effettuati cicli di annealing a 180 °C/30 min per simulare le caratteristiche del film quando inserito in un dispositivo. In Fig. 41a sono mostrati gli spettri di diffrazione-x di un film sottile di ITO prima e dopo trattamento di annealing. Dopo annealing si osserva un miglioramento della cristallinità dal 5 al 9%, una orientazione preferenziale lungo la direzione (400) ed un miglioramento della dimensione dei grani da 170 a 200 Å. I valori delle costanti reticolari si avvicinano a quelli del DataBase di riferimento indicando che il riarrangiamento del reticolo per effetto della temperatura dà luogo ad una struttura più rilassata. Ulteriori cicli di annealing alle stesse condizioni non producono ulteriori significativi miglioramenti. Le misure ottiche (vedi Fig. 41b) mostrano un aumento di trasparenza nella regione IR dovuto ad una riduzione di portatori. Le proprietà elettriche (riportate in Tab. 8), dopo annealing, mostrano un lieve peggioramento, è stata inoltre determinata, da misure di effetto Hall, una diminuzione del numero di portatori ed un lieve miglioramento della mobilità da 40 a 43 cm<sup>2</sup>/Vs dovuto alla diminuzione dello scattering da impurezze ionizzate come conseguenza del miglioramento del grano cristallino.

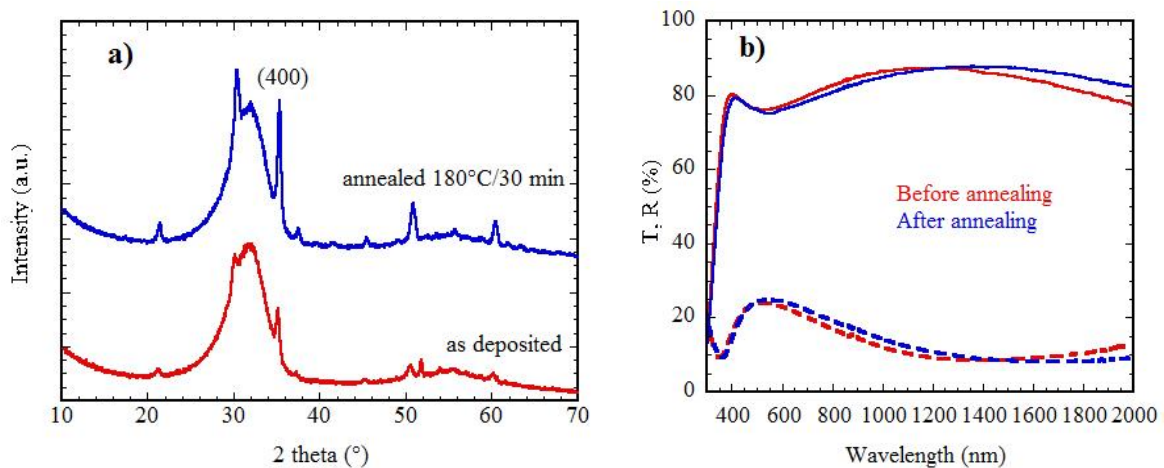


Figura 41. a)spettri di diffrazione di film di ITO su cSi e b)spettri di trasmittanza e riflettanza prima e dopo annealing a 180°C/30 min.

Tabella 8. Proprietà elettriche di film di ITO prima e dopo trattamento di annealing.

Camp	$\sigma$ (S/cm)	$N \times 10^{20}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
As grown	2890	4.4	40.6
annealed	2154	3.1	42.8

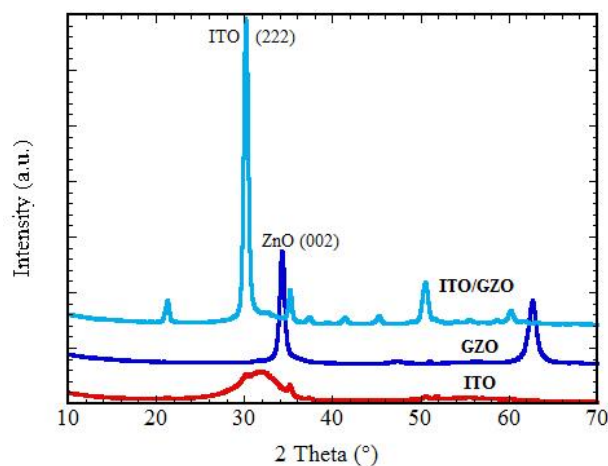


Figura 42. Confronto di spettri di diffrazione-x di film di ITO, GZO e bilayer GZO/ITO di pari spessore depositati su cSi.

Infine, è stata sperimentata la deposizione di bilayers ITO/GZO, con un primo strato costituito da pochi layer atomici di GZO e da un secondo strato di ITO fino a raggiungere uno spessore complessivo di circa 75 nm. Nella Fig. 42 sono mostrati a confronto gli spettri di diffrazione di un film di ITO, uno di GZO e di un bilayer ITO/GZO di pari spessore (75 nm). Il confronto dei tre spettri mostra che il film di ITO ha una piccola percentuale di fase cristallina in una matrice amorfa, il film di GZO è totalmente cristallino ma una scarsa orientazione preferenziale, invece il film bilayer ha la struttura cubica dell' $\text{In}_2\text{O}_3$ , è completamente

cristallino ed ha una forte orientazione preferenziale di crescita lungo i piani (222). Si può ipotizzare che il GZO è formato da grani nanocristallini che fungono da template ed inducono una crescita cristallina dell'ITO fin dai primi layer.

**Dispositivi ad eterogiunzione**

Tre film di ITO di differente spessore sono stati utilizzati come elettrodo frontale in dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si. In Fig. 43a sono mostrati gli spettri di riflettanza spettrale per i tre film di ITO depositati su cSi e come è evidente dalla figura la posizione del minimo interferenziale all'aumentare dello spessore si sposta verso lunghezze d'onda più elevate. Nella Fig. 43b è mostrata l'efficienza quantica dei tre dispositivi, da cui è evidente che il film di spessore intermedio fornisce migliore comportamento da strato antiriflesso e consente, pertanto, un ingresso maggiore di luce nel dispositivo e, conseguentemente, favorisce una corrente fotogenerata più elevata.

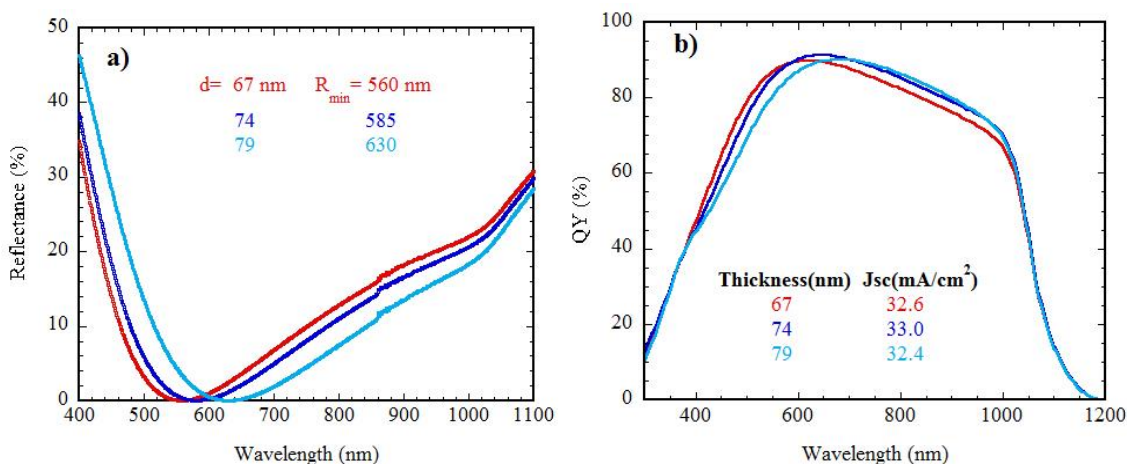


Figura 43. a) curve di riflettanza spettrale di film di ITO/cSi di differente spessore(d), b) efficienza quantica di dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si con ITO di differente spessore.

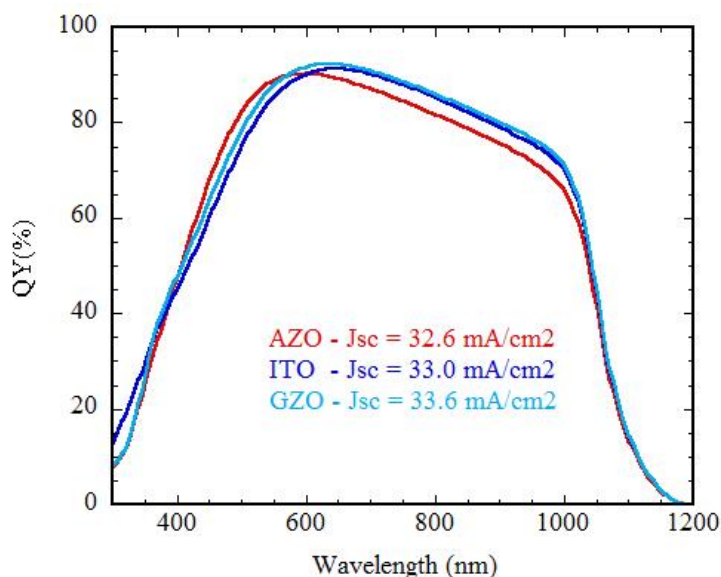


Figura 44. Confronto delle curve di efficienza quantica di dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si ottenute utilizzando differenti tipi di TCO.

L'effetto delle caratteristiche di differenti tipologie di TCO sulla corrente fotogenerata in un dispositivo ad eterogiunzione e sulle sue performance elettriche sono stati valutati confrontando i risultati con quelli ottenuti impiegando altri TCO attualmente in uso. Sono stati, quindi, realizzati tre dispositivi ad eterogiunzione a-Si/cSi utilizzando tre differenti elettrodi frontali: ITO, GZO e AZO con spessori ottimizzati. Le curve di efficienza quantica sono mostrate in Fig. 44, dove appare che il dispositivo con l'elettrodo di AZO, a parità di spessore e di sheet resistance, ha un assorbimento maggiore e di conseguenza ha una corrente fotogenerata inferiore.

In conclusione, film di ITO e di GZO di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate possono essere utilmente utilizzati in sostituzione dell'AZO convenzionalmente utilizzato nei dispositivi ad eterogiunzione.

### 3 Conclusioni

L'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo. In particolare: i) sono state sviluppate opportune morfologie superficiali del wafer di silicio finalizzate all'abbattimento della frazione di luce riflessa ed al simultaneo incremento del cammino ottico nelle celle; ii) sono stati sviluppati metodi di rimozione del danneggiamento della superficie del silicio indotto dai processi RIE; iii) sono state sviluppate diverse tipologie di TCO con l'obiettivo di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati utilizzando la tecnica RIE e gli effetti indotti da differenti condizioni di plasma etching sulla morfologia superficiale sono stati sistematicamente analizzati con lo scopo di ottimizzare delle caratteristiche superficiali che consentissero di ottenere una forte riduzione della riflessione ottica.

I processi RIE sono stati condotti utilizzando una modalità operativa modificata rispetto ad un RIE convenzionale con elettrodo alimentato in RF in posizione opposta al piattello porta-substrati raffreddato con chiller. La scelta di alimentare l'elettrodo opposto a quello del substrato di Si, ha consentito di riprodurre quasi perfettamente le caratteristiche di funzionamento di un impianto ICP-RIE, con una serie di conseguenze positive: avere plasmi molto ricchi di specie attive e favorire largamente l'etching anisotropo prodotto da specie radicalica F\* diffondente verso il Si. Questa scelta ha il vantaggio di poter fornire grandi potenze RF all'elettrodo, producendo plasmi molto densi, senza produrre bombardamenti ionici eccessivamente energetici sul substrato di Si in modo da operare quasi esclusivamente in regime diffusivo.

Il processo di rimozione è stato condotto attraverso tre step consecutivi, di cui i primi due processi di "ricondizionamento" della superficie del Si, con un primo step in plasma riducente (miscela H<sub>2</sub>-Ar) ed un secondo step in plasma ossidante (O<sub>2</sub>) allo scopo di uniformare e quindi migliorare l'efficacia del processo di etching vero e proprio condotto successivamente utilizzando miscele SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Il processo RIE per l'etching del silicio è stato condotto con un'alimentazione di esafluoruro di zolfo (SF<sub>6</sub>) ed ossigeno (O<sub>2</sub>), invece del CF<sub>4</sub> utilizzato in precedenti sperimentazioni. Le caratteristiche salienti dei due processi sono state messe a confronto. L'SF<sub>6</sub> rispetto al CF<sub>4</sub> ha un grado di dissociazione più elevato, presenta residui meno inquinanti, consente di ottenere strutture con una più spiccata anisotropia ed infine ha una maggiore velocità di reazione.

I principali parametri di processo, utilizzando miscele gassose a base di SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, quali composizione della miscela gassosa, pressione di processo, potenza rf e durata del processo sono stati variati ed ottimizzati, in particolare, è stata studiata la chimica dei gas di processo ed il grado di anisotropia ottenibile.

La composizione del plasma e delle specie reagenti sul silicio è importante per determinare la natura dei processi chimico-fisici che avvengono nonché la natura dei prodotti di reazione e l'efficacia del processo di etching. Mediante spettrometria di massa sono stati individuati ed isolati i picchi relativi al processo di etching, la specie presente in maggior concentrazione nei prodotti è SF<sub>5</sub><sup>+</sup> seguita da SF<sub>3</sub><sup>+</sup> e le successive decomposizioni dell'esafluoruro di zolfo ad opera del plasma. L'ottenimento di informazioni che riguardano le variabili del processo e la loro interdipendenza, come ad esempio il contributo



nell'alimentazione della percentuale di ossigeno, la velocità di formazione delle specie in fase gas e/o solida, la velocità di etching, possono aiutare ad ottimizzare le differenti variabili di processo. L'analisi delle differenti variabili di processo ha evidenziato:

- sono sufficienti potenze moderate per ottenere il massimo effetto scatterante, sebbene aumenti di potenza aumentino la velocità di etching
- il contenuto di O<sub>2</sub> nella miscela SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> determina forti variazioni sia nella morfologia che nelle proprietà riflettenti delle superfici testurizzate. Analizzando l'evoluzione morfologica delle superfici si osserva che per bassi contenuti di O<sub>2</sub> (1 sccm) il processo di etching ha un forte carattere isotropo legato alla scarsa formazione dello strato passivante. All'aumentare del contenuto di ossigeno (2 e 3 sccm) nel plasma, aumenta lo spessore dello strato Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub> che viene adsorbito sulla superficie e sulle pareti degli scavi proteggendoli dai radicali F\*, questo determina un etching anisotropo e produce scavi più stretti e profondi, aventi la forma di piramidi invertite con ampiezza e profondità di circa 1 µm.
- la pressione di processo esercita un ruolo cruciale nella formazione delle strutture superficiali e che la pressione di 0.4 mbar rappresenta il miglior compromesso ai fini dell'ottenimento di un efficace processo di etching anisotropo
- la durata del processo influenza la testurizzazione del wafer di silicio, infatti dopo un primo step di etching caratterizzato da minore anisotropia e ad alta velocità di rimozione, che potremmo definire di induzione alla formazione e persistenza della maschera SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, subentra un secondo step di processo in cui le valli risultano rimosse con velocità più alte rispetto alle sommità dei particolari morfologici, inducendo un processo di etching caratterizzato da maggiore anisotropia. Sono necessari almeno 6 min di processo per ottenere cavità uniformi e profonde ed un abbattimento della riflettanza fino al 4 %.

Tutti i processi sono stati condotti in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico, operando ad alte pressioni di processo in modo da garantire un'elevata quantità di specie radicaliche attive con alti tempi di residenza in camera di processo. Queste condizioni operative hanno consentito di ottenere una morfologia con cavità sufficientemente profonde e quindi con un'efficace riduzione della riflettanza anche alla temperatura di 15 °C da noi utilizzata per termostatare il substrato, temperatura a cui la persistenza della specie auto mascherante SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> generalmente non è molto elevata.

Dall'analisi della sperimentazione condotta si possono derivare le seguenti considerazioni:

1. I risultati ottenuti hanno mostrato l'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del wafer di c-Si ai fini dell'abbattimento della riflessione superficiale.
2. La riflettanza media del 4 % per soli 6 minuti di trattamento in plasma di SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, con adeguata morfologia superficiale (ossia assenza di strutture ad aghi tipiche del black-silicon) costituita da cavità uniformi e di profondità moderata rende questa struttura fortemente promettente per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.
3. I processi di testurizzazione sviluppati mediante tecnica RIE in plasma SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> esibiscono, rispetto alle procedure wet attualmente in uso, elevata velocità di attacco, caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo, fattori che li rendono interessanti per applicazioni industriali.
4. L'utilizzo di un differente tipo di gas reattivo si è rivelato positivo sia in termini di velocità di rimozione del Si, sia per la profonda modifica della morfologia e dello scattering ottico delle superfici testurizzate molto promettenti ed infine per una ridotta presenza di contaminanti con limitata possibilità di processi diffusivi di tali specie nel reticolo del silicio.

E' stata effettuata un'accurata indagine sul danneggiamento superficiale indotto dai trattamenti in plasma sulla superficie del silicio, trattamenti condotti utilizzando miscele gassose di CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Il danneggiamento indotto dal processo di etching è stato accuratamente indagato e sono stati sperimentati differenti post-trattamenti per ottenere il ripristino delle proprietà iniziali del materiale. L'efficacia dei diversi tipi di post-trattamento sperimentati è stata valutata attraverso la misura del tempo di vita dei portatori minoritari. I trattamenti di annealing termico condotti a differenti temperature (nel range 250-800 °C) ed in differenti ambienti (vuoto, aria, gas inerti) non hanno determinato un recupero delle proprietà iniziali del materiale, presumibilmente i difetti del reticolo non sono di tipo esteso quali ad esempio dislocazioni reticolari. I



trattamenti di wet etching condotti utilizzando soluzioni HF:HNO<sub>3</sub> a differente diluizione hanno dato i seguenti risultati:

1. La tecnica di wet etching con soluzioni acide diluite con acqua è in grado di ripristinare le proprietà del wafer non testurizzato.
2. la rimozione degli strati superficiali ha un basso grado di isotropia, pertanto la morfologia superficiale del wafer testurizzato risulta modificata
3. lo spessore di materiale da rimuovere deve essere superiore ai 100 nm per ripristinare il lifetime del silicio flat
4. la rimozione dello strato danneggiato innalza la riflettanza del wafer testurizzato fino al 29 %.

Ulteriore sperimentazione si rende necessaria al fine di sviluppare metodi di rimozione a più alto grado di isotropia che consentano di rimuovere spessori controllati dalla superficie del wafer, senza deteriorare eccessivamente le proprietà basso-riflettenti del wafer ottenute mediante RIE.

E' stata condotta la deposizione e l'ottimizzazione delle proprietà ottiche, elettriche e strutturali di film di GZO e di ITO depositati per sputtering con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. E' stata studiata la dipendenza delle proprietà ottiche ed elettriche dai parametri di deposizione, ossia potenza, pressione e spessore del film. Le proprietà ottimali dei film sono state selezionate come miglior compromesso tra conducibilità elettrica e trasparenza essendo queste proprietà non indipendenti.

Oltre ad ottenere una buona conducibilità ed un'elevata trasparenza per mantenere sufficientemente basso l'assorbimento da elettroni liberi (FCA), è stato determinato il miglior valore di spessore che consentisse di ottenere un minimo di riflettanza. Questo valore della riflettanza spettrale, pesato sullo spettro solare, ci indica un buon abbattimento della riflettanza e quindi un buon comportamento antiriflesso.

L'effetto delle caratteristiche di differenti tipologie di TCO (ITO e GZO) sulla corrente fotogenerata in un dispositivo ad eterogiunzione e sulle sue performance elettriche sono stati valutati confrontando i risultati con quelli ottenuti impiegando altri TCO (AZO) attualmente in uso. In conclusione, film di ITO e di GZO di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate possono essere utilmente utilizzati in sostituzione dell'AZO convenzionalmente utilizzato nei dispositivi ad eterogiunzione.

Infine è stata predisposta l'opportuna implementazione dell'impianto di sputtering esistente per poter avviare la deposizione di una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità a base di ossido di indio drogato idrogeno (IO:H) per migliorare le caratteristiche elettriche del TCO.

In conclusione, si può affermare che il lavoro svolto, sia nello sviluppo di metodi di dry-texturing di wafer di silicio con conseguente analisi del danneggiamento indotto, sia nello sviluppo di TCO innovativi è pienamente in linea con le previsioni iniziali e che gli obiettivi previsti sono stati ampiamente raggiunti.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, J. Nijs, Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (1999) 179–188.
2. D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, F. Zignani, An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 87 (2005) 725–732.
3. X. Liu, P. R. Coxon, M. Peters, B. Hoex, J. M. Cole and D. J. Fray, Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications, Energy Environ. Sci., 2014, 7, 3223–3263.
4. A.K. Chu, J.S. Wang, Z.Y. Tsai, C.K. Lee, A simple and cost-effective approach for fabricating pyramids on crystalline silicon wafers, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 (8) (2009) 1276–1280.

5. Jung M. Kim, Young K. Kim, The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process, *Sol. Energy Mater. Sol.Cells* 81 (2004) 239–247.
6. H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, M. Elwenspoek, The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5 (1995) 115-120.
7. J. I. Gittleman, E. K. Sichel, H. W. Lehmann, and R. Widmer, Textured silicon: A selective absorber for solar thermal conversion, *Appl. Phys. Lett.* 35(10) (1979) 742–744.
8. S. H. Zaidi, D. S. Ruby, and J. M. Gee, Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells, *IEEE Trans. Electron Devices* 48(6) (2001) 1200–1206.
9. J. Yoo, K. Kim, M. Thamilselvan, N. Lakshminarayn, Y.K. Kim, J. Lee, K.J. Yoo, J. Yi, RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 125205-125211.
10. M. Moreno, D. Daineka, P. Roca i Cabarrocas, Plasma texturing for silicon solar cells: From pyramids to inverted pyramids-like structures, *Sol. Energy Mater. Sol.Cells* 94 (2010) 733-737.
11. Henri Jansen, Meint de Boer, Henk Wensink, Ben Kloock, Miko Elwenspoek, The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source, *J. Microelectron.* 32 (2001) 769–777.
12. R.Dussart, X. Mellhaoui, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Volatier, C. Socquet-Clerc, P. Brault, and P. Ranson, Silicon columnar microstructures induced by an SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 3395–3402.
13. J. Pezoldt, T. Kups, M. Stubenrauch, and M. Fischer, Black luminescent silicon, *Phys. Status Solidi C* 8(3) (2011) 1021–1026.
14. K. M. Park, M.B. Lee, S.Y. Choi, Investigation of surface features for 17.2% efficiency multi-crystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 (2015) 356-362.
15. T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, Hydrogen-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as high-mobility transparent conductive oxide, *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (2007) L685–L687.
16. M. Gaudig, J. Hirsch, J. Ziegler, T. Schneider, M. Werner, A. Sprafke, N. Bernhard, R.B. Wehrspohn, Investigation of the optoelectronic properties of crystalline silicon textured by maskless plasma etching at different ignition modes, *Proceedings of the 29th EUPVSEC, Amsterdam* (2014) 885-588.
17. Glauco F. Bauerfeldt and Graciela Arbilla, Kinetic Analysis of the Chemical Processes in the Decomposition of Gaseous Dielectrics by a Non-Equilibrium Plasma - Part 2: SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 11, No. 2 (2000) 129-135.
18. J.W. Coburn, H.F. Winter, Plasma etching a discussion of mechanisms, *Journal of Vacuum Science & Technology* 16 (1978)
19. R. Standaert et al., High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer coupled, *Journal of Vacuum Science & Technology* 16(1998).
20. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, E. Gambale, A. Antonaia, "Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio mediante sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi" Report RdS/PAR2015/292
21. K.L. Seaward, N.J. Moll and W.F. Stickle, Surface contamination and damage from CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> reactive ion etching of silicon oxide on Gallium Arsenide, *Journal of Electronic Materials*, Vol.19,n.4 (1990) 385-391.
22. L. F. Voss, C. E. Reinhardt, R. T. Graff, A. M. Conway, R. J. Nikolic, N. Deo, C. L. Cheung, Comparison of CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> based plasmas for ECR etching of isotropically enriched <sup>10</sup>Boron films, Lawrence Livermore National Laboratory-JRNL-411210 (2009)
23. D.E. Aspnes, A. A. Studna, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 985
24. M. F. Abdullah, M. A. Alghoul, H. Naser, N. Asim, S. Ahmadi, B. Yatim, K. Sopian, Research and development efforts on texturization to reduce the optical losses at front surface of silicon solar cell, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016) 380-398

25. D. Murias, M. Moreno, C. Reyes-Betanzo, A. Torres, R. Ambrosio, P. Rosales, J. Martinez, I. Vivaldo, P. Roca i Cabarrocas, Plasma-Texturing Processes and a-Si:H surface Passivation on c-Si Wafers for photovoltaic Applications, *Journal of Solar Energy Engineering* vol. 137/051010 (2015) 1-6.
26. H. Angerman, E. Conrad, L. Korte, J. Rappich, T.F. Schulze, M. Schmidt, Passivation of textured substrates for a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells: Effect of wet-chemical smoothing and intrinsic a-Si:H layer, *Materials Science and Engineering B*, 159-160 (2009) 219-223
27. A.J. Roosmalen, Review: dry etching silicon oxide, *Vacuum* vol.34 (1984) 429-436
28. S. Schaefer, R. Ludemann, Low damage reactive ion etching for photovoltaic applications, *Journal of Vacuum science and Technology A* vol. 17 (1999) 749
29. S-Y. Lien, Y-S Cho, Y. Shao, C-H. Hsu, C-C Tsou, W. Yan, P. Han, D-S Wu, Influence of surface morphology on the effective lifetime and performance of silicon heterojunction solar cell, *Int. Journal of Photoenergy* vol. 2015 pp1-8
30. B. E. Deal, A.S. Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, *Journal of applied physics* vol.36, n.12 (1965)
31. H. Weman, J.L. Lindstrom, G.S. Oehrlein, B.G. Svensson, Reactive-ion and plasma-etching-induced extended defects in silicon studied with photoluminescence, *Journal of Applied Physics* 67, (1990) 1013
32. E.D Atanassova, L.T. Toncheva, The effect of R.F Plasma oxidation and the subsequent temperature annealing on the morphology of the silicon surface, *Thin Solid Films*, 137 (1986) 235-242.
33. J. Acker, A. Rietig, M. Steinert, V. Hoffmann, Mass and electron balance for the oxidation of silicon during the wet chemical etching in HF/NNO<sub>3</sub> mixtures, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20380-20388
34. M. Gad-el-Hak, *The MEMS handbook*, CRC Press (2002) par. 16.5., pp29-36
36. N. Sommer, S. Götzendörfer, F. Köhler, M. Ziegner, J. Hüpkes, Influence of deposition conditions and substrate morphology on the electrical properties of sputtered ZnO:Al grown on texture-etched glass, *Thin Solid Films* 568 (2014) 25–30
35. S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, Recent advances in processing ZnO, *J. Vac Sci. Technol. B* 22 (3) (2004) 1071-1023
36. N. Yamada, T. Tatejima, H. Ishizaki, T. Nakada, Effects of post deposition annealing on electrical properties of Mo-doped indium oxide (IMO) thin films deposited by RF magnetron cosputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 1179.
37. E. Elangovan, S. Parthiban, G. Goncalo, F. Nuno, A. Eduardo, M. Rodrigo, F. Elvira, The electronic transport mechanism in indium molybdenum oxide thin films RF sputtered at room temperature, *EPL*,97 (2012) 36002
38. J. Perkins, T. Gennett, M. Galante, D. Gillaspie, and D. Ginley, Amorphous Indium-Zinc-Oxide Transparent Conductors for thin film PV, *Conference paper 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011).
39. Monica Morales-Masis, Silvia Martin De Nicolas, Jakub Holovsky, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif, Low-Temperature High-Mobility Amorphous IZO for Silicon Heterojunction Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol.5, No 5 (2015) 1340-1347
40. T. Koida, H. Fujiwara and M. Kondo, Reduction of Optical Loss in Hydrogenated Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells by High-Mobility Hydrogen-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transparent Conductive Oxide, *Appl.Phys.Express* 1 (2008) 041501.
41. C. Battaglia, L. Erni, M. Boccard, L. Barraud, J. Escarré, K. Söderström, G. Bugnon, A. Billet, L. Ding, M. Despeisse, F.-J. Haug, S. De Wolf and C. Ballif, Micromorph thin-film silicon solar cells with transparent high-mobility hydrogenated indium oxide front electrodes, *J. Appl.Phys.* 109, (2011) 114501.
42. I. Hamberg and C.G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

SHJ Silicon Hetero-Junction

RIE: Reactive Ion Etching (Etching ionico reattivo)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione)

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopia a forza atomica)

UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near Infrared (Ultravioletto-Visibile-Vicino Infrarosso)

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo)

ITO :  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ossido di indio drogato stagno)

AZO :  $\text{ZnO}:\text{Al}$  (ossido di zinco drogato alluminio)

GZO :  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  (ossido di indio drogato gallio)

ZnO: Zinc oxide (ossido di zinco)

RMS: Root-Mean Square Roughness (rugosità quadratica media)

H: Haze Factor (Fattore di Haze)

FCA : Free Carrier Absorption (Assorbimento da elettroni liberi)

ICP : Inductively Coupled Plasma

$\text{CF}_4$  : Tetrafluorometano

$\text{SF}_6$  : Esafluoruro di zolfo