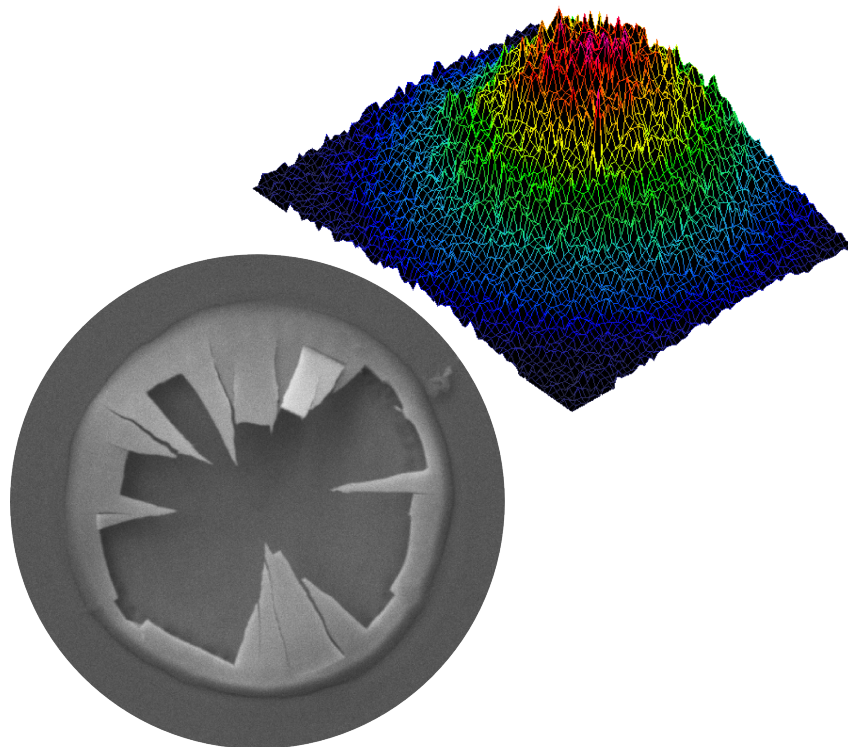


Schadenfreies Ablatieren von dielektrischen Schichten auf kristallinen Silizium-Scheiben

Josh Engelhardt



August 2012

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- beziehungsweise Beratungsdiensten in Anspruch genommen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Bemerkungen zum Text:

Die im folgenden vorgestellten Aussagen, Ergebnisse und Schlussfolgerungen gelten für Solarzellen, die aus kristallinen Siliziumscheiben hergestellt werden und deren Emitterkontakt sich auf der dem Licht zugewandten Vorderseite befindet. Im Text wird der Einfachheit halber keine Abgrenzung gegenüber anderen Solarzellentypen wie zum Beispiel Farbstoffsolarzellen oder Solarzellen aus Verbindungshalbleitern vorgenommen, sondern kurz lediglich von 'Solarzellen' gesprochen. Die Bezeichnung 'Wafer' oder 'Zelle' wird sowohl für das zur Solarzellenproduktion eingesetzte Rohmaterial, die Siliziumscheibe, als auch für noch nicht komplett prozessierte Solarzellen verwendet. Alle den Laser betreffenden Aussagen im Ergebnisteil mit Ausnahme von Quellverweisen beziehen sich ausschließlich auf den verwendeten Pikosekundenlaser. In diesem Zusammenhang wird die Bezeichnung 'Laserpuls' für Wellenpakete bzw. -impulse verwendet, welche von der Laserquelle emittiert werden.

Titelbild: Bildmontage aus dem Rasterelektronenbild eines Ablationspunktes in der dielektrischen Schicht und der dreidimensionalen Darstellung der Laserintensität eines Laserpulses mit einer Wellenlänge von 532 nm

Masterarbeit im Fach Physik

**Schadenfreies Ablatieren von dielektrischen
Schichten auf kristallinen Silizium-Scheiben**

Autor

Josh Engelhardt

Zum Erlangen des akademischen Grades

**Master of Science
(M. Sc.)**

Universität Konstanz

Erstgutachter: Prof. Dr. Giso Hahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Johannes Boneberg

August 2012

Who ordered that?

*Isidor I. Rabi,
on the discovery of the muon*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	2
2.1	Grundlagen gaußförmiger Laserpulse	2
2.2	Ablation durch Laserpulse	5
2.2.1	Anregung durch Pikosekundenpulse	5
2.2.2	Thermische Prozesse der Ablation	8
2.2.3	Direkte und indirekte Ablation	9
2.2.4	Fluenz und Ablationspunktdurchmesser	10
2.2.5	Defektbildung durch Laserpulse	12
2.3	Ablation von Silizium	13
2.4	Ablation von Dielektrika	13
2.4.1	Interferenz an dünnen Schichten	13
2.4.2	Siliziumnitrid aus PECVD-Abscheidung	15
2.4.3	Aluminiumoxid aus ALD-Abscheidung	17
2.5	Rekombination von Ladungsträgern	17
2.5.1	Rekombinationsarten	18
2.5.2	Effektive Lebensdauer	20
2.6	Charakterisierung von Solarzellen	21
3	Herstellungs- und Charakterisierungsmethodik	24
3.1	Pikosekundenlaser	24
3.2	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Messung	27
3.3	Lebensdauer-Messmethoden	28
3.3.1	Messung der effektiven Lebensdauer	28
3.3.2	QSSPC	29
3.3.3	MWPCD	30
3.3.4	Photolumineszenzmessung	30
3.4	Probenpräparation	31
3.4.1	Lebensdauerproben	31
3.4.2	Solarzellen mit passivierter Rückseite	32
4	Ergebnisse	34
4.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	34
4.1.1	Prozesse an der Ablationsgrenze	34
4.1.2	Laserparameterabhängigkeit	37
4.1.3	Ablationseinfluss einer Pyramidentextur	41
4.1.4	Teilablationsprozess	42
4.2	Interferenzeinfluss auf die Ablation	44
4.3	Ablationsgrenze von Siliziumnitriden	48
4.4	Elementnachweis durch EDX-Messung	50
4.5	Ablationseinfluss der Dielektrikeigenschaften	53
4.5.1	Mechanische Spannung als Ablationsmerkmal	53
4.5.2	FTIR- und EDX-Messung der Siliziumnitride	56

4.6	Lebensdauermessungen nach der Ablation	61
4.6.1	Lebensdauer nach Ablation von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiN}_x$ -Schichtsystem	62
4.6.2	Lebensdauer nach Ablation von Siliziumnitrid SiN_x	65
4.7	Einfluss der Laserablation auf das Emitterprofil	67
4.8	Solarzellen mit selektiver Rückseiten-Passivierung	72
4.8.1	Voruntersuchungen	72
4.8.2	Ergebnisse der IV-Kennlinie	73
4.8.3	LBIC-Messergebnisse	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	80
6	Summary and outlook	82
7	Appendizes	84
8	Abkürzungen und Symbole	87
9	Quellverzeichnis	92

1 Einleitung

Die Solarzelle und die damit verbundene Photovoltaik sind für eine Energiewende durch regenerative Energien nicht wegzudenken. Ein stetes Wachstum der Stromerzeugung aus Sonnenlicht auf 4% an der Gesamtstromerzeugung in Deutschland im Jahre 2011 [So12] ist ein Grundstein dieser Wende. Es ist ein erklärtes Ziel der Politik, diesen Wandel zu unterstützen und den Anteil der erneuerbaren Energien auf 35% im Jahre 2020 zu steigern [EEG1]. Gleichzeitig steigt die Konkurrenz in der deutschen Photovoltaik-Branche durch den Preisverfall, der durch ein Überangebot an billigen Solarmodulen auf dem globalen Markt erzeugt wurde. Durch die staatlichen Subventionen können z.B. chinesische Hersteller kostengünstigere Solarmodule anbieten. Im Zuge dessen zerfällt die bisher 'boomende' deutsche Solarbranche [WW09]. Wettbewerbsfähig bleiben nur innovative Firmen mit einer zukunftsfähigen Forschung für effiziente und preiswerte Module.

Für die Entwicklung des Herstellungsprozess der Solarzelle bedeutet dies, sparsamer und effizienter zu produzieren und trotzdem einen höheren Wirkungsgrad zu erreichen. Viele Ansätze werden derzeit verfolgt, um qualitativ hochwertige Zellen zu prozessieren. Im Zellherstellungsprozess lässt sich hauptsächlich an Material, Prozessschritten und Ausschuss sparen. Ein Ansatz, um an diesen drei Punkten Kosten zu senken, ist die Prozessierung mittels Lasern im Gegensatz zur Nasschemie. Viele Abläufe bei der Solarzellerstellung werden nasschemisch durchgeführt. Es braucht z.B. viele Einzelschritte bis eine dielektrische Schicht auf der Zelle selektiv geöffnet ist, ohne die restlichen Bereiche der Zelle zu schädigen. So entstehen laufende Kosten für die verwendeten Chemiekalien und ein höheres Risiko des Ausschusses von Zellen durch die Notwendigkeit mehrerer Prozessschritte. Ein optimiertes Laserablationsverfahren benötigt nur einen Prozessschritt und keinen Chemiekalieneinsatz.

Die Bearbeitung von Materialien mittels Lasern ist heutzutage weit verbreitet. Die Ablation stellt jedoch einen vergleichsweise komplexen Bereich dar, da die Parameter für eine Mikrobearbeitung optimiert werden müssen, um eine Schädigung des Materials zu verhindern. Mit optimierten Laserparametern lässt sich eine beliebige und hochpräzise Struktur ablatieren, die eine glatte Materialoberfläche garantiert. Der präzise und schadensfreie Abtrag wird i.A. durch Ultrakurzpulslaser mit Wellenlängen im sichtbaren bis UV-Bereich realisiert. Der Vorteil sind hohe Pulsleistungen, eine geringe Eindringtiefe und eine 'kalte' Ablation.

Die vorliegende Arbeit behandelt das Thema der schadensfreien Ablation dielektrischer Schichten auf kristallinem Silizium. Das einführende **Kapitel 2** stellt dazu den theoretischen Hintergrund der Laser-Material-Wechselwirkung und der damit verbundenen Ablation, sowie die relevanten Mechanismen und Arten der Schädigung des Siliziums vor. **Kapitel 3** geht jeweils kurz in die verwendete Probenpräparation und die wichtigsten Messverfahren ein. Die Darstellung und Auswertung der Ergebnisse sind in **Kapitel 4** dargelegt. Der Ablationsmechanismus und der Einfluss der relevanten physikalischen Parameter des Lasers und der Dielektrika werden darin behandelt. Die Quantifizierung des Substratschadens mittels Lebensdauermessungen der Ladungsträger für typische Vorder- und Rückseitenschichten wird als ein Maß für die Wahl der Laserparameter verwendet. Es wird ein Prozessschritt vorgestellt, der in einem Standard-Solarzellprozess eingesetzt werden konnte und der im Vergleich mit nasschemisch geöffneten Zellen eine eindeutige Wirkungsgradsteigerung aufwies.

2 Theorie

LASER ist ein Akronym für 'Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation', zu deutsch 'Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung'. 1960 wurde der Laser erstmals technisch realisiert. Seitdem wurde viel Grundlagenwissen erarbeitet, sodass hier auf zwei grundlegende Werke von B.E. Saleh [Sa07] und P.W. Milonni [Mi88] für tiefere Einblicke verwiesen sein soll. Ein ebenso weites Feld bildet die Physik der Solarzelle bzw. Photovoltaik, sodass auch hier zwei Werke genannt sein sollen: H.-G. Wagemann [Wa07] und A. Goetzberger [Go97]. Im Folgenden werden die notwendigen theoretischen Grundlagen der Laser-Materie-Wechselwirkung und der Charakterisierung des Schadens der Ablation in der Solarzelle dargelegt. Abschließend wird kurz auf die Charakterisierung einer vollständig prozessierten Solarzelle eingegangen.

2.1 Grundlagen gaußförmiger Laserpulse

In der Physik wird eine Welle durch die Erfüllung der Wellengleichung definiert. Die komplexe Form dieser Gleichung sieht wie folgt aus [Sa07]:

$$\nabla^2 U - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

U : komplexe Wellenfunktion
 c : Lichtgeschwindigkeit
 t : Zeit

wobei die Wellenfunktion als

$$U(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r}) \exp(2i\pi\nu t) \quad (2)$$

$U(\mathbf{r})$: komplexe Amplitude
 \mathbf{r} : Raumkoordinate
 ν : Frequenz

die **Gleichung (1)** löst.

Eine spezielle Lösung der ebenen Wellengleichung ist die paraxiale Welle. Darunter ist eine ebene Welle mit komplexer Einhüllenden zu verstehen, die sich innerhalb des Abstandes ihrer Wellenlänge λ nur geringfügig in ihrer Amplitude ändert. Diese lokal ebene Welle erfüllt die paraxiale Helmholtzgleichung [Sa07]:

$$(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2)A(\mathbf{r}) - 2ik \frac{\partial A(\mathbf{r})}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$A(\mathbf{r})$: komplexe, zeitunabhängige Amplitude
 $k = 2\pi/\lambda$: Wellenzahl

Der Gaußstrahl ist solch eine komplexe paraxiale Welle, die die Helmholtzgleichung löst:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{A_0}{q(z)} \exp \left[-ik \frac{x^2 + y^2}{2q(z)} \right] \exp(-ikz) \quad (4)$$

$$q(z) = z + i \cdot z_0$$

A_0 : reale Amplitude
 z_0 : Rayleighlänge

Das Reziproke der komplexen Zahl $q(z)$ kann in einen Real- und einen Imaginärteil zerlegt werden,

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{\rho(z)} - i \frac{\lambda}{\pi \omega^2(z)} \quad (5)$$

$\rho(z)$: Wellenfrontkrümmung im Abstand z

wodurch sich eine Gleichung für den Strahlradius im Abstand z und im Strahlfokus ergibt:

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6a)$$

$$= \omega_z: \text{Strahlradius im Abstand } z \quad (6b)$$

$$\omega_0 = \left(\frac{\lambda z_0}{\pi} \right)^{1/2} : \text{Strahlradius im Strahlfokus} \quad (6c)$$

Die Rayleighlänge z_0 und der Fokusradius ω_0 , sind in **Abbildung 1** als charakteristische Gaußstrahlgrößen in Relation gesetzt.

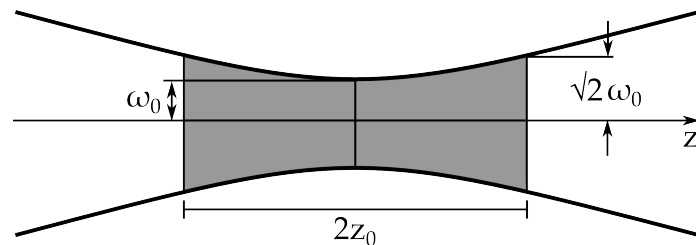


Abbildung 1: Schematischer Fokusbereich des Gaußstrahls mit Rayleighlänge z_0 und Fokusradius ω_0 [Sa07]

Für die Ablation relevant ist vorallem die Intensität des Gaußpaketes bzw. des Gaußpulses. Für den Gaußstrahl gilt zunächst [Sa07]:

$$I(\mathbf{r}) = I_0 \left[\frac{\omega_0}{\omega_z} \right]^2 \exp \left[-\frac{2x^2 + 2y^2}{\omega_z^2} \right] \quad (7)$$

$$I_0 = |A_0 / iz_0|^2: \text{maximale Intensität im Strahlzentrum}$$

Woraus für die Leistung folgt:

$$P = \int_0^\infty I(\mathbf{r}) 2\pi(x^2 + y^2) d(x^2 + y^2) \quad (8)$$

$$P = \frac{1}{2} \pi I_0 \omega_0^2 \quad (9)$$

Die Energie eines einzelnen Pulses im Pulszug der Frequenz f ergibt sich dann zu:

$$E_p = \frac{P}{f} \quad (10)$$

Das Gaußprofil bezieht sich auf die Intensitätsverteilung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls. Dies wird als transversale Grundmode (TEM_{00}) des Lasers bezeichnet. Dauerstrichlaser (cw-Betrieb) besitzen zusätzlich noch eine longitudinale Mode. Der gepulste Laser stellt dabei den Spezialfall der Interferenz mehrerer longitudinaler Moden dar.

Die Methode, um mit der Interferenz von Moden ultrakurze Laserpulse zu erzeugen, wird als Modenkopplung bezeichnet. Die zu koppelnden Moden müssen dazu eine feste Phasenbeziehung mit der internen Frequenz $\nu = c/2d$ haben, wobei d die Resonatorlänge des Lasers ist [Mi88]. Durch diese feste Beziehung interferieren die Moden konstruktiv miteinander und stellen somit die Fourierkomponenten einer periodischen Funktion dar. Für sehr schmale und ultrakurze Laserpulse sollte der Laser nach der Gleichung für die Pulsdauer $\tau_p = 1/M\nu = 1/\Delta\nu$ eine große Modenanahl $M = \Delta\nu/\nu$ bzw. eine möglichst hohe Linienbreite $\Delta\nu$ aufweisen.

Die technische Umsetzung der festen Phasenbeziehung bzw. der Periodizität wird durch eine kontrollierte Pulsaukopplung und damit eines Energieverlust des Resonators realisiert ('optischer Schalter'). Durch die periodisch modulierte Auskopplung kann von allen möglichen Phasenbeziehung nur eine im Resonator verbleiben, sodass der optische Schalter einen Filter der erlaubten Moden für die Kopplung darstellt. Aus der mathematisch eindeutigen Lösung der Wellengleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen eines optischen Schalters ergibt sich die Form eines Laserpulses.

Die Modenkopplung für ultrakurze Pulse wird meist durch passive Methoden, wie z.B. einen sättigbaren Absorber realisiert. Das Prinzip der passiven Modenkopplung ist in **Abbildung 2** dargestellt. Dabei nimmt der in den Resonator eingebrachte Absorber die Intensität all derer Moden auf, die nicht zum Puls beitragen. Die Moden mit passender Phasenbeziehung erzeugen dadurch einen Laserpuls [Mi88].

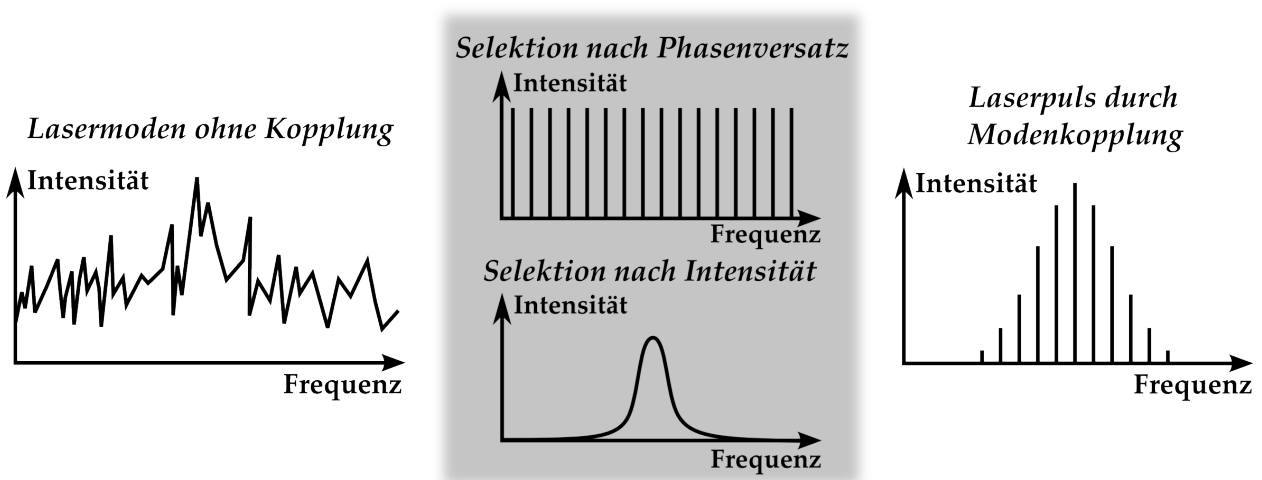


Abbildung 2: Prinzip der passiven Modenkopplung mittels Absorber: Das Ausgangsspektrum (links) wird durch die Selektion nach dem Phasenversatz und der Intensität (Mitte) in einen modengekoppelten Laserpuls (rechts) umgewandelt. Details s. Text

2.2 Ablation durch Laserpulse

Die Laserablation kann nach dem Regime der zeitlichen Länge des Laserpulses unterschieden werden. Je nach Pulsdauer kommt es zu unterschiedlichen Anregungsformen, thermischen Effekten und Schädigungen des Materials. Für die schadensfreie Ablation dünner Schichten werden Ultrakurzpuls-Laser eingesetzt. Während es im Bereich der Nanosekundenpulslaser noch zu großen thermischen Schäden und Oberflächenveränderungen kommt [He11], ist die Absorption im Femtosekundenbereich auf nichtlineare Effekte angewiesen. Dazu ist eine hohe Intensität notwendig [He26], sodass ein Großteil der Energie ohne Ablation im Substrat deponiert wird und zu Defekten führen kann. Den Übergangsbereich stellen die Pikosekundenpulse dar. In diesem Regime kommt es weiterhin zur linearen Absorption, jedoch lassen sich der thermische Schaden im Material und die Strukturveränderung des Ablationsbereiches stark reduzieren.

2.2.1 Anregung durch Pikosekundenpulse

Im Pikosekundenpulsbereich tritt die sogenannte kalte Ablation auf. Dabei wird das zu ablatierende Material nicht wie im Nanosekundenregime allein durch die thermische und kinetische Energie des aufgeheizten Kristallgitters entfernt, sondern hauptsächlich direkt in den Plasmazustand überführt. Die Anregung der bei Raumtemperatur hauptsächlich im Valenzband des Halbleiters oder Isolators befindlichen Elektronen muss die Bandlückenenergie übersteigen. Dazu muss die einfallende Strahlung eine ausreichend geringe Wellenlänge bzw. hohe Energie besitzen. Ist die Intensität ausreichend hoch, so kommt es zur Mehrphotonenabsorption der Ultrakurzpulse.

Die lineare Absorption von Laserlicht tritt bei allen Materialien auf und ist von der Wellenlänge des einfallenden Lichts abhängig. Es stellt für geringe Intensitäten den dominierenden Absorptionspfad dar. Dabei werden die elektromagnetischen Wellen durch die Anregung von Elektronen und das Aufbrechen von chemischen Bindungen absorbiert. Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt die lineare Absorption in einem homogenen Medium:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad \Rightarrow \quad I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (11)$$

I_0 : eingestrahelte Intensität

α : wellenlängenabhängiger Extinktions-/Absorptionskoeffizient

Die nichtlineare Absorption mehrerer Photonen tritt nur bei hohen Intensitäten auf und kann für die Mehrphotonenabsorption k . Ordnung als Summe in **Gleichung (11)** eingesetzt werden [Ma05]:

$$\frac{dI}{dz} = -\sum_k \alpha_k I^k \quad (12)$$

k : Ordnung des Mehrphotonenprozesses

α_k : Extinktions-/Absorptionskoeffizient k . Ordnung

Um die Nichtlinearität der Absorption für die Ablation zu nutzen, muss das Absorbermedium einen hohen nichtlinearen Absorptionskoeffizienten α_{nl} (z.B. 2. Ordnung) besitzen oder die elektrische Feldstärke im Lasertrahl/-puls entsprechend hoch sein. Letzteres tritt nur für sehr hohe Verstärkerleistung oder für Ultrakurzpulse unterhalb einiger Pikosekunden auf. Je höher die Ordnung des Prozesses ist, desto geringer ist die Eindringtiefe

der Strahlung [Ma05].

Ein weiterer Effekt bei hohen Feldstärken ist die Avalance-Ionisation (Lawinen-/Kaskaden-Ionisation) von Elektronen [OD64]. Dabei wird die durch Intrabandübergänge absorbierte Energie der Leitungsbandelektronen zur Anregung von Valenzbandelektronen genutzt. Die Energieübertragung findet über Phononen statt. Die Ionisationsrate übersteigt dabei die Rekombinationsrate und das Medium wandelt seinen transparenten Zustand zu hochabsorbierend. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist wegen der geringen Besetzung des Leitungsbandes im thermischen Gleichgewicht klein, sodass es vorher zur Anregung eines Teils der Elektronen durch (Mehrphotonen-)Absorption kommen muss [Ma05]. Die Avalance-Ionisation ist deshalb nur für Ultrakurzpulse von Bedeutung, zumal die Energie schneller umgewandelt werden muss, als sie in Wärme zerfallen kann.

Für Pulsdauern über 50 fs lässt sich auf Grundlage der linearen Mehrphotonenabsorption und der Avalance-Ionisation eine Zerstörschwelle definieren. Diese wird erreicht, wenn die Elektronendichte während der Pulseinwirkung den plasmakritischen Wert erreicht. Dazu muss die Plasmafrequenz der Ladungsträger gleich der Laserfeldfrequenz sein. Unter Berücksichtigung der Plasmafrequenz $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}}$ ergibt sich für eine Wellenlänge von 532 nm eine kritische Elektronendichte n von ca. 10^{21} cm^{-3} . Untersuchungen an Dielektrika stützen diese Theorie [St95]. Die Anregung mit Pikosekundenpulsen liegt bzgl. der Pulsdauer passend für die Avalance-Ionisation getrieben durch die vorherige Auffüllung des Leitungsbandes durch geringe Mehrphotonenprozesse [Pr98]. Läge die Pulsdauer im Femtosekundenbereich, käme es wegen der Dominanz der Mehrphotonenabsorption nicht zur Avalance-Ionisation [Le98]. Für größere Pulsdauern nimmt der Mehrphotonenprozess und damit die Avalance-Ionisation weiter ab und es kommt zur Dominanz von rein thermischen Prozessen. Dabei steigen die Schwankungen in der Grenzfluenz, sodass die Entstehung von Oberflächenrauigkeiten zunimmt (Nanosekundenpulsregime) [Ma05].

Defekte können die Absorption verstärken und damit die Ablationsgrenze absenken, falls ihr Energieniveau innerhalb der Bandlücke liegt (s. Kapitel 2.2.5 und 2.5). Zu den Defekten zählen hierbei Punktdefekte, Liniendefekte und mikroskopische Einschlüsse. Besonders Dotierstoffe und andere Elementeneinschlüsse können in Halbleitern oder Dielektrika zu verstärkter Absorption führen. In dielektrischen Schichten kann ein hoher Wasserstoffanteil durch die instantane Verdampfung des durch die Laserstrahlung angeregten Substrats zur lokalen Rissbildung und Ablation führen [He26].

Auf der linken Seite von **Abbildung 3** ist schematisch der Prozessfluss der Ultrakurzpuls-Ablation dargestellt. Der oben beschriebene Anregungspfad teilt sich je nach Material und Laserparametern ab der kritischen Elektronendichte auf. Der thermische Ablationspfad besteht aus der Plasmabildung und dem folgendem Materialabtrag aufgrund der Elektronen-Phononen-Kopplung [Bl74]. Durch die Kopplung wird die Energie von den angeregten Elektronen an das Festkörpergitter übertragen (s. Kapitel 2.2.2).

Der elektrische Pfad führt dagegen über die sogenannte Coulombexplosion. Sie beruht auf der gegenseitigen Abstoßung der positiven Atomrümpfe, die nach dem Übergang der Elektronen in den Plasmazustand zurückbleiben. Durch die Coulombkraft werden somit auch die Substrationen nach den Elektronen aus dem Ablationsbereich ausgetrieben. Thermische Prozesse sind in diesem Ablationspfad sekundärer Natur und tragen nicht zur Ablation bei. Deshalb wird diese Form des Ablationsprozess zur kalten Ablation gezählt. Die sekundäre Wärmeentwicklung hat jedoch zeitlich versetzt Auswirkungen auf das zurückbleibende Substrat. Mit steigendem Energieeintrag vergrößert sich die

Schmelzzone und die Wahrscheinlichkeit der Defektbildung innerhalb der Wärmeeinflusszone (WEZ; engl. heat affected zone HAZ) erhöht sich [Ru01]. Die Größe der WEZ kann durch Ablationsparameter, die nahe der Grenzfluenz (s. Kapitel 2.2.4) liegen, minimiert werden.

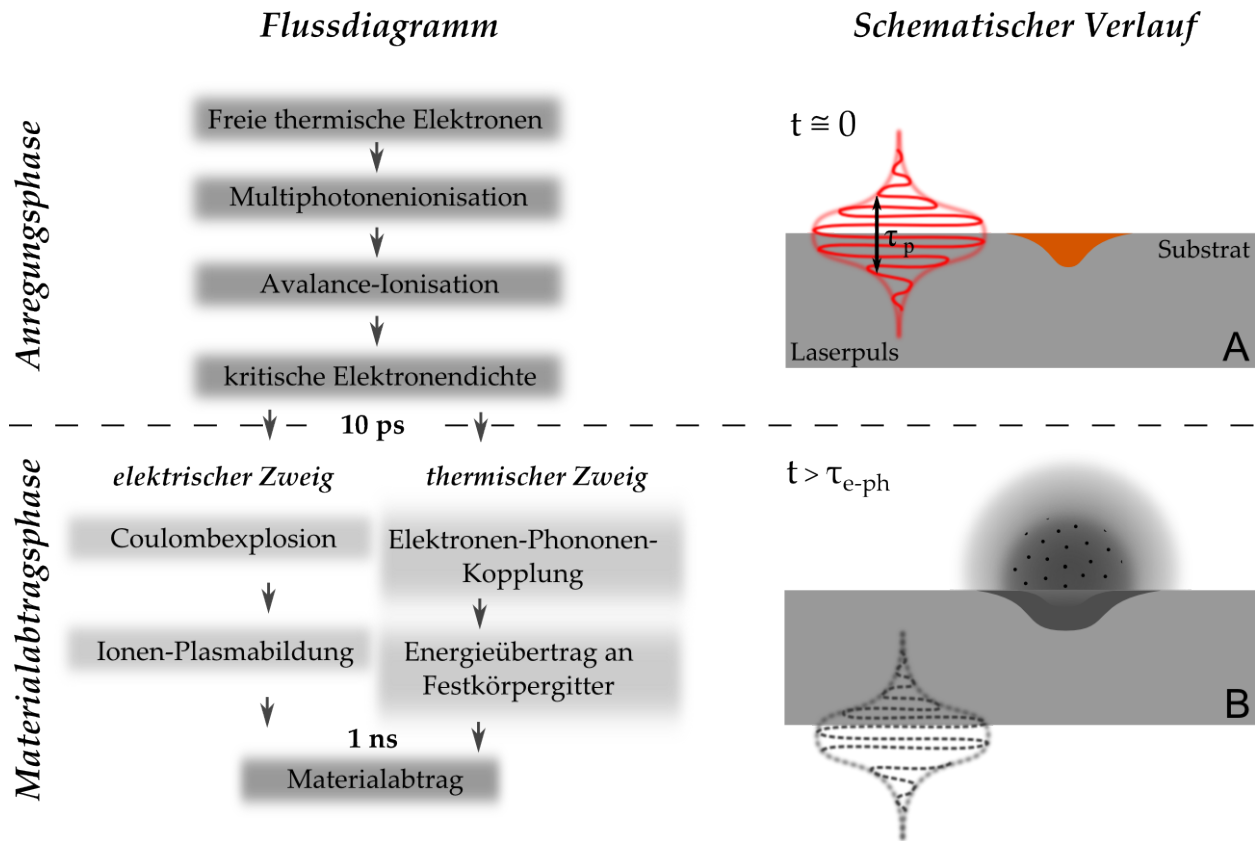


Abbildung 3: Links: Flussdiagramm der Ultrakurzpulslaserablation (nach [Bl74]); Detail s. Text.

Rechts: Schematischer Verlauf der Ultrakurzpulslaserablation [Ru01]: (A) Anregung und Absorption innerhalb von ca. 10 ps, (B) Materialabtrag nach ca. 1 ns; die gestrichelte Linie trennt die Anregungsphase von der Materialabtragsphase

Der zeitliche Ablauf des Ablationsprozesses (s. **Abbildung 3**; rechts) ist von der Pulsdauer τ_p des Lasers abhängig [Ru01]. Für Pulsdauern im Pikosekundenbereich und darunter lässt sich die Anregung zeitlich von der Plasmaexpansion und dem Materialabtrag trennen (gestrichelte Linie). Zunächst wird die Energie des Pulses durch die Absorption im Substrat deponiert (A), wobei die Elektronendichte ansteigt ohne dass die Energie dissipiert. Nahe der Grenzfluenz bildet sich eine geringe und lokale WEZ. Nach einer Dauer von > 10 ps setzen die Coulombexplosion und die Elektronen-Phononen-Kopplung ein, da die Lebensdauer der angeregten Elektronen bis zum Energieübertrag an das Gitter $\tau_{e-ph} \approx 10$ ps beträgt [Gr08]. Der Materialabtrag setzt erst ca. 1 ns nach dem Auftreffen des Pulses auf dem Substrat ein (B). Somit kann es nicht wie bei Nanosekundenpulsen zur Abschirmung der einfallenden Strahlung durch das expandierende Plasma kommen.

2.2.2 Thermische Prozesse der Ablation

Der thermische Ablationszweig der Ablation durch die Elektron-Gitter Wechselwirkung (s. **Abbildung 3**) spielt für die im nachfolgenden Kapitel 2.2.3 ausgeführte indirekte Ablation eine maßgebliche Rolle. Die relevanten Ausführungen zur thermischen Ablation aus [Ch96] sollen dazu kurz erläutert werden.

Der Energietransport von den durch die inverse Bremsstrahlung angeregten Elektronen an das Festkörpergitter kann unter der Annahme der schnellen Wärmepropagation im Elektronensystem durch das Zwei-Temperaturen-Modell beschrieben werden:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S \quad (13)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (14)$$

$$Q(z) = -k_e \partial T_e / \partial z; \quad S = I(t) T \alpha \exp(-\alpha z) \quad (15)$$

$C_{e/i}$: Wärmekapazität des Elektronen-/Gittersystems pro Volumen

$T_{e/i}$: Elektronen-/Gittertemperatur

$Q(z)$: Wärmefluss

γ : Elektronen-Gitter-Kopplungskoeffizient

S : Laser-Wärmequellterm

k_e : Elektronen-Wärmeleitfähigkeit

$T = 1 - R$: Oberflächentransmission

α : Absorptionskoeffizient

Vernachlässigt man die die Wärmeleitung im Gitter und beachtet die geringe Wärmekapazität der Elektronen, so lassen sich drei charakteristische Zeitskalen definieren.

$\tau_e = C_e / \gamma$ ist die Elektronen-Abkühldauer, $\tau_i = C_i / \gamma$ die Gitter-Aufheizzeit und τ_p die Laserpulsdauer. Grundsätzlich gilt $\tau_e \ll \tau_i$. Im Pikosekundenbereich gilt in diesem Zusammenhang $\tau_e \ll \tau_p \ll \tau_i$ (wie in Kapitel 2.2.1). Für die Zeit $t \gg \tau_e$ bzw. $C_e T_e / t \ll \gamma T_e$ wird die **Gleichung (13)** quasistationär und daraus folgt für die **Gleichungen (13)-(15)**:

$$\partial / \partial z (k_e \partial T_e / \partial z) - \gamma(T_e - T_i) + I_0 T \alpha \exp(-\alpha z) = 0 \quad (16)$$

$$T_i = \frac{1}{\tau_i} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_i}\right) T_e(\theta) d\theta + T_0 \quad (17)$$

$T_0 = T_e(0)$: Anfangstemperatur

Durch die Bedingung für Pikosekundenpulse $\tau_e \ll \tau_p \ll \tau_i$ kann die **Gleichung (17)** unter Vernachlässigung von T_0 weiter vereinfacht werden:

$$T_i \simeq T_e(1 - \exp(-t/\tau_i)) \simeq (t/\tau_i) T_e \quad (18)$$

Damit folgt eine viel geringere Gittertemperatur im Vergleich zur Elektronentemperatur und kann in **Gleichung (16)** vernachlässigt werden. Unter der Bedingung $k_e T_e \alpha^2 \ll \gamma T_e$, d.h. die Abkühlung der Elektronen erfolgt über die Wechselwirkung mit dem Gitter [Pr98], ergeben sich die Temperaturen für Elektronen und Gitter wie folgt:

$$T_e \simeq \frac{I_0 T \alpha}{\gamma} \exp(-\alpha z); \quad T_i \simeq \frac{\tau_p I_0 T \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z) = \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z) \quad (19)$$

Der Zusammenhang zwischen der Grenzfluenz F_{th} (s. Kapitel 2.2.4) und der absorbierten Fluenz F_a ergibt sich in diesem Modell zu:

$$F_a \geq F_{th} \exp(\alpha z) \quad (20)$$

Der Übergang der festen Phase in die Gas- bzw. Plasmaphase ist auch in diesem Modell direkt. Die Wärmeleitung in Randbereiche kann bei diesem Modell vernachlässigt werden [Ch96]. Demnach kann man auch bei diesem Ablationspfad von kalter Ablation bzgl. der geringen WEZ sprechen.

2.2.3 Direkte und indirekte Ablation

Die Ablation dielektrischer Schichten, die sich als dünner Film (einige 10-100 nm) auf einem Substrat befinden, kann je nach Eigenschaften des Dielektrikums auf zwei unterschiedliche Weisen geschehen. Entscheidend dafür ist die Wellenlänge des Lasers, der Absorptionskoeffizient der betroffenen Materialien nahe dieser Wellenlänge und die Schichtdicke.

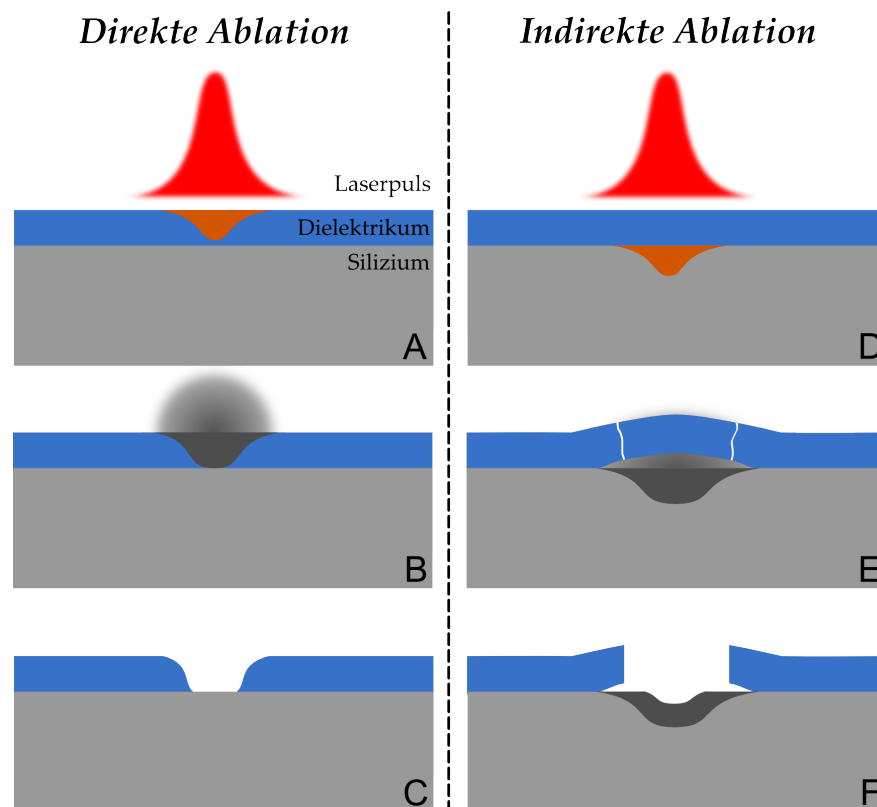


Abbildung 4: Schema der direkten und indirekten Ablation von dielektrischen Schichten (DS) (nach [He11]):

Direkte Ablation: (A) Energieeintrag und Anregung der DS, (B) Plasmabildung und Plasmaexpansion, (C) geöffnete DS;

Indirekte Ablation: (D) Energieeintrag und Anregung des Substrats, (E) Plasmaexpansion und Risse in der DS, (F) geöffnete DS und Substratschmelze

Die direkte Ablation (s. **Abbildung 4**, links (A)-(C)) zeichnet sich durch ein Anregungs- und Absorptionsvolumen aus, das hauptsächlich in der dielektrischen Schicht liegt. Der Anregungsphase (A) folgt die Plasmabildung und die Expansion einer Plasmawolke von der Oberfläche hinweg (B). Im Fall eines Gaußpulses nimmt die Intensität nach außen ab, sodass ein nach innen abfallender Krater in der Schicht zurück bleibt (C). Diese Form der Ablation ist vergleichsweise schadensfrei [He26], da im realen Fall nur eine schwache thermische Schockwelle in das Substrat eindringt. Der Großteil der Energie wird in die kinetische Energie der Plasmaexpansion umgewandelt.

Wird die Strahlenergie jedoch erst im Substrat absorbiert (D), so spricht man von indirekter Ablation (s. **Abbildung 4**, rechts (D)-(F)). Die Plasmabildung vollzieht sich unterhalb der dielektrischen Schicht durch das Aufschmelzen des Substrats, sodass es zur Anhebung der Schicht kommt (E). Da der Plasmadruck eine Spannung in der dielektrischen Schicht verursacht, bilden sich je nach Expansionsrichtung des Gases Risse an schwachen Stellen in der Schicht. Übersteigt der Druck die kritische Schwelle, so kommt es zum Abplatzen der Schicht. Zurück bleibt im Gegensatz zur direkten Ablation eine erstarrte bzw. rekristallisierte Substratschmelze (F). Teilweise bilden sich dabei amorphe Bereiche aus [He11].

Unter realen Umständen treten beide Ablationsarten als Mischform auf. Die Wahl der freien Materialeigenschaften und Laserparameter sollte dabei möglichst zur Dominanz der direkten Ablation führen, da diese Form schadensärmer ist.

2.2.4 Fluenz und Ablationspunktdurchmesser

Die Fluenz eines gaußförmigen Laserpulses ist ein Maß für die lokale Energie pro Fläche. Analog zur Intensität fällt die Fluenz von der Pulsmitte nach außen hin ab. Sie ist für die Laserablation insoweit von Bedeutung, als dass die energetische Grenze, ab der der Materialabtrag ausreichend ist, als (Ablations-)Grenzfluenz F_{th} bezeichnet wird. Im Fall der direkten Ablation muss bei der Grenzfluenz im Zentrum des Pulses mehr als nur eine Atomlage und bei der indirekten Ablation die zu ablatierende Deckschicht abgetragen werden. Dann kann der Prozess als Ablation bezeichnet werden.

Die Fluenz eines radialsymmetrischen Gaußpulses ist wie folgt definiert:

$$F(r) = F_{max} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) \quad (21)$$

F_{max} : maximale Fluenz

ω_0 : Strahlradius im Fokus

Die Pulsenergie E_p erhält man durch Aufintegration der Fluenz über den Puls:

$$E_p = 2\pi \int_0^\infty F_{max} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2}\right) r \, dr = \frac{\pi\omega_0^2}{2} F_{max} \quad (22)$$

E_p : Pulsenergie

ω_0 : Strahlradius im Fokus

Die maximale Fluenz eines Gaußpulses, auch Mittenfluenz genannt, ergibt sich damit zu:

$$F_{max} = \frac{2E_p}{\pi\omega_0^2} = \frac{2P}{f \cdot \pi\omega_0^2} \quad (23)$$

E_p : Pulsenergie
 ω_0 : Strahlradius im Fokus
 P : mittlere Leistung
 f : Frequenz

Neben der maximalen Fluenz, die eine Eigenschaft des Pulses ist, unterscheidet man meist noch zwischen der Grenz- F_{th} und der Schmelzfluenz F_{mo} (s. **Abbildung 5**). Letztere ist i.A. nur im Fall der indirekten Ablation von Bedeutung, da sie unterhalb der Grenzfluenz liegt $F_{mo} < F_{th}$. Der Substratbereich mit einer Fluenz $F > F_{mo}$ wird während der thermischen Expansionsphase, d.h. nach dem Energietransfer des Pulses aufgeschmolzen. In diesem Bereich ist die Wahrscheinlichkeit der Schadenswirkung im Substrat entsprechend höher. Zur Ablation kommt es jedoch erst für $F > F_{th}$. Bei der direkten Ablation kommt es potentiell nur oberhalb der Grenzfluenz zur Schadenswirkung im Substrat. Der Einsatz eines Flat-Top-Profiles der Pulse kann im Gegensatz zum Gaußprofil die Bereiche, in denen es zur Defektbildung kommt, reduzieren.

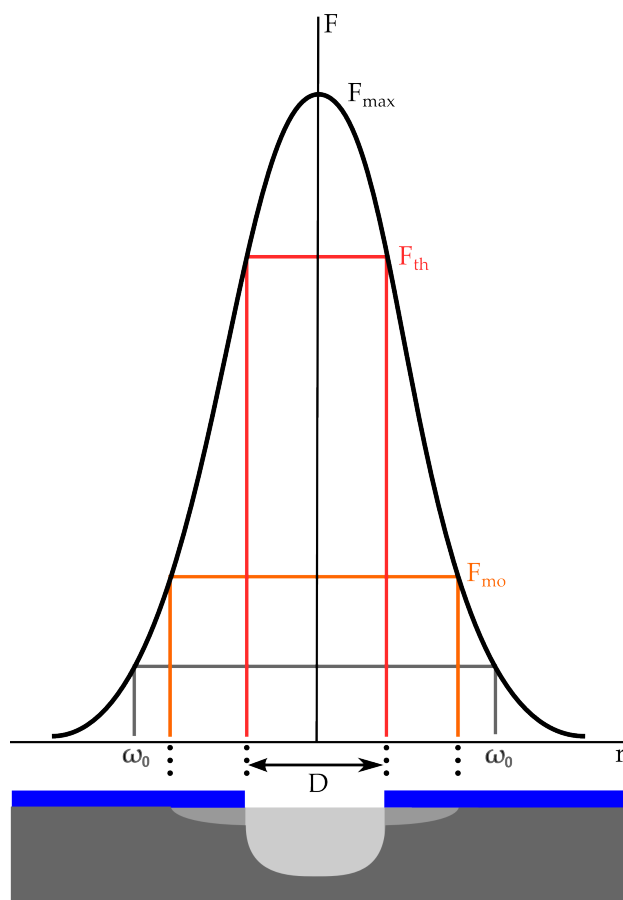


Abbildung 5: Fluenzkurve und Ablationspunktquerschnitt: Darstellung der Fluenzkurve mit maximaler Fluenz F_{max} , Grenzfluenz F_{th} und Schmelzfluenz F_{mo} . Darunter ist der Querschnitt der geöffneten Dielektrikaschicht mit Öffnungsdurchmesser D abgebildet.

Die Grenzfluenz eines Gaußpulses kann mit dem Durchmesser der geöffneten Fläche, d.h. des Ablationspunktes in Verbindung gebracht werden [Li82]. Dadurch lässt sich die Grenzfluenz eines Materials durch die Kenntnis der Laserparameter bestimmen oder vice versa. Der Zusammenhang zwischen der Ablationsgrenzfluenz F_{th} , dem Strahldurchmesser ω_0 und dem Ablationspunktdurchmesser D ergibt sich zu (s. **Abbildung 5**):

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln \left(\frac{F_{max}}{F_{th}} \right) \quad (24)$$

Durch die Proportionalitäten $F_{max} \propto E_p \propto P$ bzw. $F_{th} \propto P_{th}$ und den Zusammenhang $\omega_0(\omega_z)$ lassen sich D oder F_{th} bei Kenntnis oder Messung der jeweils anderen Größe aus der Laserleistung P und dem Abstand z des Fokus zur Probenoberfläche berechnen.

2.2.5 Defektbildung durch Laserpulse

Die in der Fachliteratur als schadensfrei bezeichnete Ablation ist vom Bezug abhängig. Grundsätzlich definiert sich Ablation durch den Materialabtrag und ist demnach nicht schadensfrei bzgl. der Materialoberfläche bei direkter Ablation. Für die indirekte Ablation lässt sich die Schadensfreiheit bei optimierten Parametern zumindest auf das Substrat begrenzen. Der angestrebte Kompromis der meisten Anwendungsbereiche der Ablation ist eine schadensarme Bearbeitung, die mit optimalen Parametern in gesetzten Grenzen ein gewünschtes Ergebnis liefert. Diese Grenzen sind teilweise nur auf die Topografie der Oberfläche bezogen, die nach der Ablation bestimmte Eigenschaften aufweisen soll (Rauhigkeit, Materialabtrag, etc.). In der Photovoltaik müssen engere Grenzen gezogen werden und auch die elektrischen Eigenschaften erhalten. So sollte die Rekombination (s. Kapitel 2.5) im Substrat nicht erhöht werden. Bringt man die Ablation in eine Prozessfolge ein, so können die Grenzen u.U. erweitert werden, da ein entsprechender Schaden durch weitere Prozesse kompensiert wird (s. Kapitel 4.8).

Der entstehende Schaden der Laserbearbeitung kann sogar vorteilhaft sein. So wird die Verstärkung der Absorption von Laserstrahlung durch Defekte im Material zusätzlich durch die Defektbildung während der Ablation erhöht. Die Einwirkung von ausreichend energetischer Strahlung auf Halbleiter und Dielektrika führt zur Ionisation von Ladungsträgern. Dabei entstehen Elektron-Loch-Paare, die sich in einen lokalisierten Zustand verwandeln, der als STE (self-trapped exciton) bezeichnet wird [Ru01]. Dieser Zustand dauert nur einige Nanosekunden an, kann sich aber bei fehlender Rekombination in stabile Defektzentren umwandeln. Diese als Farbzentren oder Frenkeldefekte bezeichneten Defekte erhöhen die Bandbreite der absorbierbaren Wellenlänge [Ma05].

Bei der indirekten Ablation kommt es zum Aufschmelzen des Substrats unter der dielektrischen Schicht und zur nachfolgenden Rekristallisation, welche im Strahlzentrum epitaktisch und am Rand durch Verunreinigungen (z.B. Wasserstoff oder Stickstoff aus der dielektrischen Schicht) eher amorph verläuft [He20]. Die Tiefe der Schmelze liegt bei einigen 10 nm und nimmt mit der Gaußstrahlintensität nach außen ab. Neben den Defekten durch das Rekristallisieren (Versetzungen, Punktdefekte) kommt es außerhalb der Aufschmelzone durch Laserstrahlung mit Fluenzwerten unterhalb der Schmelzfluenz zu weiteren elektrisch aktiven Defekten. Texturierte Oberflächen sind besonders stark betroffen, da es an Pyramidenspitzen und -tälern zur lokalen Verstärkung der Intensität kommt und sich ganze Cluster von Versetzungen bilden können. Die Versetzungs- und Kristallrichtung decken sich bei dieser Art von Defekten, wobei das Clustervolumen von

der Rekristallisationsgeschwindigkeit und damit von der Pulslänge abhängig ist [He20]. Bei texturierten Oberflächen spielt ebenfalls die durch die Textur im Substrat hervorgerufenen Verspannungen an den Spitzen und Tälern der Substratoberfläche eine Rolle. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM) lassen sich Kristalldefekte wie Versetzungen, Fremdatomeinschlüsse, Leerstellen oder Amorphisierung, die zu Defektniveaus in der Bandlücke führen, nachweisen. Die Ergebnisse stützen die Befunde der Kristalldefekte an der Dielektrikum-Substrat Grenzschicht durch Verspannungen und Aufschmelzungen im Randbereich der Ablationszone [He21].

2.3 Ablation von Silizium

Die bei der Ablation in den Plasmazustand überführten Elektronen und Ionen sind zunächst in Atomen bzw. Molekülen gebunden. Die limitierende Größe zur Anregung und zum folgendem Zustandsübergang ist die jeweilige Bindungsenergie und die passende Photonenenergie bei spezifischer Wellenlänge. Im Fall des als rein angenommenen Siliziumsubstrats sind für die Anregung von Elektronen in erster Linie nur die Bandlückenenergien (indirekt: 1.1 eV; direkt: 3.4 eV und 4.2 eV) von Bedeutung. Berücksichtigt man die Grund- und ersten beiden höheren Moden eines Neodym-Yttrium-Vanadat Lasers, so kommen für die indirekte Bandlücke alle Wellenlängen kleiner 1064 nm mit entsprechend > 1.17 eV in Betracht. Die Energie für die direkten Bandlücken kann nur die Wellenlänge 355 nm mit 3.49 eV durch lineare Absorption erreichen. Für kleinere Wellenlängen und größere Bandlücken werden zur Anregung Mehrphotonenprozesse notwendig. Die Energie der Siliziummolekülbindung liegt bei 2.34 eV und damit im Bereich der Wellenlängen < 532 nm mit > 2.33 eV [Ar97].

Die theoretische wie experimentelle Grenzfluenz für die Ablation von reinem Silizium liegt für Pulse von 10 ps Länge und einer Wellenlänge von 1064 nm bei 0.7-0.8 J/cm² [Wa10].

2.4 Ablation von Dielektrika

2.4.1 Interferenz an dünnen Schichten

Bei der Ablation dielektrischer Schichten, deren Schichtdicke in der Größenordnung der Wellenlänge der ablatierenden Laserstrahlung liegt, kommt es zu Interferenzerscheinungen. Interferenz entsteht durch die Überlagerung von kohärenten Wellen, die ein bestimmtes Phasenverhältnis besitzen. Betrachtet man zunächst zwei ebene Wellen,

$$\mathbf{E}_{1/2}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{01/02} \cdot \cos(\mathbf{k}_{1/2} \cdot \mathbf{r} + \phi_{1/2}) \quad (25)$$

$\mathbf{E}_{01/02}$: Wellenamplitude

$\mathbf{k}_{1/2}$: Wellenvektor

\mathbf{r} : Raumkoordinate

$\phi_{1/2}$: Wellenphase

so ergibt die Superposition der Wellen am Interferenzort:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1^2 + \mathbf{E}_2^2 + \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \quad (26)$$

Die Intensität der entstehenden Welle entspricht dem Betragsquadrat:

$$I = |\mathbf{E}|^2 = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \propto 1 + \kappa \cos \delta \quad (27)$$

$I_{1/2} = |\mathbf{E}_{1/2}|^2$: Einzelwellenintensität

δ : Phasenversatz

κ : Proportionalitätskonstante

Die Oszillation der transmittierten Wellenintensität ergibt sich auch durch die analoge Betrachtung der Reflexionsverluste an den Grenzflächen.

Für den oszillierenden Funktionsanteil ist nur der Phasenversatz von Belang (hier: Spezialfall des senkrechten Einfalls):

$$\delta = (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} + \phi_1 - \phi_2) \quad (28)$$

Bedingt durch die Abfolge der Brechungsindizes (s. **Abbildung 6**) der Materialien an den Grenzflächen, kommt es zu einer Phasensprung um π für die reflektierte Welle an der unteren Grenzfläche.

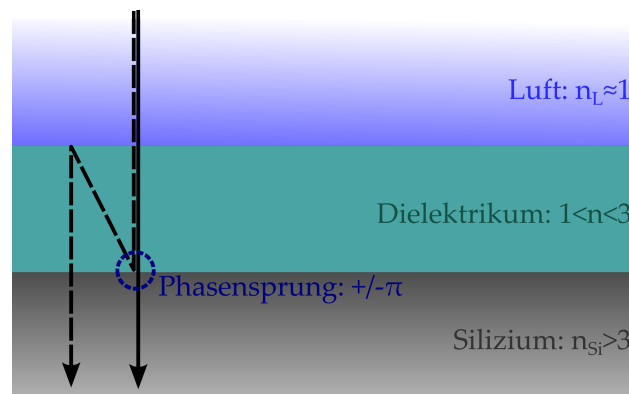


Abbildung 6: Interferenz in der dielektrischen Schicht: Abgebildet ist der Strahlengang zweier senkrecht einfallender Teilwellen (durchgezogener/schraffierter Pfeil; zu Ansichtszwecken gewinkelt gezeichnet) in die Schichtfolge Luft-Dielektrikum-Siliziumsubstrat mit Angabe des jeweiligen Brechungsindex n_L , n und n_{Si} . Bei der Reflexion an der unteren Grenzschicht kommt es wegen $n_{Si} > n$ zum Phasensprung.

Damit folgt für den Phasenversatz:

$$\delta = \Delta \cdot |\mathbf{k}| + (\phi_1 - \phi_2) = 2dn \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \pm \pi = \pi \left(\frac{4dn}{\lambda} \pm 1 \right) \quad (29)$$

$$|\mathbf{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$\Delta = 2 \cdot d \cdot n$: Gangunterschied

d : Schichtdicke des Dielektrikums

n : Brechungsindex der dielektrischen Schicht

λ : Wellenlänge

Die Abhängigkeit der Intensitätsschwankung der transmittierten Strahlung von der Schichtdicke des Dielektrikums hat auf Grund der Proportionalität von Fluenz und Intensität einen entsprechenden Einfluss auf die Ablation. Die folglich Oszillation der Grenzfluenz

mit der Schichtdicke kann und muss für eine Optimierung der Laserparameter berücksichtigt werden.

Die Interferenzextrema ergeben sich aus der jeweiligen Randbedingung der Phasen (vgl. Braggbedingung) und dem Phasenversatz aus **Gleichung (29)**:

$$\text{Maximum: } \delta = 2m \cdot \pi \quad \Rightarrow \quad d = \frac{2m + 1}{4n} \cdot \lambda \quad (m \in \mathbb{N}_0) \quad (30a)$$

$$\text{Minimum: } \delta = (2m + 1) \cdot \pi \quad \Rightarrow \quad d = \frac{2m}{4n} \cdot \lambda \quad (m \in \mathbb{N}_0) \quad (30b)$$

Dieses Modell gibt unter Berücksichtigung der Wellenlänge eine Näherung für die Schichtdicken, die den Grenzfluenzbereich begrenzen.

Anzumerken ist, dass im realen Fall Interferenzen mit zusätzlichen Phasenverschiebungen und Absorptionseffekten auftreten. Die Intensitätsfunktion einer transmittierten Welle wird dementsprechend noch weitere Terme beinhalten [He05].

2.4.2 Siliziumnitrid aus PECVD-Abscheidung

Die Hauptanwendung von Siliziumnitrid SiN_x dient der Passivierung und Antireflexschicht (ARC) auf der Solarzellvorderseite. Zudem sättigt der elementare Wasserstoff im SiN_x nach dessen Diffusion Defekte und andere Störstellen im Siliziumsubstrat ab. Der Vorteil von SiN_x gegenüber anderen ARC ist die einfache Manipulation der optischen, mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften durch die Auswahl der Abscheidemethode und deren Parametern. Eine Methode, um nicht-stöchiometrisches Siliziumnitrid SiN_x als ausreichend dicke Schicht aufzubringen und eine geringe Defektdichte zu erhalten, ist die PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition). Dabei wird bei ca. 1 mbar und einer vergleichbar niedrigen Temperatur von unter 500°C eine Reaktion von Silan und Ammoniak als Plasma gezündet, die nur einen geringen Schaden an der Si- SiN_x Grenzfläche erzeugt [Ab01].

Grundsätzlich lassen sich zwei Abscheidearten unterscheiden: die Direkt-Plasma- und die Remote-Plasma-PECVD. Bei der Direkt-Plasma Methode befindet sich das Plasma direkt über der Probe und es wird entweder ein hochfrequentes (13.56 MHz) oder ein niederfrequentes (10-500 kHz) Feld zwischen Probe und Kathode angelegt, sodass die Ionen sich auf der Probe abscheiden. Unterhalb der Plasmafrequenz von ca. 4 MHz können die Ionen dem Feld folgen und werden aktiv auf die Probe geschossen, wodurch die elektronischen Eigenschaften verändert wurden bzw. der Schaden erhöht wird.

Bei der Remote-Plasma Methode tritt der direkte Beschuss der Oberfläche mit den Ionen nicht auf, da Reaktions- und Abscheidemethode räumlich getrennt sind. Durch die Trennung kann die Abscheiderate erhöht werden und die Schichtdicke ist im Vergleich zum Direkt-Plasma höher [Ab01].

Im Vergleich zum Siliziumsubstrat ist die Bandlücke von nicht stöchiometrischem amorphem Siliziumnitrid SiN_x von dem N/Si-Verhältnis x abhängig. Dabei sinkt ohne Berücksichtigung anderer Effekte die Bandlückenenergie mit steigendem Siliziumanteil von kristallinem Si_3N_4 mit 5.3 eV auf den Wert von amorphem Silizium von 1.4 eV (s. **Abbildung 7**). Falls es sich um wasserstoffreiches Siliziumnitrid handelt, sinkt die Bandlücke bei festem Stickstoffanteil und für einen hohen Siliziumanteil nur auf ca. 1.7 eV ab [Ar97]. Aus diesem weitreichendem Energiebereich ergibt sich je nach Elementverhältnis ein unterschiedliches Absorptions- und Anregungsverhalten des Dielektrikums. Demzufolge

ändern sich auch die Ablationseigenschaften der Schicht für die jeweilige eingesetzte Wellenlänge. Siliziumnitrid, das in der Solarzelle eingesetzt wird, hat i.A. ein Mischungsverhältnis von Stickstoff zu Silizium von ungefähr eins, sodass mit einer Bandlücke von ca. 3.5 eV gerechnet werden kann. Ein direkter Einfluss im Sinne der Anregung des Dielektrikums kann bei 3.5 eV nur im UV-Bereich erreicht werden, d.h. mit 355 nm sollte eine direkte Ablation durch Anregung von Elektronen in den Plasmazustand zumindest teilweise möglich sein.

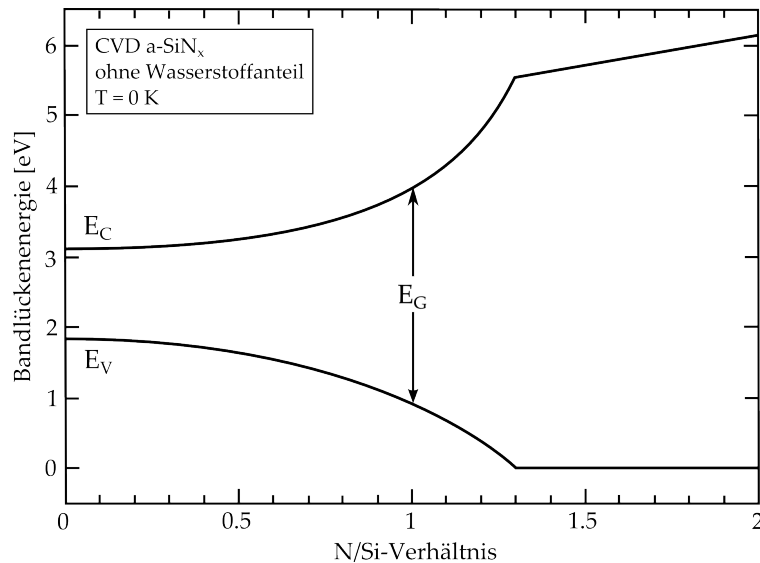


Abbildung 7: Bandlückenenergie in Abhängigkeit des N/Si-Verhältnisses für SiN_x ohne Wasserstoffanteil (nach [Ro94])

Die Überführung von Ionen in den Plasmazustand ist bedingt durch die Bindungsenergie der in **Tabelle 1** aufgelisteten häufigsten Bindungen in Siliziumnitrid. Die Energien des Großteils der Bindungen mit einer hohen Konzentration im SiN_x liegt auch im UV-Bereich. Mit steigendem Stickstoffanteil wandeln sich die Si-Si Bindungen des amorphen Silizium zu Si-N Bindungen im Siliziumnitrid, die die überwiegende Bindungsform darstellen. N-N Einfachbindungen sind aufgrund der geringen Bindungsenergie kaum vorhanden [Ab99]. Im Falle eines wasserstoffreichen Abscheidungsprozesses kann mit steigendem N-Anteil mehr Wasserstoff eingebaut werden, da hierbei N-H Gruppen gegenüber Si-H Bindungen dominieren.

Der 'dangling bond'-Defekt (freie Bindung im Gitter) des Siliziumatoms stellt die einflussreichste Störstelle dar, da die Energie von 3.1 eV des sp^3 Hybridzustandes mittig in der Bandlücke liegt. Gleichzeitig erhöht dies die Absorption im UV-Bereich. Die Konzentration dieses Defekts steigt mit der Stickstoffkonzentration an.

Tabelle 1: Bindungsenergien der häufigsten Bindungen in SiN_x (aus [Ro94])

Bindung	Si-Si	Si-N	N-N	Si-H	N-H
Energie [eV]	2.34	3.45	1.70	3.10	4.05

2.4.3 Aluminiumoxid aus ALD-Abscheidung

Die plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung (PA-ALD; engl. plasma assisted atomic layer deposition) wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Abscheidung von Aluminiumoxid Al_2O_3 verwendet. Dabei wird die Probe in einer Vakuumkammer einem Zyklus von zwei Reaktionsgasen zu getrennten Zeitpunkten unterzogen, wodurch die Schicht nach einem Durchlauf eine definierte Dicke erreicht. Die gewünschte Schichtdicke aus einzelnen Atomlagen kann so durch eine bestimmte Anzahl von Zyklen kontrolliert erreicht werden.

Der Brechungsindex liegt für den relevanten Wellenlängenbereich von 355-1064 nm bei $n = 1.75-1.8$. Der Absorptionskoeffizient liegt dabei unter der Messbarkeitsgrenze und ist deshalb vernachlässigbar. Der Grund ist die große Bandlücke von 8.8 eV bzw. 141 nm, die das Al_2O_3 zum transparenten Isolator macht.

2.5 Rekombination von Ladungsträgern

Die Ablation ist für die Anwendung in der Solarzellenprozessierung hauptsächlich durch den Schaden limitiert, der zur Verminderung der sogenannten Lebensdauer der Ladungsträger beiträgt. Während in der Materialforschung schon bei geringen optischen Oberflächenschäden, wie der Rauzigkeit des Substrats, von schadensfreier Ablation gesprochen wird, ist dies für einen Solarzellprozess nur ein Schadensaspekt. Die effektive Lebensdauer τ_{eff} der Ladungsträger im Siliziumsubstrat ist ein Indikator für den elektrischen Schaden bzw. die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Ladungsträger.

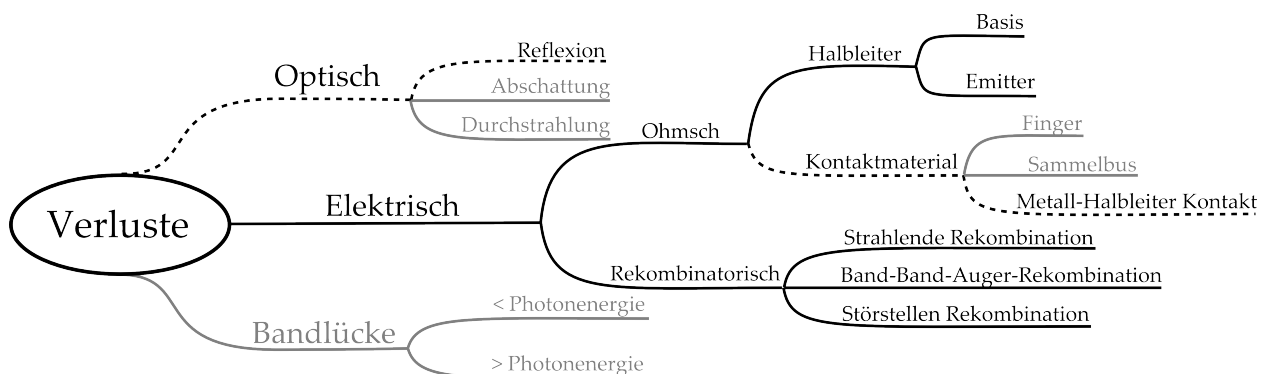


Abbildung 8: Verluste in der Solarzelle durch Laserbehandlung: Schwarz unterlegt sind die Verlustzweige, auf die die Laserbehandlung direkte Auswirkungen hat. Gestrichelt sind jene Zweige die nur durch topografische Schädigung Verluste zeigen. Verluste die nicht oder nur indirekt von der Lasereinwirkung abhängen sind ausgegraut. (nach [Wo05])

Die grundsätzlichen Rekombinations- bzw. Verlustzweige in einer Solarzelle sind in **Abbildung 8** dargestellt. Alle Aspekte auf die die Laserbehandlung der Zelle keinen messbaren oder direkten Einfluss hat, sind ausgegraut. Rein topografischen Schaden z.B. durch eine Aufrauung der Oberfläche kann bei optimierter Bearbeitung ausgeschlossen werden und ist nur gestrichelt hervorgehoben. Der relevante auftretende Schaden entsteht durch Rekombinationszentren, die im Substrat geschaffen werden. Dies erhöht die Rekombination meist in den oberflächennahen Bereichen.

2.5.1 Rekombinationsarten

Die Generationrate G gibt die Rate der aus dem Valenz- in das Leitungsband gehobener Ladungsträger an. Entsprechend wird die Rekombinationsrate R für den Umkehrprozess definiert. Im thermischen Gleichgewicht (GG) heben sich die Generation von Ladungsträgern durch anregende Photonen mit einer Energie größer der Bandlücke ($h \cdot \nu \geq E_g$) und die Rekombination der angeregten Ladungsträger auf. Damit ergibt sich für das intrinsische Ladungsträgerquadrat: $n_i^2 = n \cdot p$. Dabei ist die Elektronendichte n gleich der Elektronendichte n_0 im GG und die Löcherdichte p gleich der Löcherdichte p_0 im GG. Im Fall des Ladungsträgerüberschusses $\Delta n = n - n_0$ bzw. $\Delta p = p - p_0$ lassen sich die entsprechenden Lebensdauern der Ladungsträger definieren: $\tau_n = \Delta n / R$ und $\tau_p = \Delta p / R$. Die relevanten Rekombinationsarten des in **Abbildung 8** dargestellten rekombinatorischen Zweiges werden im Folgenden einzeln erläutert.

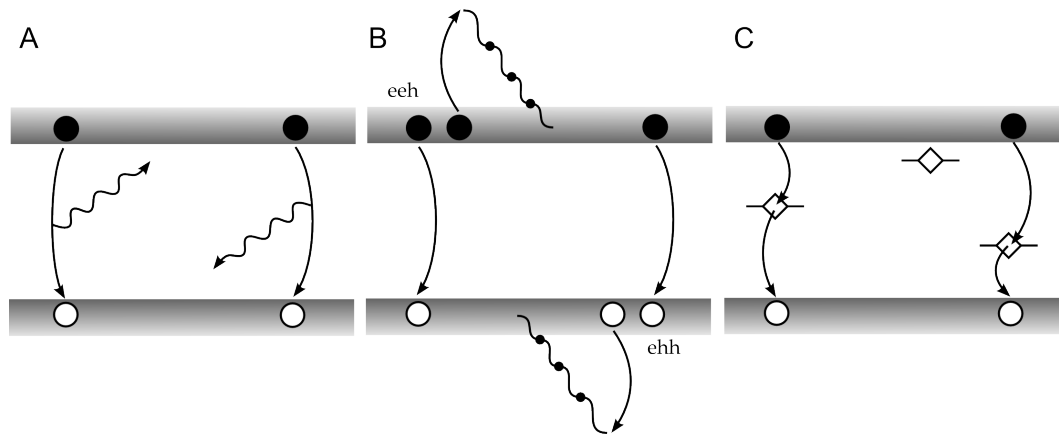


Abbildung 9: Schematische Darstellung dreier Rekombinationsmechanismen: (A) Strahlende Rekombination, (B) Augerrekombination, (C) Störstellenrekombination; Details s. Text

- Strahlende Rekombination

Von strahlender Rekombination spricht man, wenn ein Leitungsbandlektron in das Valenzband übergeht und durch ein Loch vernichtet wird, wobei die Übergangsenergie in Form eines Photons abgegeben wird (s. **Abbildung 9**, (A)). Diese Rekombinationsform stellt den Umkehrvorgang der optischen Ladungsträgergeneration dar. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist wegen der Impulserhaltung von der Halbleiterart abhängig. Während direkte Halbleiter durch die direkte Bandlücke keinen Phononenimpuls zum Übergang benötigen, ist dies im Fall des indirekten Halbleiters Silizium notwendig. Entsprechend unwahrscheinlich ist das Auftreten dieses Rekombinationszweiges für Silizium. Der in der durch die strahlende Rekombination begrenzten Lebensdauer [Re98]

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (31)$$

angegebene Rekombinationskoeffizient B liegt im Bereich von $2 \cdot 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Wo05]. Für Hochinjektion ($\Delta n \gg n_0 + p_0$) oder Niederinjektion ($\Delta n \ll n_0 + p_0$) ist die Lebensdauer dotier- bzw. injektionsunabhängig.

- Augerrekombination

An der Augerrekombination oder Band-Band-Rekombination sind drei Teilchen beteiligt. Dabei unterscheidet man entweder einen *eeh* oder einen *ehh* Prozess. Entweder ein Elektron *e* gibt seine durch den Bandübergang und die Rekombination mit einem Loch *h* frei werdende Energie an ein weiteres Elektron *e* oder Loch *h* ab. Das dritte Teilchen baut seine Energie in Form von Stößen mit dem Kristallgitter, d.h. durch Phononen ab (s. **Abbildung 9**, (B)). Die Wahrscheinlichkeit dieses Rekombinationspfades steigt mit dem Injektionslevel, sodass die Augerrekombination ab einer Ladungsträgerdichte von ca. 10^{17} cm^{-3} dominiert [Wo05].

Die Augerkomponente der Lebensdauer der Ladungsträger beinhaltet die aufsummierte Rekombinationsraten des *eeh* und des *ehh* Prozesses mit der jeweiligen Augerkonstante $C_{n/p}$ in der Größenordnung von $10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ [Ab99]:

$$\tau_{aug} = \frac{\Delta n}{C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2)} \quad (32)$$

Im Fall der Hochinjektion ($\Delta n \gg n_0 + p_0$) dominiert unabhängig von der Dotierung die Überschussladungsträgerdichte Δn , sodass sich ergibt:

$$\tau_{aug,hi} = \frac{1}{(C_p + C_n)\Delta n^2} \quad (33)$$

Für die Niedriginjektion reicht dieses einfache Modell nicht aus, sodass die Theorie der Coulomb-verstärkten (CE) Augerrekombination angesetzt werden muss. Dabei wird ein weiterer Koeffizient $g_{eeh/ehh}$ in Abhängigkeit von der Dotierung benötigt, der die Wahrscheinlichkeit widerspiegelt, dass nahe eines Loches die Elektronendichte erhöht und nahe des Elektrons erniedrigt ist. Damit ergibt sich einzeln für die beiden Prozesse [Wo05]:

$$\tau_{aug,p,lo} = \frac{1}{g_{ehh}C_pN_A^2} \quad \text{und} \quad \tau_{aug,n,lo} = \frac{1}{g_{eeh}C_nN_D^2} \quad (34)$$

$N_{A/D}$: Akzeptor-/Donatorkonzentration

- Störstellen Rekombination

Die Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) durch Störstellen ist der extrinsische Rekombinationspfad, d.h. sie beruht auf Gitterversetzungen und Fremdatomen. Die Störstelle muss energetisch in der Bandlücke liegen, vorzugsweise in deren Mitte, um die Rekombinationswahrscheinlichkeit zu erhöhen (s. **Abbildung 9**, (C)). Abgesehen von der Rekombination der unterschiedlichen Ladungsträger über das Störstellenniveau, können aus der Störstelle heraus Ladungsträger generiert oder nur darin eingefangen werden, um nach kurzer Zeit wieder in das Ursprungsband zurück zukehren.

Die empirisch gefundene Rekombinationsrate von Shockley, Read und Hall lautet [Sh52]:

$$R_{SRH} = \frac{N_t v_{th} (np - n_i^2)}{\sigma_p^{-1} (n + n_1) + \sigma_n^{-1} (p + p_1)} \quad (35)$$

$(p/n)_1 = N_{V/C} \exp\left(\pm \frac{E_{V/C} - E_t}{k_B T}\right)$: Löcher-/Elektronendichte

N_t : Störstellendichte

v_{th} : mittlere thermische Ladungsträgergeschwindigkeit $\approx 10^7$ cm/s bei 300 K

$\sigma_{n/p}$: Einfangquerschnitt für Elektronen/Löcher

$N_{C/V}$: effektive Zustandsdichten in Leitungs-/Valenzband

$E_{t/C/V}$: Energieniveau der Störstellen/Leitungsbandunter-/Valenzbandoberkante

Für die SRH-Lebensdauer folgt damit:

$$\tau_{SRH} = \frac{\sigma_p^{-1} (n_0 + n_1 + \Delta n) + \sigma_n^{-1} (p_0 + p_1 + \Delta n)}{N_t v_{th} (n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (36)$$

Unterhalb einer Ladungsträgerdichte von 10^{17} cm $^{-3}$ ist die SRH-Rekombination die effektiv dominierende Rekombinationsart. In Niederinjektion ist die SRH-Lebensdauer nur injektionsunabhängig, während im Fall der Hochinjektion τ_{SRH} injektions- und dotierunabhängig ist [Ab99]:

$$\tau_{SRH,hi} = \frac{1}{N_t v_{th} (\sigma_p + \sigma_n)} \quad (37)$$

2.5.2 Effektive Lebensdauer

Die reziproke effektive Lebensdauer ergibt sich durch die Addition aller reziproken Einzelrekombinationszweig-Lebensdauern. Neben der Oberflächenrekombination τ_S zählt aus dem Volumen die strahlende Rekombination τ_{rad} , die Augerrekombination τ_{aug} und die Störstellenrekombination τ_{SRH} dazu:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_S} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{aug}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad (38)$$

Der Rekombinationszweig mit der geringsten Lebensdauer begrenzt und bestimmt dadurch die effektive Lebensdauer. Ist die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} bekannt, so lässt sich eine Abschätzung für die Lebensdauer τ_S angeben, wobei die Näherungen für große und kleine S_{eff} addiert werden [Wo05] [Ab99]:

$$\tau_S = \frac{W}{2S_{eff}} + \frac{1}{D_n} \left(\frac{W}{\pi}\right)^2 \quad (39)$$

W : Waferdicke

D_n : Elektronendiffusionskonstante

Materialoberflächen die durch Laserbestrahlung bearbeitet werden (z.B. Ablation), weisen primär einen Oberflächenschaden auf. Dabei bezeichnet man jeglichen rekombinatorischen oder topografischen Defekt von der Grenzfläche (i.A. Oberfläche) des Materials

bis zur nachweisbaren Tiefe im Material als Oberflächenschaden. Aufgrund der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe sind lokalisierte Schäden im Volumen erst für Wellenlängen im Infrarotbereich von Einfluss. Die auftretenden Laserschäden (s. Kapitel 2.2.5) tragen deshalb primär als Oberflächenrekombination zur effektiven Lebensdauer bei. Ein Teil der oberflächlichsten Schäden kann dabei durch Passivierschichten abgesättigt werden.

2.6 Charakterisierung von Solarzellen

Die Charakterisierung einer Solarzelle wird zur Feststellung der Qualität und der Effizienz durchgeführt. Maßgeblich ist dazu vor allem der Wirkungsgrad η . In die Berechnung dieser Vergleichsgröße fließen viele Größen ein, die für sich gesehen unterschiedliche Teilaspekte der Zellqualität beschreiben, sodass für eine Zelloptimierung diese Werte einzeln betrachtet werden können. Das Aufnehmen der IV-Kennlinie einer Solarzelle ist die gebräuchlichste Methode, um diese Einzelgrößen zu bestimmen. Es gibt noch eine Vielzahl anderer Messmethoden, die Teilaspekte der Zelleistung zu bestimmen. Dazu zählt die LBIC-Methode (s. Appendix B auf S. 85) oder die Spectral Response Messung (SR). Die Grundlagen für die folgenden Gleichungen sind ausführlich in [Wa07] und [Go97] hergeleitet und beschrieben.

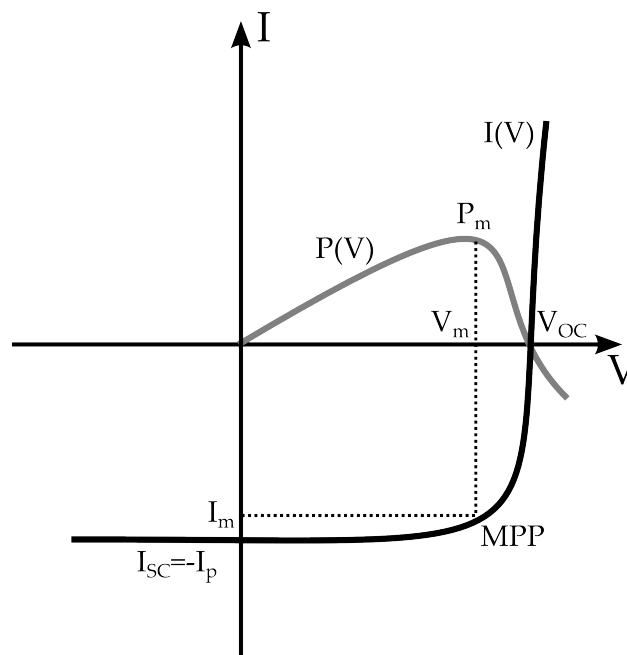


Abbildung 10: IV-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle; Details s. Text

Das Grundprinzip der Solarzelle ist die Generation von Ladungsträger durch einfallende Strahlung; der sogenannte Photoeffekt. Durch die Kombination von unterschiedlich dotiertem Halbleitermaterial zu einer Diodenstruktur aus n- und p-Typ Halbleiter kommt es an der Grenzfläche zur Bildung einer Raumladungszone (RLZ). Durch die unterschiedliche Konzentration an entgegengesetzt geladenen Elektronen und Löchern in den beiden Bereichen kommt es in der RLZ zur Rekombination der Minoritätsladungsträger in den Gebieten der Majoritätsladungsträger. Dieser Diffusionsstrom von Ladungsträgern führt

zur Entstehung von ortsfesten Störstellen in den beiden Bereichen, sodass sich ein elektrisches Gegenfeld und ein zugehöriger Feldstrom bildet, der das Diffusionsgefälle im Gleichgewichtszustand kompensiert. Kommt es nun durch Bestrahlung zur Generation von zusätzlichen Ladungen und einem Ungleichgewichtszustand, so trennt das RLZ-Feld diese Ladungsträger und es fließt ein externer Strom bzw. es liegt eine Spannung an der Diode an.

Dieser Photostrom kann als Gesamtheit der Minoritätsladungsträgerströme angesehen werden, falls die Randbedingungen der vernachlässigbaren Rekombination in der RLZ und der geringen Generation erfüllt sind (Shockley, 1949). Dann kann die IV-Kennlinie bei Beleuchtung mittels des Superpositionsprinzips aus dem spannungsabhängigem Diodenstrom $I_D(V)$ und dem von der Bestrahlungsstärke E abhängigen Photostrom I_{ph} bestimmt werden.

Charakteristische Größen der IV-Kennlinie (s. **Abbildung 10**) eines pn-Übergangs sind der Ordinatenschnittpunkt I_{SC} (Kurzschlussstrom) und der Abszissenschnittpunkt V_{OC} (offene Klemmenspannung):

$$I(V) = I_D(V) - I_{ph}(E) = I_0 \cdot \left[e^{V/V_T} - 1 \right] - I_p(E) \quad (40)$$

$I_{SC} = I(V = 0) = -I_{ph}(E)$: Kurzschlussstrom bzw. neg. Photostrom

$V_{OC} = V(I = 0) = V_T \cdot \ln(1 + I_p/I_0)$: offene Klemmenspannung

$V_T = k_B T/q$: thermische Spannung $\approx 25\text{mV}$ bei $T = 300\text{K}$

I_0 : Sättigungsstrom

Allein diese zwei Größen bestimmen noch nicht die Lage der IV-Kennlinie. Ein weiterer Faktor ist die Krümmung der Kurve. Quantitativ kann diese durch den Punkt maximaler Leistung (MPP) erfasst werden. Die zugehörige Leistung P_m stellt das Leistungsmaximum auf der IV-Kurve für das zugehörige Größenpaar I_m und V_m dar. Der 'Rechteckfaktor' der IV-Kurve, der als Füllfaktor FF bezeichnet wird, ergibt sich aus dem Verhältnis der Leistung am MPP und dem Paar I_{SC} und V_{OC} :

$$FF := \frac{I_m V_m}{I_{SC} V_{OC}} \quad (41)$$

I_m : Strom am MaximumPowerPoint

V_m : Spannung am MaximumPowerPoint

Ermittelt man diese drei Größen FF , I_{SC} und V_{OC} , so lässt sich unter Berücksichtigung der einfallenden Lichtleistung der Wirkungsgrad η der Solarzelle bestimmen:

$$\eta := \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{I_{SC} V_{OC} FF}{P_{in}} \quad (42)$$

P_{out} : Ausgangsleistung

P_{in} : Eingangsleistung bzw. Lichtleistung

3 Herstellungs- und Charakterisierungsmethodik

Die folgenden Kapitel behandeln die Beschreibung und Funktion der verwendeten Geräte. Teilweise befinden sich die Ausführungen in den Appendices.

Anschließend werden die häufigsten Probenpräparationen erläutert. Die Herstellung spezieller Proben ist jeweils im betreffenden Kapitel des Ergebnisteils näher beschrieben.

3.1 Pikosekundenlaser Talisker™ Ultra

Der für alle Ablationsexperimente und für den Solarzellprozess verwandte Pikosekundenlaser ist ein ps-microstruct Lasersystem der Firma 3D-Micromac. Es besteht aus einem zweiachsig (x- und y-Achse) verfahrbaren Vakuumentisch, auf dem die Wafer angesaugt werden können. Darüber befindet sich die höhen-einstellbare Festoptik mit drei Strahlengängen. An deren Anfang befindet sich als Laserquelle ein Talisker™ Ultra der Firma Coherent.

Der Talisker™ Pikosekundenlaser ist in seinem Aufbau schematisch in **Abbildung 11** dargestellt. Der sogenannte Seed-Laser (Ptarmigan) enthält eine durch eine Laserdiode gepumpte Laserfaser aus Neodym dotiertem Yttrium-Orthovanadat (Nd:YVO_4). Neodym emittiert vom f-Orbital ausgehend Strahlung in einer Grundwellenlänge von 1064 nm. Diese Quellstrahlung wird in einem Resonator (Lichtleiter zwischen zwei Pockelszellen 'PC') durch zwei integrierte Fiber Arrays (ugf. 'Faserlaserfelder') FAP-I™ verstärkt. Über einen Akusto-Optischen Modulator (AOM) kann die Pulsfrequenz des Wellenzuges eingestellt werden bzw. Einzelpulse unterdrückt oder emittiert werden.

Der abschließende Teil des Lasers ist das 'Harmonics Compartment', in dem die höheren Harmonischen der Grundwelle erzeugt werden; in diesem Fall 532 nm und 355 nm. Realisiert wird dies über eine Frequenzkaskade aus zwei Lithiumtriborat-Kristallen (LBO bzw. LiB_3O_5). Der erste LBO-Kristall (links im schraffierten Kasten in **Abbildung 11**) wird auf ca. 146°C geheizt um die Frequenz zu verdoppeln (532 nm) und der zweite LBO-Kristall (rechts im schraffierten Kasten in **Abbildung 11**) führt bei ca. 70°C zur Frequenzmischung (355 nm). Es wird immer nur eine Wellenlänge mit maximaler Leistung in den aktiven Strahlengang ausgekoppelt. Die Pulslänge liegt je nach Wellenlänge bei 10-15 ps. Die Frequenzsteigerung führt zu einer längeren Pulslänge [Ku95] [Re93]. Die interne Repetitionsrate beträgt 200 kHz [Co12].

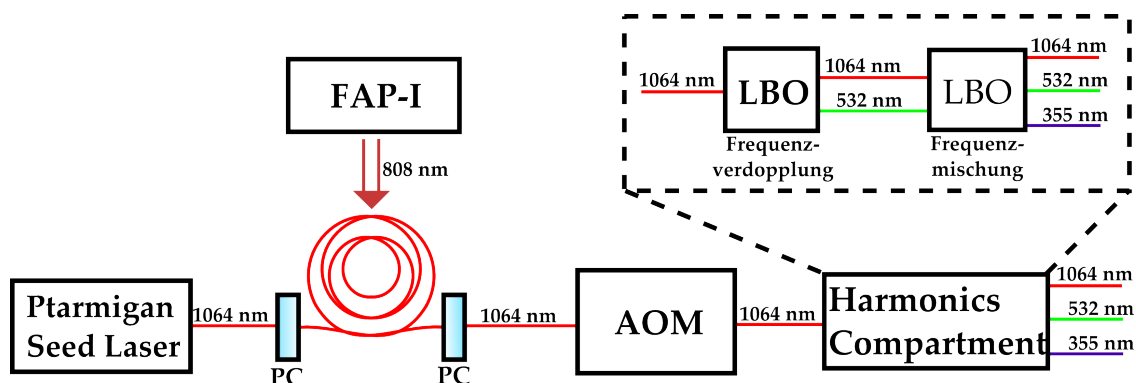


Abbildung 11: Schematischer Aufbau der Laserquelle Talisker™ Ultra; Details s. Text

Tabelle 2: Technische Daten des Talisker UltraTM: Mittlerer Strahldurchmesser d_{av} , Beugungsmaßzahl M^2 , maximale mittlere Laserleistung P_{max} und maximale Pulsenergie E_p

Allgemein (aus [Co12])						
Repetitionsrate [kHz]		3-200				
Pulsdauer/-weite [ps]		10-15				
Transversalmode		TEM ₀₀				
Strahlzirkularität		> 85%				

λ [nm]	Messung am Laserausgang vor externem Strahlengang				Messung am Probenort nach Strahlengang	
	d_{av} [mm]	M^2 [-]	P_{max} [W]	E_p [μ J]	P_{max} [W]	E_p [μ J]
1064	2.1	< 1.2	17.5	87.5	16.2	81.0
532	1.5	< 1.1	9.3	46.5	7.3	36.5
355	1.4	< 1.1	8.4	42.0	6.2	31.0

Einige physikalischen Parameter, die für eine qualitative Auswertung notwendig sind, waren vom Hersteller nicht in Erfahrung zu bringen. Diese Parameter werden zudem durch den externen Strahlengang von der Laserquelle zum Bearbeitungsraum quantitativ verändert (s. **Tabelle 2**). Ein zentraler Parameter, der zur Bestimmung der Fluenz benötigt wurde, war der Strahlradius im Fokus ω_0 . Es wurden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt, um diesen Wert am relevanten Ort, dem Laserfokus über der Probe, zu bestimmen.

Die erste Methode griff auf die **Gleichung (24)** zurück, die einen Zusammenhang zwischen dem Ablationspunktdurchmesser und der Grenzfluenz der Ablation schafft. Über eine Ausgleichsfunktion des Ablationspunktdurchmessers in Abhängigkeit von der Fluenz ergab sich jeweils als Fit-Parameter der Strahlradius ω_0 für die drei vorhandenen Wellenlängen. Die ermittelten Werte aus dieser Methode sind in **Abbildung 12** mit der Kennzeichnung 'Ablationspunkte' unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Leistungsmessung und des Durchmessers dargestellt.

Die zweite Methode beruht auf der Messung des Strahlradius mittels eines sogenannten 'Beamprofilers'. Dabei nimmt ein CCD-Array den stark abgeschwächten Strahl optisch auf und verarbeitet die Daten zu einem Intensitätsbild (s. Titelbild). Die zugehörige Software errechnet mittels der **Gleichung (7)** den Strahlradius ω_z in der Entfernung z vom eigentlichen Fokus. Unter Berücksichtigung der **Gleichung (6a)** kann damit der Strahlradius ω_0 im Fokus berechnet werden. Die durch den Beamprofiler ermittelten Werte sind ebenfalls in **Abbildung 12** unter Berücksichtigung des Fehlers der Abstandsmessung und der Intensitätsverteilung zu sehen.

Die Werte liegen innerhalb der Fehlertoleranz und schätzen den wahren Wert nach oben bzw. nach unten ab. Die über den Beamprofiler ermittelten Werte sind eher zu tief, da der Abstand z bedingt durch den Aufbau nicht genau messbar und deshalb als größer anzunehmen war. Die aus der Ablationspunktmethode gewonnenen Daten waren wiederum zu hoch, da die Ablationsgrenzfluenz wegen Schwankungen bei so geringer Leistung nach unten abgeschätzt wurde. Es lässt sich somit ein Mittelwert rechtfertigen, der in **Tabelle 3** angegeben ist. Im weiteren Verlauf werden die verwendeten Laserparameter in eine entsprechende Fluenz umgerechnet, jedoch wird dies wegen der großen Unsicherheit nur zu Vergleichszwecken mit anderen Literaturquellen durchgeführt. Begründen

lässt sich die Unsicherheit mit den Schwankungen der Temperatur der Maschine. Während sich andere Laseraufbauten in klimatisierten Räumen auf luftgepolsterten Tischen nahe der Probe befinden, ist hier der externe Strahlengang nach der temperierten Laserquelle der schwankenden Temperatur der Bearbeitungskammer und der Umgebung ausgesetzt. Außer der thermischen Änderung des Strahlengangs kommt noch das Verfahren der Strahloptik hinzu. Da der Probenstisch in seiner Höhe fix ist, muss die Optik verfahren werden, sodass es zur stetigen Veränderung von ω_0 kommt. Während andere Literaturquellen es als gerechtfertigt ansehen, den unter perfekten Bedingungen gemessenen Strahlradius im Fokus für die Fluenzberechnung zu verwenden, ist es unter den hier gegebenen Umständen nur für die Ausnahme des Vergleichs als sinnvoll erachtet worden. Ein weiteres Argument, das gegen die Fluenzangabe spricht, ist der darin nicht berücksichtigte Einfluss des Intensitätsprofils. Unterschiedliche Intensitätsprofile können die gleiche mittlere Fluenz aufweisen, jedoch sind einige Effekte (z.B. der Einfluss auf den Emitter der Solarzelle) von der gesamten Fluenzverteilung des Pulses abhängig. Somit ist das Intensitätsprofil bzw. die Angabe der mittleren Leistung und der Defokussierung aussagekräftiger.

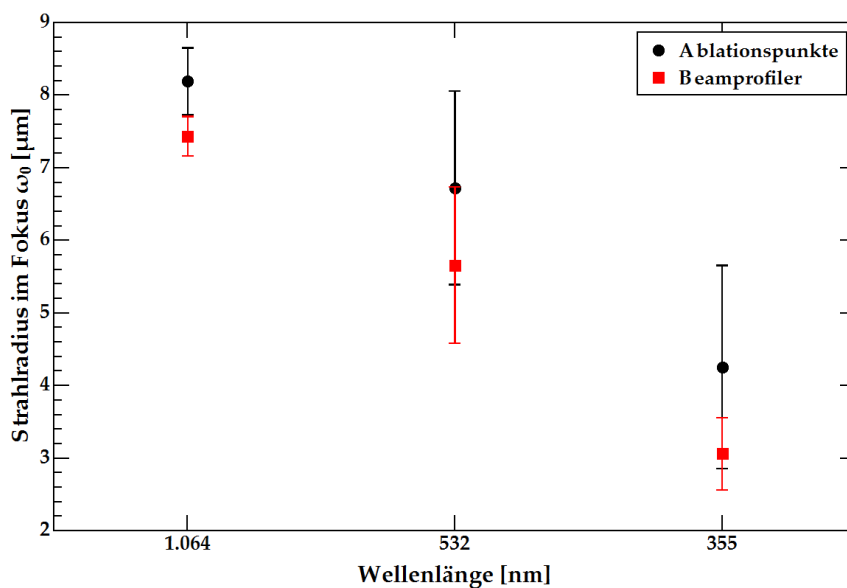


Abbildung 12: Strahlradius ω_0 im Laserfokus in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . Berechnet aus den Ablationspunktdurchmessern und des Intensitätsbildes des Beamprofilers.

Tabelle 3: Strahlradius ω_0 im Laserfokus in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ : Berechnet aus den Ablationspunktdurchmessern und dem Intensitätsbild des Beamprofilers. Ebenfalls angegeben ist der Mittelwert beider Messungen

Messmethode →	Ablationspunkte	Beamprofiler	Mittelwert
Wellenlänge [nm] ↓	ω_0 [μm]	ω_0 [μm]	ω_0 [μm]
1064	8,2±0,5	7,4±0,3	7,8±0,4
532	7,0±1,0	6,0±1,0	6,0±1,0
355	4,0±1,0	3,1±0,5	3,7±0,9

3.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Messung

Die Strukturgröße der Oberflächeneinwirkungen der Ablation reicht bis in den Nanometerbereich herunter. Deshalb sind Lichtmikroskope mit Objektiven unter 100facher Vergrößerung unzureichend, um den Ablationsmechanismus und den optisch messbaren Schaden sichtbar zu machen. In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop 'Neon40EsB' der Firma Zeiss eingesetzt, um die erforderliche Auflösung zu erreichen. Damit ließen sich sowohl Topographie- (SE2-Detektor) als auch Kontrastbilder (InLens-Detektor) aufnehmen. Die Kontrastaufnahmen sind besonders geeignet zur Detektion von Materialunterschieden und somit zur Verifizierung der gelungenen und vollständigen Ablation der Dielektrika.

Der Nachweis der teilweisen und vollständigen Ablation der aufgetragenen Schichten wurde desweiteren mittels eines EDX-Detektors der Firma Oxford durchgeführt. Dabei werden die im Detektionsvolumen vorhandenen und ausreichend leichten Elemente über ihre charakteristische Röntgenstrahlung bestimmt. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann so die erfolgreiche Ablation bestätigt werden.

Als Beispiel ist in **Abbildung 13** das Elektronenbild (A) einer Waferoberfläche mit diversen Ablationspunkten gezeigt. Die mit 'Spektrum 7' gekennzeichnete Stelle wurde als Referenz mittels EDX gemessen. Das zugehörige Spektrum (B) zeigt zwei Peaks für die Elemente Stickstoff N und Silizium Si. Anhand der Peakverhältnisse kann auf die Atommassenverteilung geschlossen werden. In diesem Fall handelt es sich um die 75 nm dicke Siliziumnitridschicht auf dem Siliziumsubstrat. Für alle mit der EDX-Methode untersuchten Proben wurde solch eine Referenzmessung aufgenommen, damit ein Vergleich zum eventuell vorhandenen Stickstoffanteil in den ablatierten Bereichen gezogen werden konnte. Grundsätzlich ließ sich nur ein Anteil oberhalb von 1% Massenanteil nachweisen, da der Peak sonst im Rauschen des Messsignals unterging.

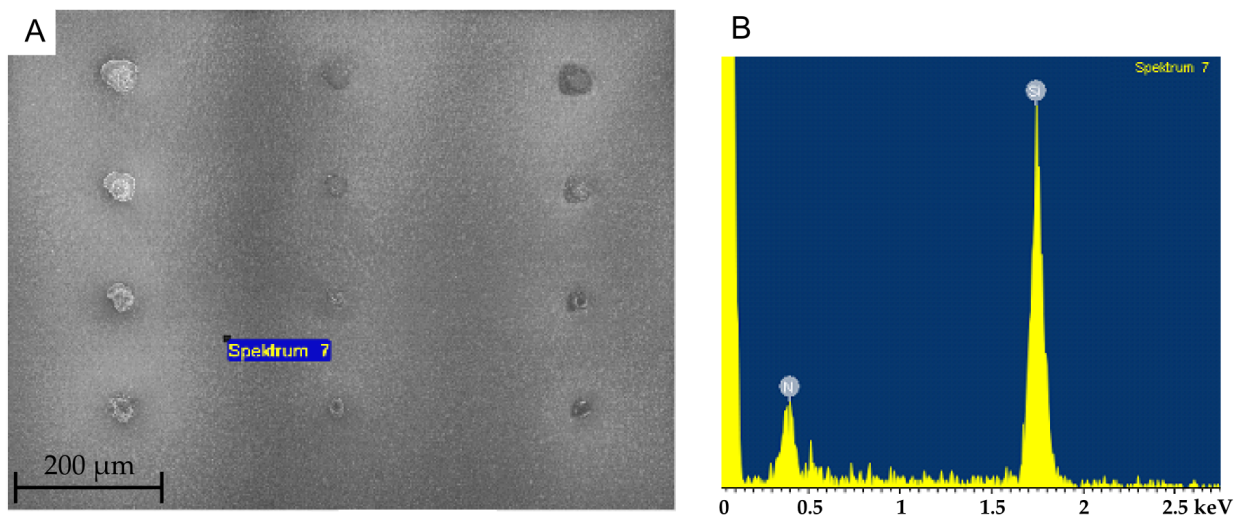


Abbildung 13: Beispiel für den Elementnachweis durch EDX-Messung anhand einer 75 nm dicken Siliziumnitridschicht auf Siliziumsubstrat: (A) Kontrastbild, (B) Spektrum: N-Peak links, Si-Peak rechts

3.3 Lebensdauer-Messmethoden

Die in Kapitel 2.5 eingeführte Lebensdauer von Ladungsträgern LD kann mit unterschiedlichen Methoden gemessen werden. Dabei ist zu beachten, dass die absoluten LD-Werte von der Ladungsträgerdichte (MCD) abhängig sind. Für die Vergleiche der Einwirkung der Laserablation ist es aber meist ausreichend, relative Unterschiede und Unterschiede bzgl. Referenzen zu betrachten.

3.3.1 Messung der effektiven Lebensdauer von Ladungsträgern

Für kontaktlose Wafer gibt es zwei grundlegende Messmethoden zur Bestimmung der Lebensdauer. Diese unterscheiden sich in dem Verhältnis der effektiven LD τ_{eff} zur Belichtungsdauer des Wafers. Der allgemeinste Fall geht von einer abnehmenden Belichtung aus, d.h. es stehen sich Generation $G(t, x)$ und Rekombination $R(t, x)$ von Ladungsträgern gegenüber. Dies lässt sich in einer Kontinuitätsgleichung ausdrücken:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G(t, x) - R(t, x) + \frac{1}{q} \frac{dI_n}{dx} \quad (43)$$

Δn : Minoritätsladungsträgerüberschussdichte

I_n : Minoritätsladungsträger Stromdichte

Durch Einführung einer effektiven Rekombination R_{eff} , die sich auf die Berücksichtigung der Oberflächen- und Volumen-Rekombination zurückführen lässt, ergibt sich für die effektive Lebensdauer im allgemeinen Fall:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n_{av}}{G_{av}(t) - \frac{\partial \Delta n_{av}(t)}{\partial t}} \quad (44)$$

n_{av} : mittlere Überschussladungsträgerdichte

G_{av} : mittlere Generationsrate bzgl. der gesamten Waferdicke

Betrachtet man nun zunächst die Messmethode mit kurzer Belichtungszeit, d.h. mit vernachlässigbarer Generation ($G = 0$) während der Messung, so ergibt sich der 'quasi-transiente' Fall. Diese Näherung ist nur gültig, solange die Lebensdauer der Ladungsträger die Belichtungszeit übersteigt, sodass folgt:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n_{av}}{\frac{\partial \Delta n_{av}(t)}{\partial t}} \quad (45)$$

Der umgekehrte Fall, von viel kürzeren Lebensdauern bei über längere Zeit abklingende Belichtung, wird als 'quasi-steady-state' bezeichnet. Dieser Bereich zeichnet sich durch vernachlässigbare Schwankungen der Überschussdichte aus und es gilt:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n_{av}}{G_{av}(t)} \quad (46)$$

Die Lebensdauer lässt sich somit über die Bestimmung der Ladungsträgergeneration und der zeitlichen Abhängigkeit der Überschussdichte der Ladungsträger bestimmen [Go97] [Re05] [Na99].

3.3.2 Quasistatische Photoleitfähigkeitszerfallsmessung

Für die QSSPC-Messmethode zur Lebensdauerermessung im 'Sinton WCT-120'-Gerät wird eine Lichtquelle (i.A. eine Blitzlichtlampe) zur Generation der Ladungsträger und eine unter der Probe befindliche Spule zur Messung der induktiven Feldänderungen benötigt. Diese Änderungen können auf die Leitfähigkeit des Wafers zurückgeführt werden und anhand des kalibrierten Apparates bestimmt werden. Die Spule induziert dazu, angetrieben durch den angeschlossenen hochfrequenten Schwingkreis, einen Strom der Ladungsträger im Wafer. Durch den Fluss dieser Ladungen wird eine sich proportional zur Leitfähigkeit verhaltende Spannung in der Spule rückinduziert. Durch die Anwendung des gleichen Verfahrens an Proben mit bekannter Dotierkonzentration lässt sich die Leitfähigkeit absolut bestimmen [Di09].

Über die so bestimmte Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ lässt sich die mittlere Überschussladungsträgerdichte bestimmen:

$$\Delta n_{av}(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{q(\mu_n + \mu_p)d} \quad (47)$$

$\mu_{n/p}$: Ladungsträgermobilität

d : Probendicke

q : Elementarladung

Da die Mobilitäten $\mu_{n/p}$ der Ladungsträger von der Ladungsträgerdichte abhängig sind, wird i.A. ein iteratives Modell oder eine separate Messung der Mobilitäten zur Bestimmung von Δn_{av} angewendet [Da72].

Durch die Kalibrierung wird zudem die mittlere Belichtungsintensität $I_{av}(t)$ festgelegt (gemessen in 1 Sonne = 1000 W/m²), um damit die Generationsrate zu bestimmen:

$$G_{av}(t) = \frac{I_{av}(t)f_{abs}N_{ph}^{1sun}}{d} \quad (48)$$

N_{ph}^{1sun} : Photonenfluss bei einer Sonne

f_{abs} : Bruchteil absorbierter Photonen

Daraus ergibt sich dann eine Abschätzung für die Lebensdauer τ_{eff} nach **Gleichung (46)**. Grundsätzlich sind mit dieser Methode die Messung mit lang abfallender oder sehr kurzer Belichtungszeit möglich, d.h. es lässt sich sowohl im QSSPC als auch im transienten PCD Modus messen. Dabei hängt die Wahl zwischen den Modi von der Größenordnung der zu messenden Lebensdauer ab bzw. der verwendeten Näherung zur Bestimmung von τ_{eff} . Die Grenze zwischen den Modi verläuft fließend, wird aber auf ca. 100-200 μ s für die Lebensdauer geschätzt [Re05].

In den meisten Fällen lässt sich aus der effektiven Lebensdauer τ_{eff} auf die Lebensdauer im Volumen τ_{bulk} schließen. Sofern die Parameter der Konkurrenzprozesse (effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} , Auger-Konstante, u.a.) bekannt sind, lässt sich deren Effekt durch die Additivität der inversen Lebensdauern berücksichtigen.

3.3.3 Mikrowellen-Photoleitfähigkeitszerfallsmessung

Die MW-PCD des 'Semilab WT2000'-Gerätes basiert ausschließlich auf dem transienten Fall, d.h. auf der Belichtung mit kurzem Lichtpuls und längerer Lebensdauer. Dabei wird die Photoleitfähigkeit mittels Mikrowellen gemessen.

Die Mikrowellenmethode beruht auf der Wechselwirkung von Mikrowellen die das Probenmaterial durchdringen und der Leitfähigkeit der Ladungsträger im Material, welche lokal durch einen kurzen Laserpuls angeregt wurden. Die mathematische Herleitung der Wechselwirkung und der quantitativen Auswertung der differentiellen Messmethode ist u.a. in [Pe99] beschrieben.

Für einen kurzen Generationspuls des Lasers ergibt sich für die Überschussladungsträgerdichte Δn_{av} eine Summe von exponentiellen Zerfallsfunktionen, die auch als Moden bezeichnet werden. Diese sind voneinander unabhängig, da sie unterschiedliche Zeitkonstanten besitzen. Zu Beginn sind diese Moden bzw. Dichten auf Grund der einseitigen Belichtung unsymmetrisch verteilt. In kurzer Zeit bildet sich diejenige Fundamentalmode heraus, welche die symmetrische Dichteverteilung in Bezug auf das Konzentrationsgefälle beschreibt. Diese Mode hat die längste Abklingzeit, sodass nach ausreichender Dauer nur noch diese eine Mode vorhanden ist, wobei sich deren exponentielle Zerfallsdauer als differentielle effektive Lebensdauer auffassen lässt [Di09].

Zunächst ist die Mikrowellen-Methode durch ihre nicht lineare Abhängigkeit auf kleine Änderungen der Messgröße beschränkt, d.h. nur kleine Bereiche der von der Leitfähigkeit σ abhängigen Mikrowellenleistung sind abhängig von der Probendicke und der Frequenz als quasilinear anzusehen. Das Problem des kleinen Bereichs dieser linearen Abhängigkeit kann bei Bedarf mittels eines Bias-Lichtes, das eine Grundladungsträgerdichte schafft, gelöst werden. Die sich ergebende differentielle Lebensdauer $\partial\tau_{eff}/\partial\Delta n$ muss deshalb für große Ladungsträgerdichten aufintegriert werden [Cr91]. Dazu benötigt es noch die Überschussladungsträgerdichte, welche durch die Generationsrate des Bias-Lichtes festgelegt ist. Es ist eine Kalibrierung zur Bestimmung dieser Parameter notwendig und ein iteratives Modell zur Berechnung der Lebensdauer [Re05].

3.3.4 Photolumineszenzmessung

Als Lumineszenz wird die Strahlung bezeichnet, die ein Festkörper spontan emittiert und nicht thermischer Natur ist. Vielmehr ist die Intensität bei dieser Form des Übergangs eines angeregten Elektrons in den Grundzustand größer. Damit im indirekten Halbleiter Silizium Lumineszenz auftritt, muss der Übergang durch strahlende Rekombination erfolgen, die jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Bestrahlt man eine Siliziumsolarzelle mit ausreichender Intensität, so werden genügend Elektronen für diese Form der Rekombination zur Verfügung gestellt und die Zelle luminesziert. Lumineszenz durch Anregung mit Strahlung wird als Photolumineszenz bezeichnet.

Mit diesem Effekt lässt sich die Materialqualität und etwaiger Schaden im Siliziumsubstrat kontaktlos nachweisen. Dazu nutzt man aus, dass der Rekombinationspfad der strahlenden Rekombination durch die geringe Wahrscheinlichkeit eine hohe Überschussladungsträgerdichte benötigt, um aufzutreten. Die Lumineszenz ist also geringer in Bereichen der Zelle, wo die anderen Rekombinationspfade vorherrschen und die Überschussladungsträgerdichte entsprechend gering ist. Über eine orts aufgelöste Messung der Lumineszenz ergibt sich so ein indirektes Bild der Rekombination im Wafer (nicht passivierte Defekte) und der damit einhergehenden Lebensdauer der Ladungsträger in unter-

schiedlichen Bereichen der Zelle.

Im vorliegenden Fall wird die Probe von unten mittels eines LED-Panels zur Lumineszenz angeregt. Eine hochauflösende Kamera mit Filter detektiert nur die Lumineszenzstrahlung des Wafers. Das Intensitätsbild, das von der Kamera aufgenommen wird, kann über eine Kombination mit einer QSSPC-Messung kalibriert werden, sodass sich die Lebensdauerbereiche orts aufgelöst darstellen lassen [St11].

3.4 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial für die Proben wurde i.A. niederohmiges ($<5 \Omega\text{cm}$) Float-Zone (FZ-Si) oder Czochralski (Cz-Si) Silizium in Scheibenform ('Wafer') von $250 \mu\text{m}$ bzw. $180 \mu\text{m}$ Dicke verwendet. Das Cz-Si-Material wurde in dieser Form auch im Solarzellprozess verwendet. Damit wurde eine Übertragbarkeit der Ergebnisse in diesen gewährleistet.

Das ausgewählte Material wurde wenn nötig einer Reinigungsprozedur unterzogen. Je nach notwendigem Reinheitsgrad umfasst dies eine Standard-Industriereinigung mittels einer Kaskade aus DI-Wasser, HCl und HF oder einen Zyklus aus mehrfachen RCA-Reinigungsschritten (hoher Reinheitsgrad).

Der gereinigte Wafer wurde dann mit dem vorgesehenen Dielektrikum beschichtet, das ablatiert werden sollte. Dabei wurde hauptsächlich Siliziumnitrid SiN_x aus diversen Quellen (s. Kapitel 2.4), Siliziumoxid SiO_2 aus einem PECVD-Reaktor und Aluminiumoxid Al_2O_3 aus einer ALD-Anlage verwendet. Durch aufeinanderfolgendes Abscheiden unterschiedlicher Dielektrika konnten Schichtsysteme ('Stacks') gewonnen werden. Je nach Verwendung wurden die Wafer dann mittels Lasers in $5 \times 5 \text{ cm}^2$ bis $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große Stücke zerteilt.

3.4.1 Lebensdauerproben

Aufbauend auf der Probenpräparation (s. Kapitel 3.4) wurden die für die Lebensdauer-messung vorgesehenen Proben einseitig mit dem Pikosekundenlaser und den vorgesehenen Laserparametern bearbeitet. Diese Proben wurden abermals gereinigt und dabei die nicht ablatierten Bereiche der dielektrischen Beschichtung in einem HF-Bad zurückgeätzt, um eine homogene Passivierung im Anschluss daran zu gewährleisten. Die beidseitige Passivierung der Oberfläche ließ sich durch abermalige dielektrische Beschichtung oder nasschemisch realisieren. Als Nasschemische Passivierung wurde Chinhydron (engl. Quinhydron) eingesetzt.

Die Proben wurden einseitig ablatiert, wobei auf jedem $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Wafer neun $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Quadrate mit je einem Satz Laserparameter und einer Laserstruktur in der Passivierschicht geöffnet wurden. Es wurden drei Laserstrukturen/-muster für die Quadrate verwendet: das Punktmuster, das Linienmuster und die vollflächige Ablation. Dabei wurde für das Punktmuster (nicht überlappende Punkte) und das Linienmuster ($100 \mu\text{m}$ Linienbreite mit 13% Punktüberlapp und dichtester Kreispackung) nur 10% der Gesamtfläche ablatiert. Die vollständige Flächenablation des $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Quadrates wurde ebenfalls mit 13% Punktüberlapp und der Methode der dichtesten Kreispackung umgesetzt.

3.4.2 Solarzellen mit passivierter Rückseite

Der zur Herstellung von Rückseiten (RS) passivierten Solarzellen mit homogenem Vorderseitenemitter angewandte Prozessablauf (s. **Abbildung 14**; links) unterteilte sich in drei Teilprozessfolgen (TP1-TP3). Dabei handelte es sich bei TP1 und TP2 um die Behandlung vor der selektiven Öffnung der RS, bei TP3 um die Öffnung der RS und bei TP3 um die nachfolgende Metallisierung und das Feuern der Zelle.

Zudem wurden drei Gruppen von Zellen unterschieden (s. **Abbildung 14**; rechts). Gruppe 1 ist die Referenzgruppe, Gruppe 2 sind die konventionell über das Inkjetverfahren geöffneten Zellen und Gruppe 3 beinhaltet die mittels Laserablation geöffneten Zellen. Gruppe 2 und Gruppe 3 wurden im Teilprozess TP2 auf der RS durch ein dielektrisches Schichtsystem passiviert.

Die Teilprozesse TP1 und TP2 sind ohne Reinigungs- oder Messschritte im Prozessfluss aufgelistet. Der Teilprozess TP3 schließt sich direkt daran an und besteht aus einem der zwei verzeichneten Zweige TP3A mit Anwendung des Inkjetverfahrens und TP3B mit Anwendung der Laserablation. Der Teilprozess TP3A für die Gruppe 2 bestand aus einer vollflächigen Maskierung der Vorderseite und einer selektiven Maskierung der Rückseite unter Auslassung der zu öffnenden Bereiche. Die Passivierung wurde anschließend an den nicht durch das Wachs bedeckten Bereiche der RS abgeätzt. Zum Schluss wurde das Wachs wieder entfernt. Die Zellgruppe 3 durchlief anstelle dessen den Teilprozess TP3B der selektiven Laserablation der RS, wobei das zum Inkjetprozess identische RS-Muster gelasert wurde.

Anschließend wurden alle Zellen im Teilprozess TP4 standardmäßig gedruckt und gefeuert. Die RS wurde dabei vollflächig mit der Aluminiumpaste versehen.

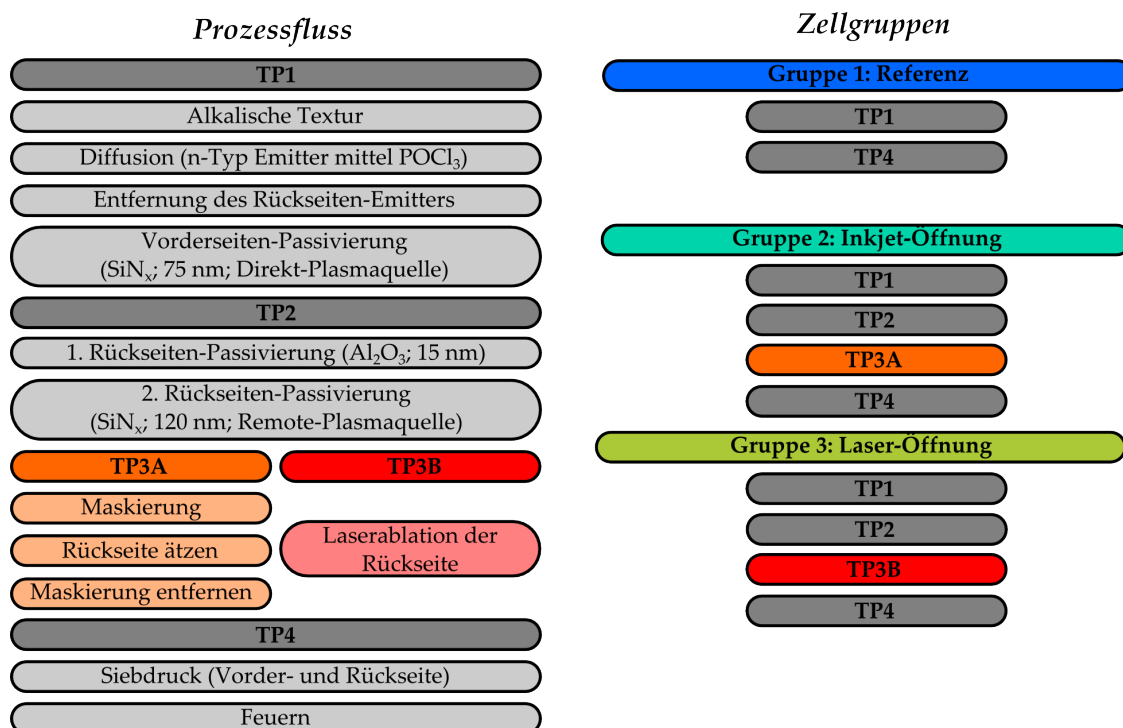


Abbildung 14: Prozessfluss und Zellgruppen:

Links: Prozessfluss mit den Teilprozessen TP1-TP4;

Rechts: Zellgruppen 1-3 mit Angabe der jeweilig durchlaufenen Teilprozesse

4 Ergebnisse

4.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Ablation mittels Laserpulsen ist primär von den Parametern abhängig, die den Laserpuls bestimmen. Dazu zählt die Fluenz, in die die mittlere bzw. Peakleistung des Laserpulses und die Breite des Gaußpulses eingeht. Die Breite ist dabei maßgeblich vom Abstand des Laserstrahlfokus zur Probenoberfläche abhängig. Um sich einen Überblick zu verschaffen, wie sich die Variation dieser Parameter auf die Öffnung der dielektrischen Schicht (Durchmesser, Oberflächenschaden, Ablationsgrenze, etc.) auswirkte, wurde abhängig von der Wellenlänge ein 'Laserraster' auf die Probe gelasert. Dieses setzte sich aus einem rechteckigen Punktraster zusammen, bei dem in eine Richtung die Laserleistung und in die dazu senkrechte Richtung die Defokussierhöhe (Abstand Fokus - Probe) variiert wurde (s. **Abbildung 15**). Die Leistung wurde meist in 5%-Schritten und die Höhe in 100 μm -Schritten geändert. Dieses Raster deckte den einstellbaren Parameterbereich ab.

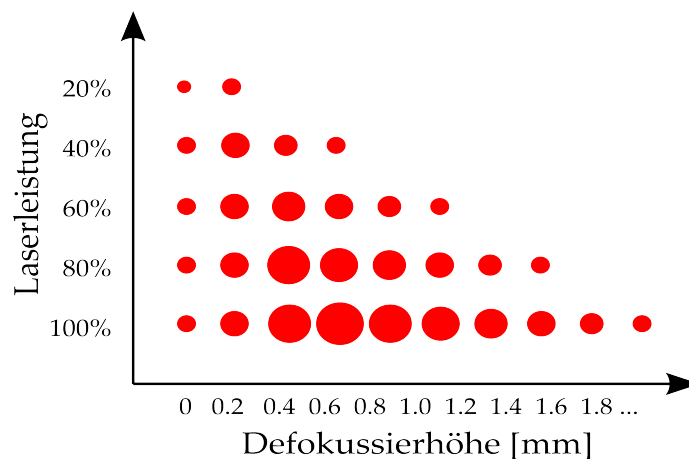


Abbildung 15: *Laserparameter-Raster: Raster von Ablationspunkten unterschiedlicher Leistung und Defokussierhöhe bei einer Wellenlänge. Angewandt zur Bestimmung der Ablationsgrenze, des Ablationspunktdurchmessers und der Parametersuche*

In den folgenden Kapiteln wird die Öffnung der dielektrischen Schicht durch einen einzelnen Laserpuls als Ablationspunkt definiert. Dabei handelt es sich um den (Teil-)Abtrag der Schicht auf einer kreisförmigen Fläche. Als bestimmender Laserparameter wird die Fluenz angegeben. Dabei handelt es sich ausschließlich um die maximale Fluenz im Zentrum des Gaußpulses (Mittenfluenz). Die (Ablations-)Grenzfluenz ist in dieser Arbeit als die maximale Fluenz festgelegt worden, bei der es erste Anzeichen der Ablation gibt. Für die indirekte Ablation bedeutet dies sichtbar geöffnete Bereiche im Ablationspunkt (Risse, Bruchkanten, etc.) und für die direkte Ablation eine Veränderung der Oberfläche (Aufschmelzung, etc.) oder der Schicht (Farbänderung durch Materialabtrag).

4.1.1 Prozesse an der Ablationsgrenze

Der Theorie zufolge sollte im Fall einer weitgehend transparenten dielektrischen Schicht auf einem Siliziumsubstrat bei der Ablation im Pikosekundenbereich und mit den Wellenlängen 532 nm und 1064 nm die indirekte Ablation dominieren.

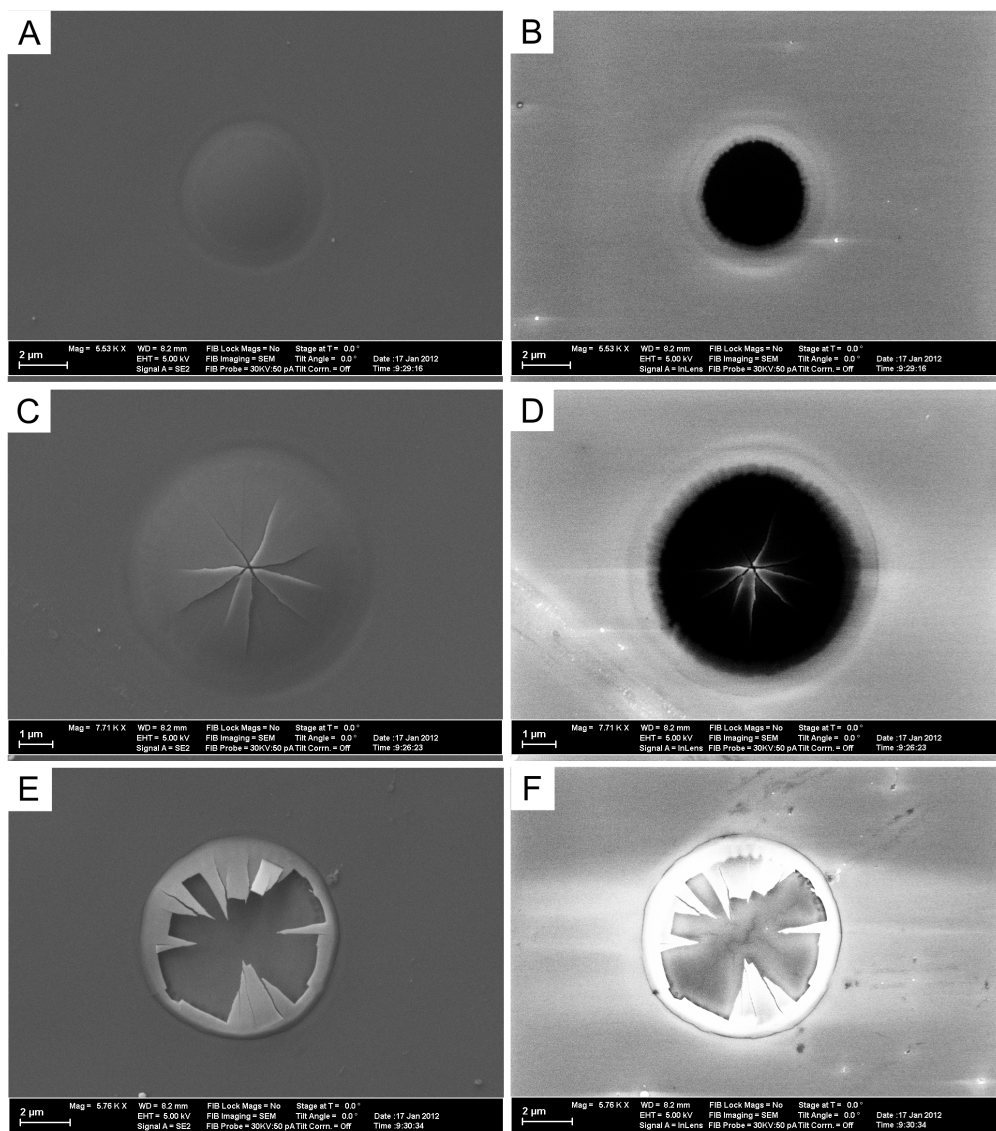


Abbildung 16: Durch Steigerung der Leistung entstandene Ablationsprozessschritte mit der Wellenlänge von 532 nm:

Topografie-/Kontrastbild in linker/rechter Spalte; (A-B) geschlossener Ablationspunkt, (C-D) durch entwichenes Gas/Plasma aufgerissener Ablationspunkt, (E-F) offener Ablationspunkt mit überstehenden Splittern der dielektrischen Schicht

In **Abbildung 16** und **17** sind dazu unterschiedliche Stadien der Ablation abgebildet. Da der komplette Ablationsprozess innerhalb einiger Nanosekunden abläuft (s. Kapitel 2.2.1), würde man optische Aufnahmemethoden mit sehr geringer Aufnahmezeit benötigen. Die hierbei gewählte Alternative war die Betrachtung verschiedener Endstadien des Ablationspunktes, um Rückschlüsse auf den Ablationsprozess zu erreichen. Dazu wurden die einzelnen Stadien durch Laserpulse mit steigender Leistung erzeugt. Der Ablationsprozess wurde nur bis zu dem Stadium ausgeführt, für das die Energie im Puls ausreichend war. Damit ergab sich eine Reihe von Bildern, die einzelnen Schritten des Ablationsprozess entsprechen sollten. Es zeigten sich Unterschiede im Ablationsprozessablauf je nach Wellenlänge, dielektrischer Schichtart, -dicke, Substratrauhigkeit und Laserparameter. Beispielhaft sollen hier die zwei häufigst aufgetretenen Fälle dargestellt werden.

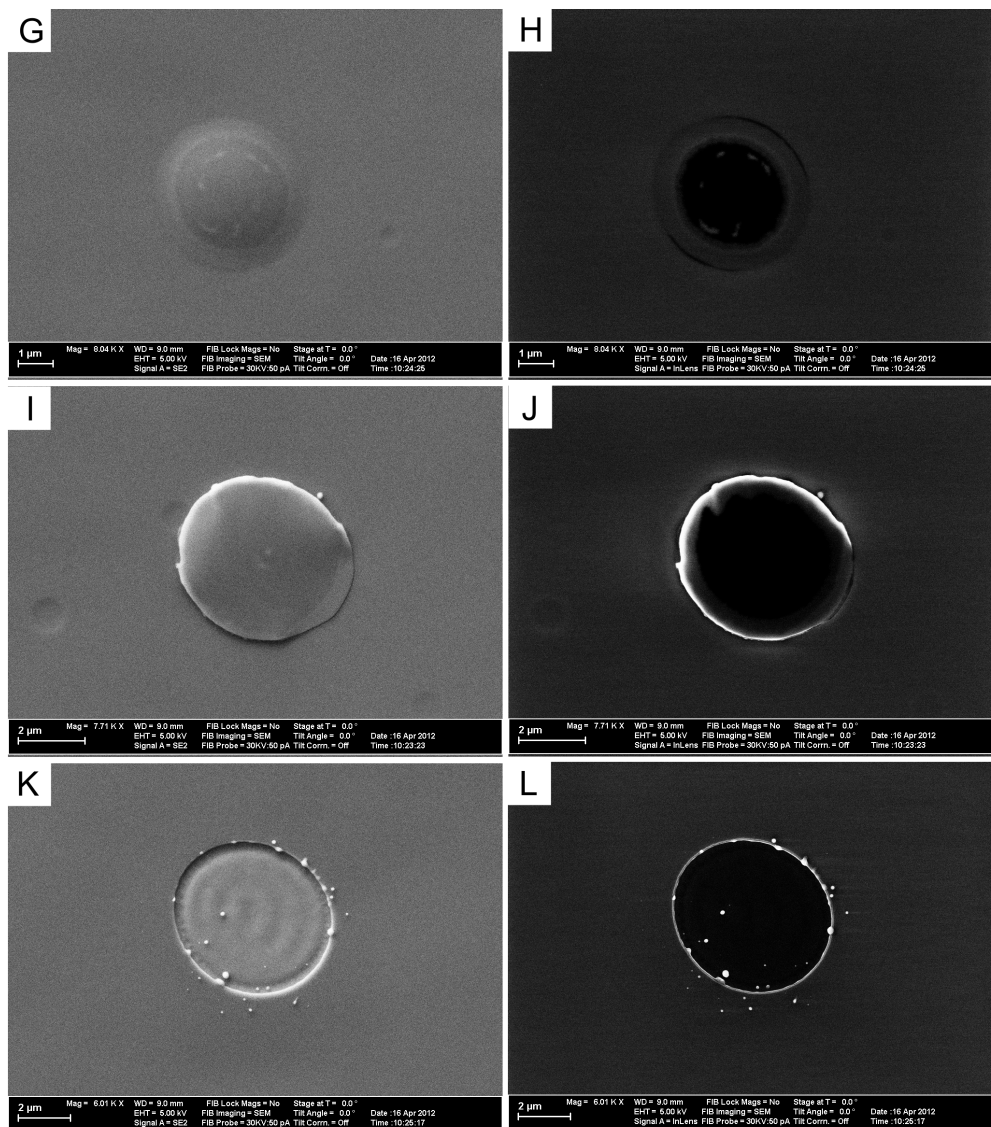


Abbildung 17: Durch Steigerung der Leistung entstandene Ablationsprozessschritte mit der Wellenlänge von 1064 nm:

Topografie-/Kontrastbild in linker/rechter Spalte; (A-B) geschlossener Ablationspunkt, (C-D) durch entwichenes Gas/Plasma abgetrennter dielektrischer Schichtdeckel, (E-F) offener Ablationspunkt mit Siliziumtröpfchen

Von den einzelnen Ablationspunkten gibt es je eine Aufnahme der Topografie (links) und des Kontrastes (rechts) am Rasterelektronenmikroskop. Es ist zu beachten, dass die Bildmaßstäbe aufgrund der Anpassung des Ablationspunktes an die Bildgröße nicht konsistent für alle Aufnahmen sind.

Die Bilderreihe (A) bis (F) ist mit der Wellenlänge 532 nm erzeugt worden. Von oben nach unten nahm die Laserleistung bei fester Defokussierung zu. Zu Beginn ist der Ablationspunkt noch vollständig geschlossen (A), aber die dielektrische Deckschicht beginnt sich zu wölben. Ursächlich ist der Gasdruck des durch den Laserpuls verdampften Siliziumsubstrats und des sich bildenden Plasmas. Im Kontrastbild wird der Hohlraum als schwarze Kreisfläche sichtbar. Erhöht sich der Druck, so bricht die Blase in deren Mitte auf (C). Mit steigendem Anfangsdruck durch eine höhere Plasmageschwindigkeit platzt

immer mehr von der Schichtblase ab und der Ablationspunkt öffnet sich weiter (E). Dieser Prozessablauf ist unabhängig von der Schichtdicke und der Siliziumsubstratabtrag liegt dabei im Bereich von nur einigen 10 nm [Di11].

Die Ablationspunkte in der Bilderreihe (G) bis (L) sind mit der Wellenlänge 1064 nm erzeugt worden. Wie zuvor bildete sich auch hier zunächst eine Blase (G) durch den Gas- und Plasmadruck. In diesem Fall folgte aber ein ringförmiger Bruch des Dielektrikums am Rand der Blase. Die Druckwelle wanderte vermutlich nach außen und ließ das Siliziumnitrid am Übergang von aufliegender und vom Substrat abgehobener Schicht abplatzen [He10]. Während die Blase in Abbildung (J) am rechten Rand noch mit der umgebenden Schicht verbunden ist, war das in Bild (K) nicht mehr der Fall und es kam zur vollständigen Ablation. Die erstarrten Siliziumtröpfchen in Abbildung (K) und (L) lassen auf die höhere Laserleistung und den damit verbundenen höheren Druck schließen, der nötig war, um die Ablationsgrenze zu überschreiten.

4.1.2 Abhängigkeit der Ablation von den Laserparametern

Für die folgenden Abbildungen wurden glatte FZ-Si-Proben mit 75 nm Siliziumnitrid beschichtet. Um die Siliziumnitridsplitter und deren Einfluss bei der Ablation zu erhalten, fand keine Vor- oder Nachreinigung statt.

In **Abbildung 18** (A)-(I) sind Auszüge aus dem vorher angesprochenen Raster von Ablationspunkten unterschiedlicher Parametersätze ('Laserraster') dargestellt. Dabei steigt horizontal gesehen die Defokussierung der Festoptik, d.h. der Laserfokus entfernt sich vom Substrat und von unten nach oben verringert sich die verwendete Leistung der Laserquelle. Die Spalten von links nach rechts sind entsprechend mittels Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Topografie-, Kontrast- und am Lichtmikroskop aufgenommene Bilder. Die Zeilen unterscheiden sich von oben nach unten gesehen in der verwendeten Wellenlänge von 1064 nm, 532 nm und 355 nm.

Bei allen Topografiebildern (linke Spalte) war in den hellgrauen, kreisförmigen Bereichen im Gegensatz zur dunkelgrauen Umgebung kein Siliziumnitrid mehr vorhanden. Bei allen drei Wellenlängen war eine Verminderung der Bildung einer Schmelze innerhalb des Ablationspunktes mit sinkender Leistung oder steigender Defokussierung zu beobachten. Zudem sank der Ablationspunktdurchmesser mit geringerer Leistung. Mit steigender Defokussierung stieg der Ablationspunktdurchmesser zunächst entsprechend des größer werdenden Laserpulsdurchmessers an, erreichte aber ein Maximum, wenn die Flächenleistung im Randbereich des Laserpulses zu gering wurde und sich der Ablationspunktdurchmesser damit wieder verkleinerte. Betrachtet man nur die Topografie, so findet man entsprechend viele Parametersätze, die die gleiche mittlere Leistung oder Fluenz haben und somit ein äquivalentes Ablationsergebnis erzeugen.

Betrachtet man aber die zugehörigen Kontrastbilder (mittlere Spalte) so zeigt sich, dass es noch andere Faktoren gab, die eine Rolle spielten. Sichtbar wurden diese nur bei kleinen Wellenlängen, bei denen die dielektrische Deckschicht eine Änderung als Kontrast aufwies. Dieser hier als 'Korona' bezeichnete optische Farbkontrast kann mehrere Ursachen haben. Es kam zum Einen zu einer direkten Ablation der dielektrischen Schicht [He11], wodurch diese dünner wurde und somit die Materialkombination mit dem Substrat darunter einen anderen Kontrast ergab. Zum Anderen schädigte die Laserstrahlung das Substrat oder schmolz es gar auf, ohne dass es zur vollständigen Ablation der Deckschicht kam.

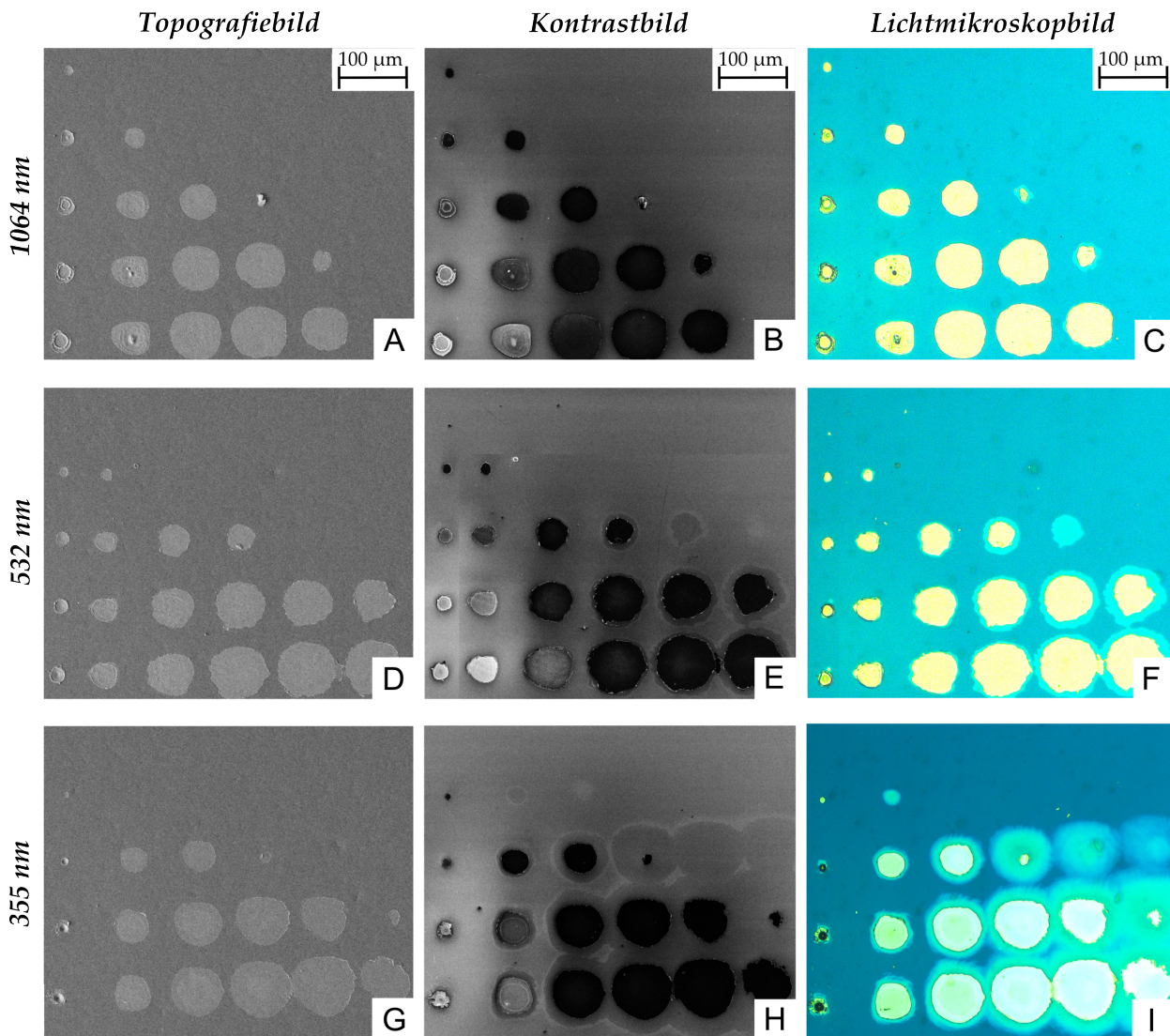


Abbildung 18: Übersicht des Einflusses der Laserparameter: Topografieaufnahmen in erster Spalte, Kontrastaufnahmen in zweiter Spalte, Lichtmikroskopaufnahmen in dritter Spalte; 1064 nm Ablationspunkte in erster Zeile, 532 nm Ablationspunkte in zweiter Zeile, 355 nm Ablationspunkte in dritter Zeile; Innerhalb der Aufnahmen nimmt die Leistung nach oben ab und die Defokussierung nach rechts zu

Die Ursache dafür lag bei steigendem Ablationspunktdurchmesser in der unter der Ablationsschwelle liegenden Fluenz in Bereichen außerhalb des Ablationspunktes. Gerade in **Abbildung 18** (H) bei 355 nm sieht man an den Parametern mit hoher Defokussierung, dass es außerhalb des vergleichsweise kleinen Ablationspunktes auf großer Fläche zu Kontrastveränderungen oder gar Substratschäden kam. Setzt man nun Punkte mit diesen Parametern aneinander um Linien zu öffnen, potenziert sich der überlagerte Schaden entsprechend. Demnach sind die Parametersätze gleicher mittlerer Fluenz bzw. Flächenleistung nicht unmittelbar vergleichbar bzgl. des Einflusses in den Randbereichen. Die Korona ist auch in den optischen Mikroskopbildern (**Abbildung 18** (C), (F) & (I)) sichtbar. In diesen Bildern waren entsprechend zu den Topografiebildern ((A), (D) & (G)) nur die hellgelben, inneren Bereiche vollständig geöffnet. Dunkle Stellen innerhalb der

hellen Kreise oder an deren Rand deuten auf ein erhöhtes Aufschmelzen der Oberfläche hin (s. Topografiebilder). Für die Bestimmung der Ablationsgrenze der Ablation der dielektrischen Deckschicht ist es ausreichend, das Mikroskopbild zu betrachten. Rasterelektronenaufnahmen oder andere Messverfahren sind nur nötig, falls der Nachweis mittels Lichtmikroskop nicht möglich ist (vgl. texturierte Proben mit hoher Absorption).

Auf einer identisch vorbereiteten Probe wurden Linien sich nicht oder teilweise überlappender Punkte ablatiert. Die Probe wurde entlang einer Kristallrichtung quer zum Linienverlauf gebrochen. Durch den fortlaufenden Versatz der gelaserten Punkte verlief der Bruch durch etliche der Punkte, damit die Kontrastaufnahmen in **Abbildung 19** bis **21** gewonnen werden konnten.

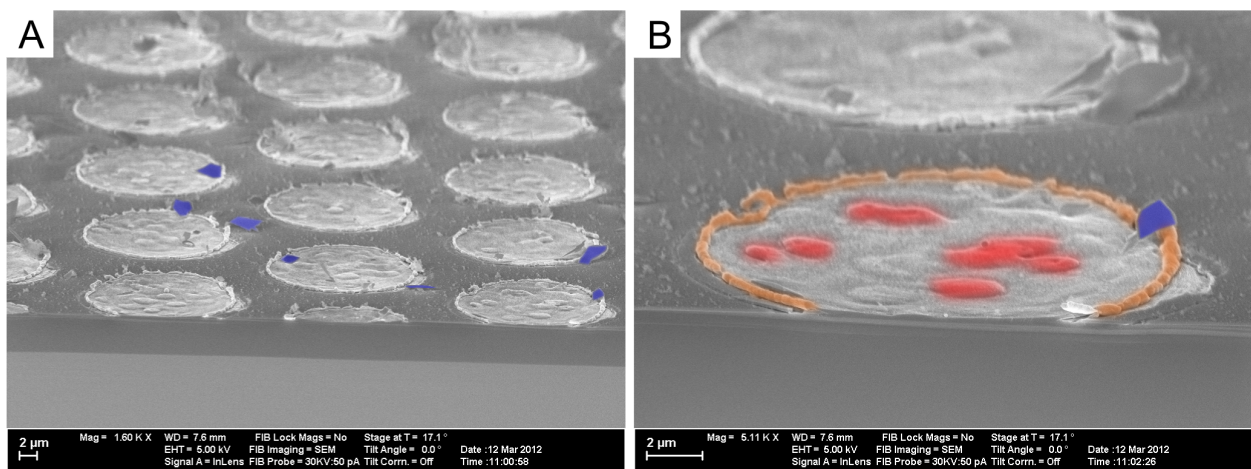


Abbildung 19: Aufnahmen der Bruchkante, die Ablationspunkte unterschiedlicher Laserparameter durchläuft: (A) Laserparameter mit hoher Leistung nahe des Laserfokus, (B) Nahaufnahme von (A); Details s. Text

Die **Aufnahme 19** (A) und deren Nahaufnahme (B) zeigen Ablationspunkte mit vergleichsweise hoher Leistung, bei denen es zu starken Aufschmelzungen des Siliziumsubstrats kam. Offensichtlich expandierte das sublimierte Silizium und hub die Siliziumnitridschicht ab. Die sich konzentrisch auf der Oberfläche nach außen bewegende flüssige Siliziumschmelze erstarrte als ringförmige Wellenfront (orangefarbener Bereich in (B)). Innerhalb des Ablationspunktes sind tropfenförmige Stellen sichtbar (rote Bereiche in (B)), die sich vermutlich durch nach oben geschleudertes und dann erstarrtes Silizium gebildet haben. Außerhalb der ablatierten Punkte sind in Bild (A) abgeplatze Siliziumnitridbruchstücke zu sehen (blaue Bereiche). Nicht sichtbar sind die bereits durch nachfolgende Laserpulse eingeschmolzenen Schichtsplitter. Die Elementverteilung wurde separat mit EDX-Messungen nachgewiesen.

Nutzte man vergleichsweise niedrige Leistungen und defokussierte entsprechend, so entstanden sehr flache Ablationspunkte wie in **Aufnahme 20** (C). Der Abtrag an Siliziumsubstrat liegt unterhalb der verfügbaren Auflösung des REM von ca. 50 nm. Die Unebenheiten innerhalb der Ablationspunkte sind wieder auf die Siliziumnitridreste der Ablation vorhergehender Ablationspunkte zurückzuführen. Zwischen den sich überlappenden Ablationsflächen blieben 'Siliziumnitridinseln' stehen (blaue Bereiche in (C)), anhand deren man gut den Ablationsmechanismus erkennen kann. **Abbildung (D)** stellt dazu in Nahaufnahme die sich am Rand angehobene und abgeplatze Siliziumnitridschicht

(blauer Bereich) dar, die zurückblieb als das Plasma die Deckschicht wegsprengte. Zurück blieb nur die Siliziumoberfläche (orangefarbener Bereich), die ein typisches Wellenmuster einer erstarrten Schmelze trägt.

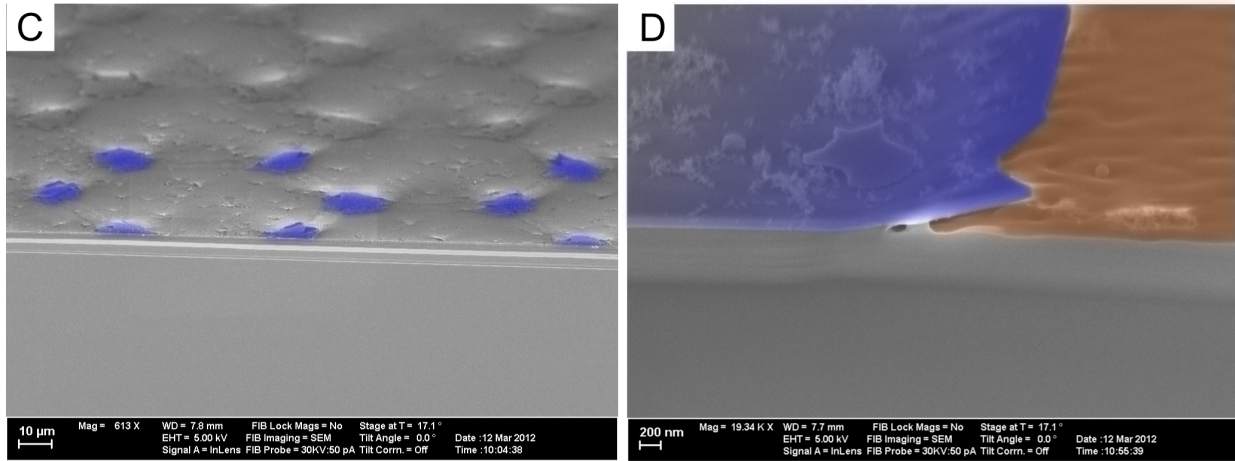


Abbildung 20: Aufnahmen der Bruchkante, die Ablationspunkte unterschiedlicher Laserparameter durchläuft: (C) mittlere Leistung und Defokussierung, (D) Nahaufnahme der angehobenen Siliziumnitridschicht; Details s. Text

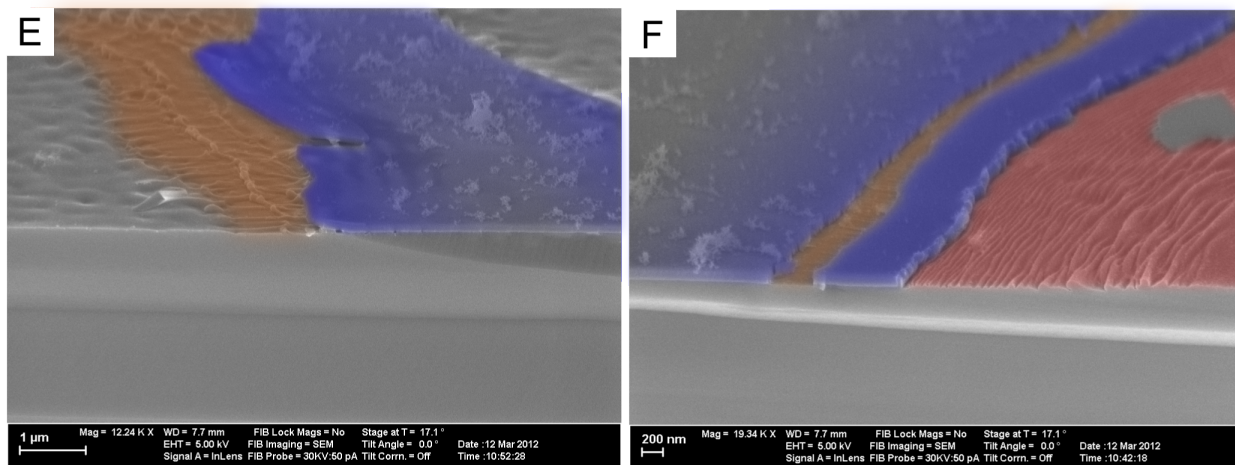


Abbildung 21: Aufnahmen der Bruchkante, die Ablationspunkte unterschiedlicher Laserparameter durchläuft: (E) 'Korona'-Effekt durch Ablationspunktüberlapp, (F) Abgetrennter Siliziumnitridrand; Details s. Text

Je nach Parametersatz und Wellenlänge entsteht eine unterschiedliche Oberfläche nach der Ablation. Während für hohe Leistungen sich eine starke Schmelze und damit eine raue Oberfläche bildet, bleibt im optimalen Fall nur ein sehr flaches Wellenmuster zurück. Im Falle der indirekten Ablation, bei der das Aufschmelzen und Verdampfen des sich darunter befindlichen Substrats zum Aufplatzen der dielektrischen Deckschicht führt, ist das Wellenmuster der Substratschmelze ein Indiz für den Laserschaden. Zumindest oberflächennah betrachtet lässt sich so eine Auswahl der Parameter treffen. Ein Negativbeispiel stellt **Abbildung 21** (E) dar. Darin ist der Überlappbereich zweier

Ablationspunkte zu sehen. In der Mitte ist die nicht ablatierte dielektrische Schicht zu erkennen (blauer Bereich). An deren linken Seite ein stark aufgeschmolzener Bereich zu sehen ist (orangefarben), der sich bis unter die Schicht erstreckt (dunkle Streifen auf der Schicht). Es ist wahrscheinlich, dass die Leistung am Rand der beiden Laserpulse nicht ausreichend war, um das Siliziumnitrid zu ablatieren, aber zweimalig das Silizium aufgeschmolzen und so den Schaden im Substrat erhöht hat. [Di11] weist eine erhöhte Defektdichte in einem solchen Überlappbereich nach.

Die letzte Aufnahme (F) ist nochmals ein Indiz für den Ablauf der indirekten Ablation. Im linken Bereich des Bildes ist die intakte Deckschicht zu sehen (blauer Bereich), von der sich ein Streifen abgetrennt hat. Im Spalt dazwischen sind zur Kante dieses Streifens senkrechte Linien zu erkennen (orangefarbener Bereich), die auf ein Schwimmen des Siliziumnitridstreifens auf flüssigem Silizium hindeuten. Erklären lässt sich dies durch ein Zusammenziehen der Siliziumoberfläche zum Wellenmuster (roter Bereich), sodass der Siliziumnitridstreifen zur Mitte des Ablationspunktes gezogen wurde. Vorhergehend muss demnach das Siliziumsubstrat flüssig gewesen sein und die Deckschicht abgesprengt haben. Grundsätzlich dominiert wegen der höheren Absorption des Substrats die indirekte Ablation [He20], weshalb eine direkte Ablation bei dielektrischen Schichten kaum nachzuweisen ist [He10].

4.1.3 Ablationseinfluss einer Pyramidentextur

Die Vorderseite von Standardsolarzellen ist i.A. texturiert. Meist verwendet ist die Pyramidentextur, die auf den in **Abbildung 22** aufgenommenen Proben zu sehen ist. Der abgebildete texturierte FZ-Si-Wafer wurde ebenfalls mit 75 nm Siliziumnitrid beschichtet. Die obere und untere Reihe der drei Unteraufnahmen sind entsprechend die Topografie- und Kontrastbilder.

Die Aufnahmen (A) und (B) zeigen einen Ablationspunkt mit mittlerer Leistung und Defokussierung. Im Topografiebild (A) sind die durch die Ablation entstandenen verschiedenen Bereiche nur schwer, im Kontrastbild (B) dagegen besser zu erkennen. Man sieht teilweise von den Pyramiden abgeplatze Siliziumnitridplättchen (weiße Bereiche). Von der Mitte zum Rand hin sieht man den vollständig ablatierten Bereich über einen Bereich mit größeren Schichtresten hin zu nur punktuell ablatierten Pyramidenspitzen und -flanken übergehen. Als effektiv ablatiert ist nur der innere Bereich anzusehen, der nicht mehr so scharf wie auf den vorherigen, glatten Proben abzugrenzen ist. Betrachtet man die Nahaufnahmen (C) und (D) sieht man vereinzelt Schichtreste. Naheliegender ist, dass die Ablation bei den texturierten Proben aufgrund der Textur anders verläuft als bei glatten Proben. Es ist davon auszugehen, dass die Deckschicht an den Kanten der Pyramiden aufbricht, da dort der Plasmadruck am größten ist. Dies wiederum lässt sich durch die Interferenz des Laserlichts an den Flanken der Pyramiden erklären [Kn09]. Dort wo die Laserintensität durch die Interferenz zunimmt (Wellenmuster heller Streifen an den Pyramidenseiten in (D)), ist der Druck des schmelzenden Siliziums größer und es löst sich lokal die Deckschicht ab. Damit lässt sich auch die sich nach außen hin ausdünnende lokalisierte Ablation erklären [Bä10]. Bei glatten Proben gibt es dagegen durch die Symmetrie der Intensitätsverteilung im Laserpuls nur eine kreisförmige Bruchkante, an der die zur Ablation nötige Grenzintensität der Laserstrahlung unterschritten wird bzw. der Druck zu gering ist. Bei texturierten Proben gilt dies für jede einzelne Pyramide.

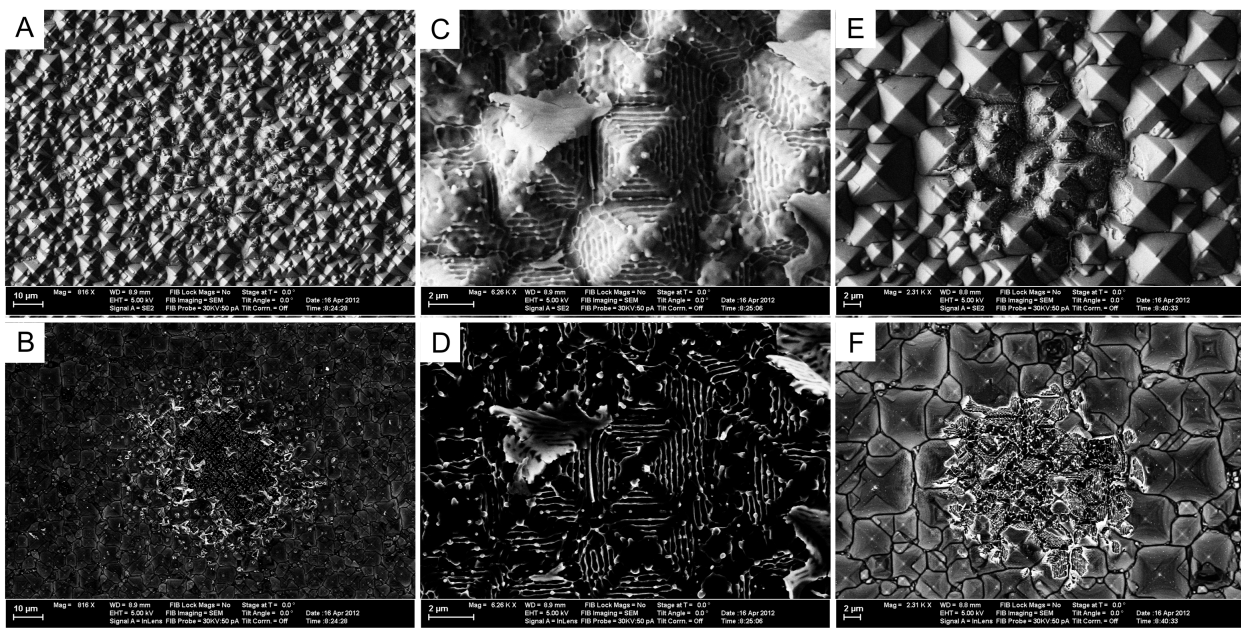


Abbildung 22: Ablation texturierter Wafer (jeweils Topografieaufnahme oben und Kontrastaufnahme unten): (A/B) Ablationspunkt mit mittlerer Leistung und Defokussierung, (C/D) Nahaufnahme aus (A/B), (E/F) Ablationspunkt mit mittlerer Leistung nahe des Laserfokus

Die Verteilung des Ablationsgrades (vollflächig bis punktuell) ist hauptsächlich von der Defokussierung abhängig. In Abbildung (E) und (F) wurde ein Parametersatz verwendet, bei dem sich die Probe sehr nahe des Laserfokus befand. Die entsprechend stark abfallenden Flanken des Gaußprofils des Laserstrahls im Fokus führen dabei zu einer definierten Grenze der ablatierten Fläche auf der texturierten Probe. Hauptsächlich an den Spitzen der Pyramiden, wo die Intensität nicht verstärkt wird und somit weniger Druck aufgebracht wird, bleibt Siliziumnitrid zurück.

Auf texturierten Proben kommt es gehäuft zur Bildung von Wellenmustern auf der Substratoberseite. Diese Strukturen werden als 'laser induced periodic surface structures' (LIPSS) bezeichnet. Ihre Entstehung wird im breiten Einverständnis auf die Interferenz der einfallenden Laserstrahlung mit sich bildenden elektromagnetischen Oberflächenwellen zurückgeführt. Die genaue Physik dahinter ist noch nicht vollständig geklärt, da es viele teils widersprüchliche Entstehungstheorien der Oberflächenwellen gibt [He20].

4.1.4 Teilablationsprozess

Ein häufiger auftretendes Ablationsartefakt ist die Teilablation von Ablationspunkten. Dabei bleiben für Fluenzen oberhalb der Ablationsgrenze größere Schichtreste im Zentrum des Ablationspunktes zurück.

Zum Abschluss der mikroskopischen Untersuchungen werden Aufnahmen vorgestellt, die das Auftauchen der Teilablation erklären könnten. In **Abbildung 23** (A) und (B) ist ein Ablationspunkt zusehen, der nicht geöffnet wurde, d.h. die Siliziumnitridschicht bedeckt die gesamte Fläche. Bild (A) zeigt deutlich eine ringförmige Wölbung auf der Oberfläche. Im Kontrastbild (B) ist dies durch den schwarzen Ring erkenntlich. Demnach ist der innerste Bereich des Punktes nach dem Laserpuls weiter mit dem Substrat verbunden. Es lässt sich nicht feststellen, ob sich dieser Bereich während der Lasereinwirkung

abgelöst und später wieder abgesenkt hat, wobei es zur Verschmelzung mit dem flüssigen Silizium kam oder ob sich der Bereich nie abgelöst hat. Wie zuvor bereits erwähnt wurde, scheint sich die Druckwelle lateral nach außen zu bewegen und so zur Ablation zuführen. Es ist also denkbar, dass die Leistung in diesem Fall nur ausreichend war, um den Rand des Punktes anzuheben, jedoch nicht das Siliziumnitrid am Rand zum Bersten zu bringen und so vollständig abzuheben.

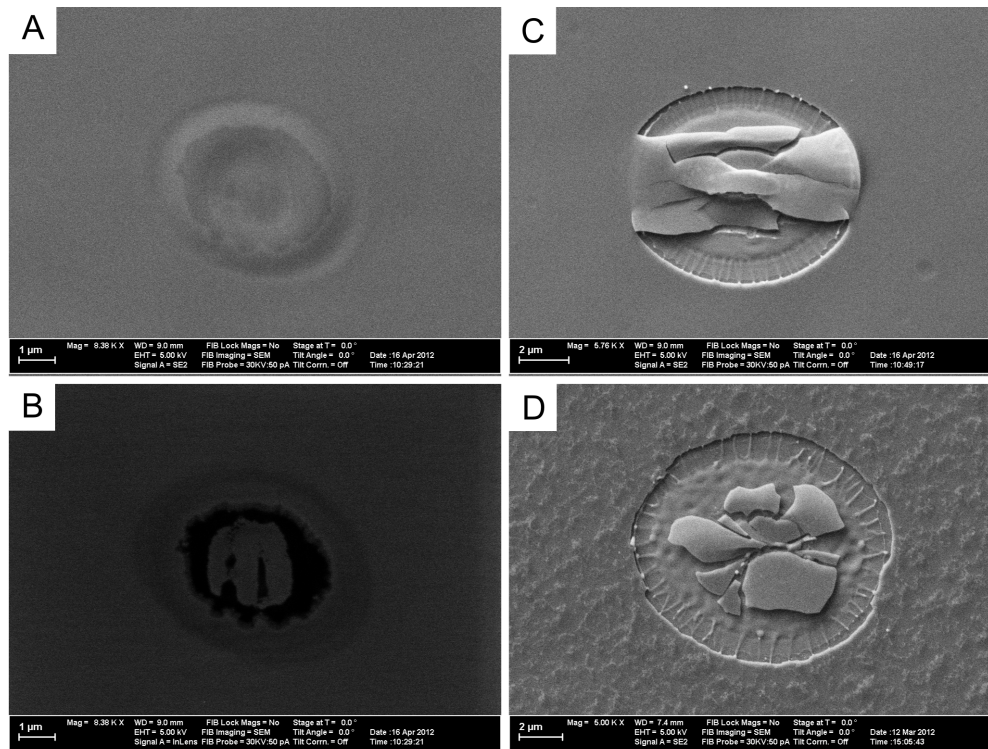


Abbildung 23: Teilablation von Ablationspunkten: (A/B) Topografie-/Kontrastaufnahmen einer ringförmig abgehobenen Ablationsblase, (C/D) Topografiebilder von Ablationspunkten mit Schichtresten in der Punktmitte

Selbst wenn es aber zum Ablösen der dielektrischen Schicht kam so muss es nach dem Aufbrechen des Randes nicht zwingend zur vollflächigen Ablation kommen. Abbildung (C) und (D) zeigen, dass im Zentrum des Ablationspunktes Reste der Deckschicht zurückbleiben können. Mit den verwendeten Messmethoden kann man nun nur Hypothesen aufstellen, warum unter manchen Umständen das Zentrum nicht ablatiert wird. Eine Erklärung ist ausgehend von (A), dass es zum Aufschmelzen des Zentrums kommt und in Folge dessen zum Verschmelzen des Siliziumnitrids, wodurch der Druck nicht mehr ausreichend ist, diesen Bereich abzuheben. Eine andere Erklärung ist ein geringerer Druck im Zentrum, sodass dort die ablatierten Reste wieder absinken [He10].

4.2 Interferenzeinfluss auf die Ablation

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Ablation von Siliziumnitridschichten. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, gibt es unterschiedliche Arten Siliziumnitrid abzuscheiden. Grundsätzlich unterscheidet man Direkt-Plasma (D) und Remote-Plasma (R) PECVD-Quellen. Die Direkt-Plasmaarten lassen sich noch nach ihrer Abscheidefrequenz einordnen. Im vorliegenden Fall wurde niederfrequent (D1) und hochfrequent (D2) abgeschiedenes SiN_x verwendet (s. **Tabelle 4**). **Tabelle 5** listet für das verwendete Substrat Si und die Siliziumnitridarten (D1, D2 und R) die optisch relevanten Größen auf. Die Werte wurden jeweils aus einer Reihe von Proben mit einer Schichtdicke von 80-180 nm ermittelt. Zunächst nicht berücksichtigt sind die Abscheidparameter wie Gasdruck, Temperatur, Gasfluss, etc. Diese wurden für die Abscheidungen aller Proben einer Abscheideart konstant gehalten.

Tabelle 4: Schichtvergleich: Angabe der Abscheidemethode, der Plasmafrequenz und der Plasmaart für die verwendeten Siliziumnitride und das Aluminiumoxid

Material	Abscheidemethode	Plasmafrequenz	Plasmaart
$\text{SiN}_{x,D1}$	PECVD	niederfrequent: 40 kHz	direkt
$\text{SiN}_{x,D2}$	PECVD	hochfrequent: 13.56 MHz	direkt
$\text{SiN}_{x,R}$	R-PECVD	-	Remote/indirekt
Al_2O_3	ALD	-	direkt

Tabelle 5: Optische Eigenschaften der Siliziumnitride: Für die drei Siliziumnitride (Ellipsometriemessung; vgl. **Tabelle 4**) und reines Silizium (* aus [As80]) sind der Absorptionskoeffizient κ und der Brechungsindex n in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgelistet

Material	Wellenlänge λ [nm]	Absorptionskoeffizient κ [-]	Brechungsindex n [-]
Si	355	3.014 *	5.61 *
Si	532	0.044 *	4.15 *
Si	1064	<0.001 *	3.59 *
$\text{SiN}_{x,D1}$	355	0.0027(4)	2.105(3)
$\text{SiN}_{x,D1}$	532	< $1 \cdot 10^{-6}$	2.008(2)
$\text{SiN}_{x,D1}$	1064	< $1 \cdot 10^{-6}$	1.962(2)
$\text{SiN}_{x,D2}$	355	0.051(2)	2.265(3)
$\text{SiN}_{x,D2}$	532	< $1 \cdot 10^{-6}$	2.105(3)
$\text{SiN}_{x,D2}$	1064	< $1 \cdot 10^{-6}$	2.033(2)
$\text{SiN}_{x,R}$	355	0.05(3)	2.25(1)
$\text{SiN}_{x,R}$	532	< $1 \cdot 10^{-6}$	2.10(2)
$\text{SiN}_{x,R}$	1064	< $1 \cdot 10^{-6}$	2.00(2)

Die Ablation ist außer von der Wellenlänge, der Laserleistung und der Flächenleistungsänderung durch das Defokussieren noch von weiteren Größen abhängig. Dazu zählt die Absorption in den einzelnen Schichten.

Im einfachsten Fall einer dielektrischen Schicht auf dem Siliziumsubstrat, ist nur dessen wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient κ von Bedeutung:

$$\kappa = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (49)$$

α : Absorptionskoeffizient
 λ : Wellenlänge

Ist der Koeffizient α , der im Lambert-Beer'schen Gesetz (s. **Kapitel 2.2.1**) auftaucht, klein genug, dann lässt sich die **Gleichung (11)** über die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion linear abschätzen:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \approx I_0(1 - \alpha \cdot d) \quad (50)$$

d : Schichtdicke

Diese Abschätzung soll für die Absorption während der Transmission der Laserstrahlung durch die dielektrische Schicht nur unter der Vernachlässigung der direkten Ablation und anderer abschwächender Effekte (Zweiphotonenabsorption, etc.) angewandt sein.

Mit diesen Annahmen würde die Ablationsgrenzfluenz mit steigender Schichtdicke nur linear ansteigen. In den **Abbildungen 24 bis 26** sind für die drei verfügbaren Wellenlängen des Lasers die durch die Variation der Defokussierung gewonnenen Ablationsgrenzen dargestellt. Dabei ist eine Oszillation der notwendigen Defokussierung bzw. der Ablationsgrenzfluenz mit der Schichtdicke erkennbar. In dünnen Schichten kommt es durch Vielfachreflexion von Teilstrahlen zu Interferenzerscheinungen. Abhängig von der Wellenlänge entsteht eine periodische Oszillation der Ablationsgrenzfunktion mit Variation der Schichtdicke. Befindet sich die eingesetzte Wellenlänge in der Größenordnung der Schichtdicke, so kommt es zur verstärkten Interferenz, d.h. für eine Wellenlänge von 355 nm ist der Interferenzeinfluss größer als für 1064 nm. Eine analoge Näherung ergibt sich über die Einbeziehung der Reflexion an der Oberfläche der dielektrischen Schicht [Di11].

Berücksichtigt man die Interferenz (s. **Gleichung (25)**) und die lineare Absorption (s. **Gleichung (50)**), so lässt sich eine Ausgleichsfunktion bestimmen:

$$I = \gamma_1 \cdot (I_{int} + I_{abs}) = \gamma_1 \cdot \left(1 + \gamma_2 \cdot \cos \left(\pi \cdot \left(1 + \frac{4 \cdot n \cdot d}{\lambda} \right) + \gamma_3 \right) - \gamma_4 \cdot \alpha d \right) \quad (51)$$

$I_{int/abs}$: Interferenz-/Absorptionsanteil
 γ_{1-4} : Koeffizienten und Phasenversatz

Für die Bestimmung des Einflusses der Interferenz auf die Ablationsgrenze wurden 200 nm dicke Siliziumnitridschichten auf FZ-Si- und Cz-Si-Wafer aufgebracht und dann mit Flusssäure auf die entsprechende Dicke zurück geätzt. Die beschichteten FZ-Si-Wafer wurden zur Schichtdickenbestimmung (Ellipsometer) verwendet, während auf die beschichteten Cz-Si-Wafer ein Laserraster für alle drei Wellenlängen gelasert wurde. Anhand des Laserrasters konnte die Ablationsgrenze in Abhängigkeit von der Defokussierhöhe bei konstanter mittlerer Leistung bestimmt werden. Als Ablationsgrenze wurde der Fluenzwert gewählt, bei dem der Ablationspunkt gerade noch geöffnet war. Die Auftragung der Messpunkte und die entsprechenden Ausgleichkurven für alle drei Wellenlängen

gen in Abhängigkeit von der Siliziumnitridschichtdicke der diversen Siliziumnitridarten sind in **Abbildung 24 bis 26** dargestellt. **Tabelle 6** listet alle relevanten Ausgleichskoeffizienten auf. In den Koeffizienten γ_1 geht die Umrechnung der Defokussierhöhe in die Intensität und die mittlere Ablationsfluenz ein. Diese ist für die einzelnen Wellenlängen für alle SiN_x -Arten im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Der Phasenversatz γ_3 zeigt eine willkürliche Varianz, die vermutlich mit dem verfügbaren, aber zu kleinen Schichtdickenbereich von maximal 75 nm bis 185 nm zu erklären ist. Dementsprechend waren die Kurven für die beiden größeren Wellenlängen im Randbereich schlechter bestimmbar. Der Phasenversatz bzw. der Versatz der Extrema der Kurven untereinander und damit zwischen den verschiedenen Siliziumnitridarten ist ein erster Hinweis auf den Unterschied von Remote-Plasma PECVD (R) und den direkten Plasmaquellen (D1 und D2) in den Ablationscharakteristiken. Signifikanten Einfluss zeigte die Absorption nur im Fall der Laserwellenlänge 355 nm.

Der Einfluss der Interferenz sollte bei der Wahl der Schichtdicke berücksichtigt werden. Je niedriger die Grenzfluenz liegt um die Schicht zu ablatieren, desto geringer ist der potentielle Schaden in dem Substrat. Rein zu Passivierzwecken eingesetzte Schichten können i.A. in ihrer Schichtdicke variiert bzw. auf eine niedrige Grenzfluenz angepasst werden, ohne ihre Passivierqualität einzuschränken. Antireflexschichten können ebenfalls über die Änderung der Abscheideparameter zur Erhaltung der optischen Eigenschaften (s. **Kapitel 4.5**) auf eine passende Schichtdicke gebracht werden. Umgekehrt kann der Interferenzeinfluss genutzt werden, um bereits optimierte Laserparameter auf neue Schichtdicken zu übertragen.

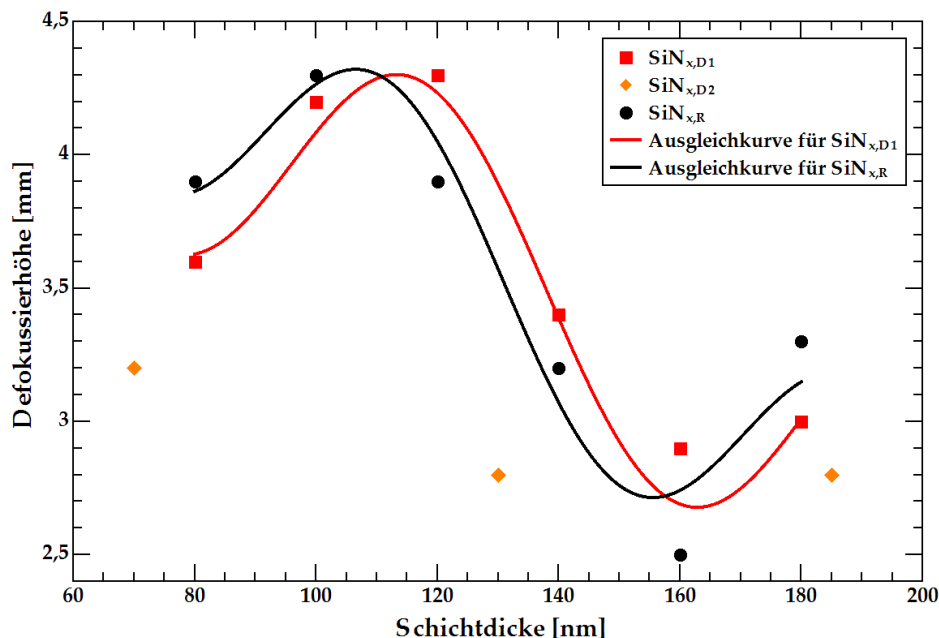


Abbildung 24: Interferenzeinfluss auf die Ablationsgrenze für 355 nm. Aufgetragen ist die Defokussierhöhe der Ablationsgrenze bei maximaler Laserleistung in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Es konnte keine Ausgleichkurve für $\text{SiN}_{x,D2}$ bestimmt werden, da die drei Messwerte dazu eine zu geringe Information lieferten

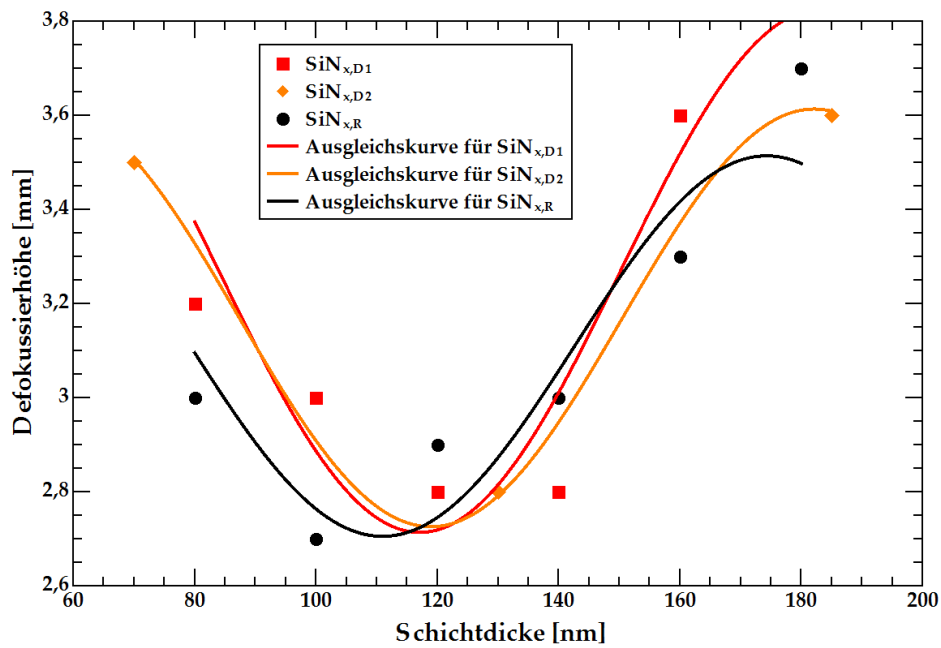


Abbildung 25: Interferenzeinfluss auf die Ablationsgrenze für 532 nm. Aufgetragen ist die Defokussierhöhe der Ablationsgrenze bei maximaler Laserleistung in Abhängigkeit von der Schichtdicke

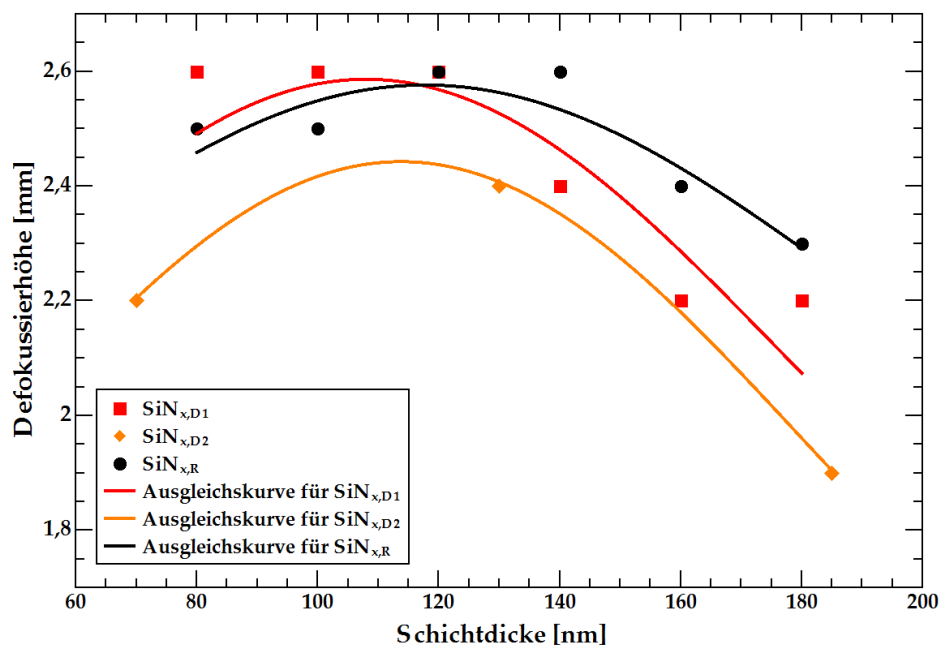


Abbildung 26: Interferenzeinfluss auf die Ablationsgrenze für 1064 nm. Aufgetragen ist die Defokussierhöhe der Ablationsgrenze bei maximaler Laserleistung in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Tabelle 6: Ausgleichskurvenparameter des Interferenzeinflusses auf die Ablationsgrenze für die Wellenlängen 355 nm, 532 nm und 1064 nm

Material	λ	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
SiN _{x,D1}	355	5.04	0.11	0.71	22.3
	532	3.27	0.17	0.73	-
	1064	2.12	0.22	0.64	-
SiN _{x,D2}	532	3.17	0.14	0.37	-
	1064	1.97	0.24	0.41	-
SiN _{x,R}	355	5.40	0.09	0.56	1.3
	532	3.11	0.13	0.78	-
	1064	2.26	0.14	0.36	-

4.3 Ablationsgrenzfluenz unterschiedlicher Siliziumnitride

Die Ablationsgrenze wird in den meisten Literaturquellen als Fluenz angegeben. Teilweise ist die maximale Fluenz nicht der bestimmende Laserparameter bzw. deren Information über das Ablationsergebnis unzureichend. Im Fall der Ablationsgrenzfluenz ist dies für alle untersuchten dielektrischen Schichten und Schichtsysteme jedoch der Fall, d.h. es konnte für unterschiedliche Paare von Laserparametern an der Ablationsgrenze (Laserleistung und Defokussierhöhe) im Rahmen der Messgenauigkeit des Laserrasters über den gesamten Parameterbereich ein eindeutiger Grenzfluenzwert bestimmt werden. Die Messgenauigkeit ergibt sich dabei aus den in Kapitel 4.1 beschriebenen Leistungs- und Defokussierhöhenritten entlang des Laserrasters.

Für die beiden bereits erwähnten Direktplasma-Siliziumnitride D1 und D2 stieg die Grenzfluenz mit steigender Wellenlänge des Lasers an (s. **Abbildung 27**). Verantwortlich dafür ist die sinkende Absorption in der Schicht und die größere Eindringtiefe der Strahlung in das Substrat bei größeren Wellenlängen. Unter Berücksichtigung der Reflexion liegen die Fluenzen im gleichen Bereich wie in [He11] und [Di11]. Die Rauigkeit der Oberfläche bzw. der Eintrittswinkel beeinflussen die Grenzfluenz zusätzlich. Um dies zu belegen, wurden glatte FZ-Wafer und NaOH-geätzte CZ-Wafer verglichen. Es zeigte sich, dass zur Ablation der gleichen Schichtdicke auf rauherem CZ-Substrat eine höhere Fluenz nötig war. Eine größere Fluenz erhöht die Wahrscheinlichkeit der Schadenseinwirkung, d.h. die Grenzfluenz und somit der Materialschaden für texturierte Wafer (z.B. Pyramiden-Textur) sollte noch höher liegen. Je nach den Materialeigenschaften der unterschiedlichen dielektrischen Schichten variiert der Verlauf der Grenzfluenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Der Einfluss der Schichtdicke ist ebenso maßgeblich (s. Kapitel 4.2 bzgl. Interferenz), wie die Kombination unterschiedlicher Dielektrika zu Schichtsystemen. Zwei Schichtsysteme aus Aluminiumoxid-Siliziumnitrid und Siliziumoxid-Siliziumnitrid sind in **Abbildung 28** mit drei reinen Siliziumnitridschichten unterschiedlicher Dicke aus der gleichen Remote-Plasmaquelle in Relation gesetzt. Abgesehen vom Einfluss des Schichtdickenunterschiedes bleibt die Tendenz der steigenden Grenzfluenz mit höherer Wellenlänge erhalten. Durch die rein indirekte Ablation aufgrund der geringen Absorption im dielektrischen Schichtsystem bei einer Wellenlänge von > 1064 nm steigt entsprechend die Grenzfluenz an.

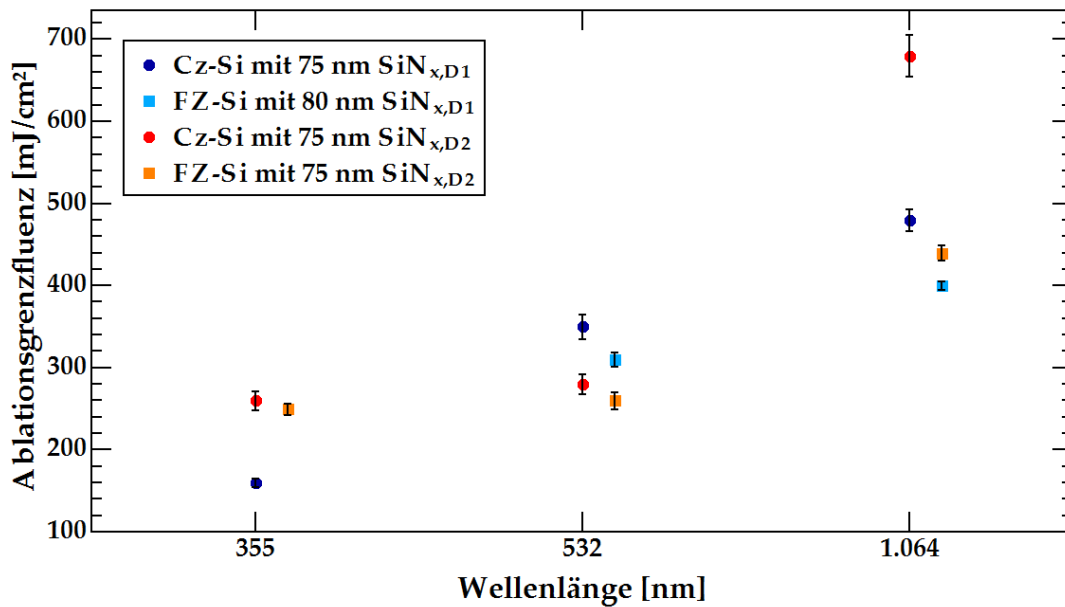


Abbildung 27: Ablationsgrenzfluenzen diverser Siliziumnitrid- und Siliziumsubstratarten in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge. Der horizontale Versatz einiger Messpunkte dient der besseren Darstellung

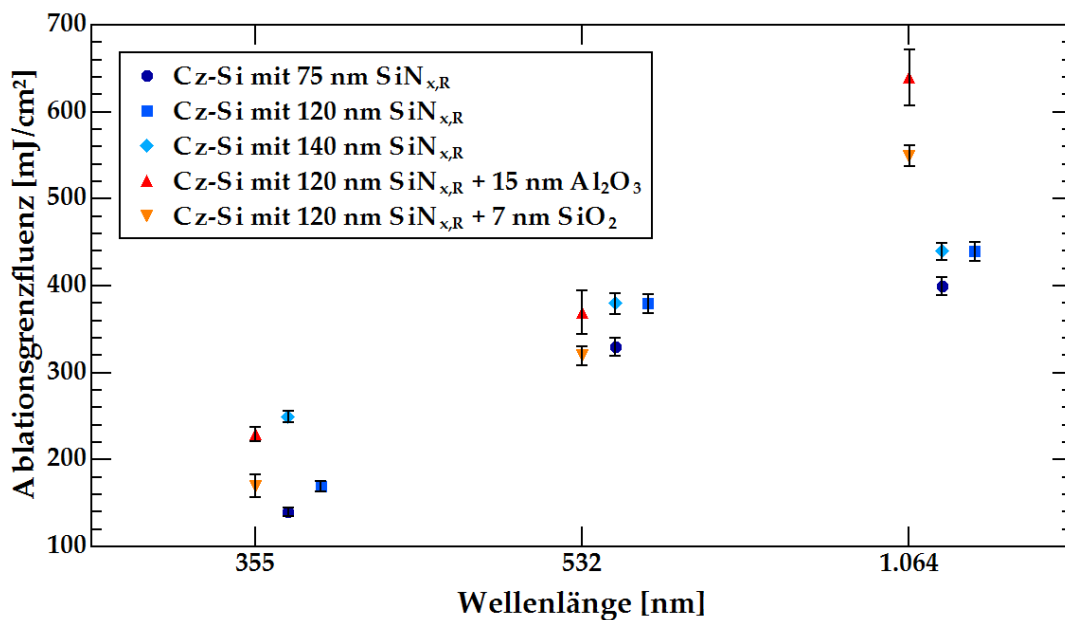


Abbildung 28: Ablationsgrenzfluenz von Schichtsystemen im Vergleich zur Einzelschicht in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge. Der horizontale Versatz einiger Messpunkte dient der besseren Darstellung

4.4 Nachweis der Ablation mittels EDX-Messung

Das Kapitel 4.1 befasste sich mit dem optischen Nachweis der Ablation. Zwar zeigte sich, dass die Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop annähernd die gleiche Aussagekraft wie Rasterelektronenmikroskopaufnahmen haben, jedoch gibt es Fälle, in denen es keine scharfen Ablationskanten gibt oder mehr als einen Farbübergang in den Schichten. Der Einsatz der Ablation im Solarzellprozess verlangt jedoch eine gesicherte vollständige Öffnung der dielektrischen Schicht.

Der Elementnachweis an den Proben wurde dazu mittels Röntgenanalyse durchgeführt. Der EDX-Detektor (s. Kapitel 3) erfasst dabei die Röntgenstrahlen, die bei der Elektronenbestrahlung der Probe entstehen und ermittelt anhand der Energieverteilung eine Elementverteilung im Generationsvolumen. Die Eindringtiefe des Volumens, aus dem die Röntgenstrahlen wieder austreten können, lässt sich nach einer Näherungsgleichung von Gauvin [Ga07] bestimmen:

$$X_G(Z, \rho, E_0, E_C) = \frac{k}{\rho} (E_0^n - E_C^n) \quad (52)$$

$$k = 43.04 + 1.5 \cdot Z + 5.4 \cdot 10^{-3} \cdot Z^2$$

$$n = 1.755 - 7.4 \cdot 10^{-3} \cdot Z + 3.0 \cdot 10^{-5} \cdot Z^2$$

Z: Ordnungszahl des Substrats

ρ : Substratdichte [g/cm³]

E_0 : Elektronenstrahlenergie [keV]

E_C : Energie der Röntgenlinie [keV]

Für die Eindringtiefe in ein Schichtsystem aus Dielektrikumschicht und Siliziumsubstrat (Z=14) ergibt sich näherungsweise $X_G = 330$ nm. Dabei wurde vereinfacht eine Siliziumdichte von 2.34 g/cm³, die verwendete Elektronenstrahlenergie von 5 keV und die K_α -Linie von Silizium bei $E_C = 1.74$ keV angenommen. Da Silizium das schwerste aller detektierten Elemente der Probe war, ist dies die maximale Eindringtiefe.

Betrachtet man den Fall einer Siliziumnitridschicht auf Siliziumwafern, so sollte für eine vollständige Ablation kein Stickstoff N oberhalb der Nachweisschwelle von einem Massenatomprozent im Ablationsbereich nachweisbar sein. Die **Abbildung 29** stellt zwei charakteristische Beispiele dar. Zunächst wurden zwei mittels Laser ablatierte Punkte mit unterschiedlichem Farbverlauf im Lichtmikroskop ermittelt (nicht abgebildet).

Die weiterführende Begutachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigte, dass Punkt (B) noch Reste einer Deckschicht und eine rauhe Bruchkante aufwies. Punkt (A) dagegen hatte eine ebene Kreisfläche und einen glatten Rand. Trotz der auf flüssiges Silizium deutenden Tropfen am Rand konnte man rein optisch keine Aussage über den Grad der Ablation machen. Auch der Materialkontrast im Kontrastbild (nicht abgebildet) war nicht ausreichend, da es sich auch um eine Nitrid-Silizium-Schmelze oder dünneres Siliziumnitrid hätte handeln können.

Beginnend mit dem Ablationspunkt (B) wurde zur Kontrolle eine EDX-Standardmessung durchgeführt, die aus einer Referenzmessung im nicht gelaserten Umgebungsbereich (Spektrum 4) und den Messungen in den unterschiedlichen Bereichen des Ablationspunktes bestand. Letztere können ebene Flächen (Spektrum 1 und 2), Schichtreste (Spektrum 3), Aufschmelzungen, 'Korona'-Bereiche o.Ä. umfassen.

Die Ergebnisse der EDX-Messung sind in der Tabelle im unteren Teil der **Abbildung 29**

aufgelistet. Der Punkt (B) war mit Ausnahme der Schichtreste ablatiert, da nur das Spektrum (3) mit denen der Kontrolle (4) übereinstimmte bzw. Stickstoff aufwies.

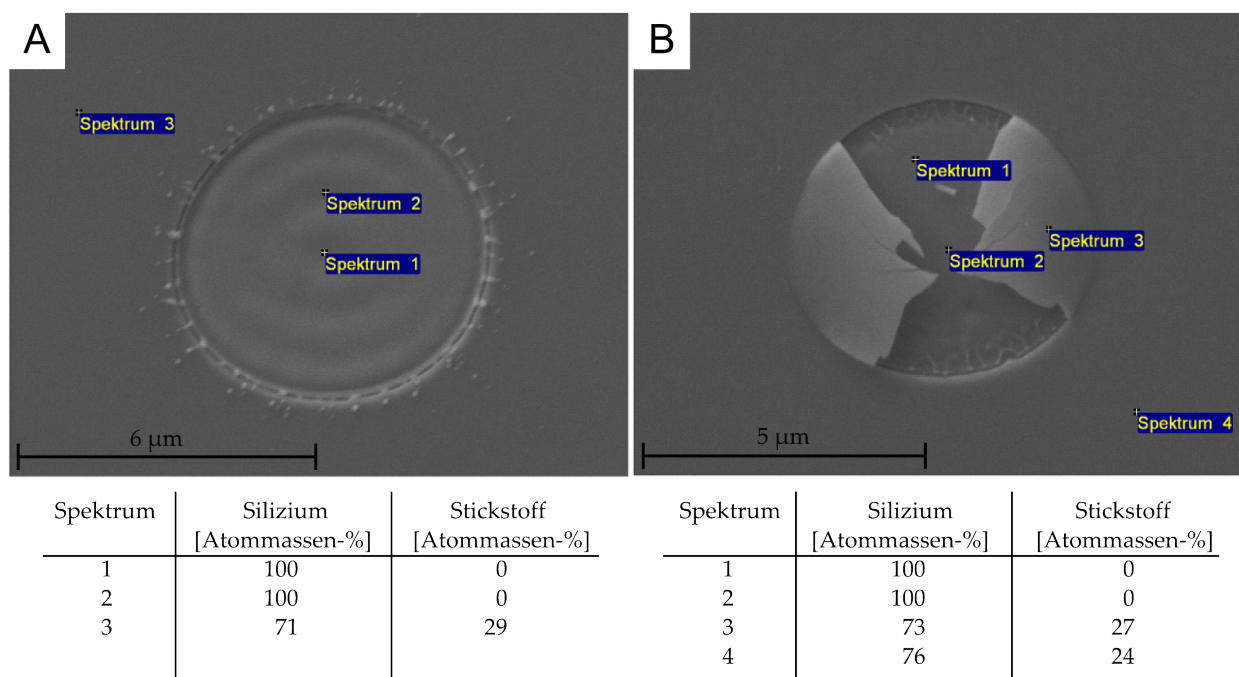


Abbildung 29: Prinzip der EDX-Messung anhand einer Siliziumnitridschichtprobe: (A) Ablationspunkt mit drei Spektrenmesspunkten, als Beispiel für den Nachweis der vollständigen Schichtöffnung, (B) Teilablatierter Punkt mit 4 Spektrenmesspunkten; Ergebnisse der EDX-Spektren in entsprechender unter dem Bild befindlicher Tabelle

Ganz analog konnte für Punkt (A) die Aussage getroffen werden, dass die Kreisfläche vollständig ablatiert ist und es sich um eine glatte Bruchkante handelte, die teilweise durch die Siliziumschmelze überdeckt war. Der Rückschluss von punktuellen Messungen auf ganze Flächen ist durch das Kontrastbild bzw. durch das Farbbild des Lichtmikroskops gerechtfertigt. Darauf aufbauend konnten anhand der EDX-Messung von charakteristischen Ablationspunkten auch Ablationspunkte mit anderen Laserparametern in ihrem Grad der Ablation bestimmt werden, insoweit sie den gleichen Kontrast- bzw. Farbverlauf zeigten.

Der Einfluss des dielektrischen Materials auf die Ablation geht über den reinen Unterschied von geschlossenen und offenen Ablationspunkten hinaus. Am Beispiel der im vorherigen Kapitel erwähnten Siliziumnitridarten wurde dies ersichtlich. Für dieses Experiment wurden unbehandelte FZ-Si-Wafer mit Siliziumnitrid einseitig beschichtet. Anschließend wurden die Wafer einigen im Weiteren erläuterten Tests unterzogen, bevor sie jeweils mit einem Laserraster versehen wurden. Damit ließ sich der Grad der Ablation in Abhängigkeit von den Laserparametern bestimmen. **Abbildung 30** zeigt ausgewählte Ablationspunkte mit variierenden Laserparametern bei einer Wellenlänge von 532 nm. Die zugehörigen Parameter und EDX-Ergebnisse sind **Tabelle 7** zu entnehmen. Ausgewählt wurden Ablationspunkte, die mit gleicher Leistung, aber jeweils zwei Defokussierhöhen entsprechend nahe und fern des Laserfokus ablatiert wurden. Das Siliziumnitrid $\text{SiN}_{x,D1}$ konnte immer vollständig über den gesamten Parameterbereich (A)

und (B) vollständig ablatiert werden, d.h. es konnten keine farblichen Übergänge und kein Stickstoff im Ablationspunkt nachgewiesen werden. Das dazu gegenteilige Ergebnis weist $\text{SiN}_{x,R}$ auf. Auf der Ablationsfläche bleibt eine dunkle Schicht zurück, die noch messbare Stickstoffrückstände beinhaltet (C). Optisch sind zudem kleine Mikrorisse zu erkennen, die von der Mitte nach Außen verlaufen. Mit steigender Defokussierhöhe bildet sich ein breiterer heller Ring aus (nicht die 'Korona'), der sowohl farblich als auch durch EDX-Messungen bestätigt keine Schicht mehr aufwies (D). Im gesamten Parameterbereich blieb immer die dunkle, stickstoffhaltige Schicht im Mittelpunkt der Ablationspunkte erhalten. Dabei stieg der Stickstoffanteil dieser Schicht mit sinkender Laserleistung oder steigender Defokussierhöhe bis zum Referenzgehalt der intakten Schicht an. Ätztests zeigten, dass es sich nicht um amorphes Siliziumnitrid handelt. Die Ätzdauer, die nötig ist um diese Schicht zu lösen, liegt weitaus höher als jene für amorphe Schichten. Naheliegender ist die Annahme einer verdichteten Schmelze aus Silizium und Siliziumnitrid. Ein ähnliches Bild zeigte sich für $\text{SiN}_{x,D2}$ mit einer Schichtdicke im Bereich von 500 nm. Für vergleichsweise große Schichtdicken bzw. lange Abscheidedauren blieb ebenfalls bei der Ablation im Zentrum des Ablationspunktes eine stickstoffhaltige Schicht zurück (E). Im Gegensatz zum $\text{SiN}_{x,R}$ gab es für $\text{SiN}_{x,D2}$ (500 nm) jedoch einen Grenzwert der Fluenz unterhalb derer es zur vollständigen Ablation kommt (F). Auffallend in beiden Abbildungen (E) und (F) sind die grauen Bereiche, am Rand des Ablationspunktes und am Rand des im Zentrum verbliebenen Schichtrestes. Diese Bereiche weisen keinen Stickstoff auf, zeugen jedoch von einer Substratveränderung. [He20] geht dabei von amorphen Bereichen aus, die durch thermische Effekte die Kristallorientierung verloren haben oder nicht epitaktisch rekristallisiert sind.

Ebenso führt eine Reduktion der Schichtdicke des $\text{SiN}_{x,D2}$ auf 75 nm (s. (G) und (H)) wieder zur vollständigen Ablation oberhalb der Ablationsgrenze. Im Gegensatz zum $\text{SiN}_{x,R}$ liegt hierbei eine Abhängigkeit der Ablationsergebnisse von der Schichtdicke vor.

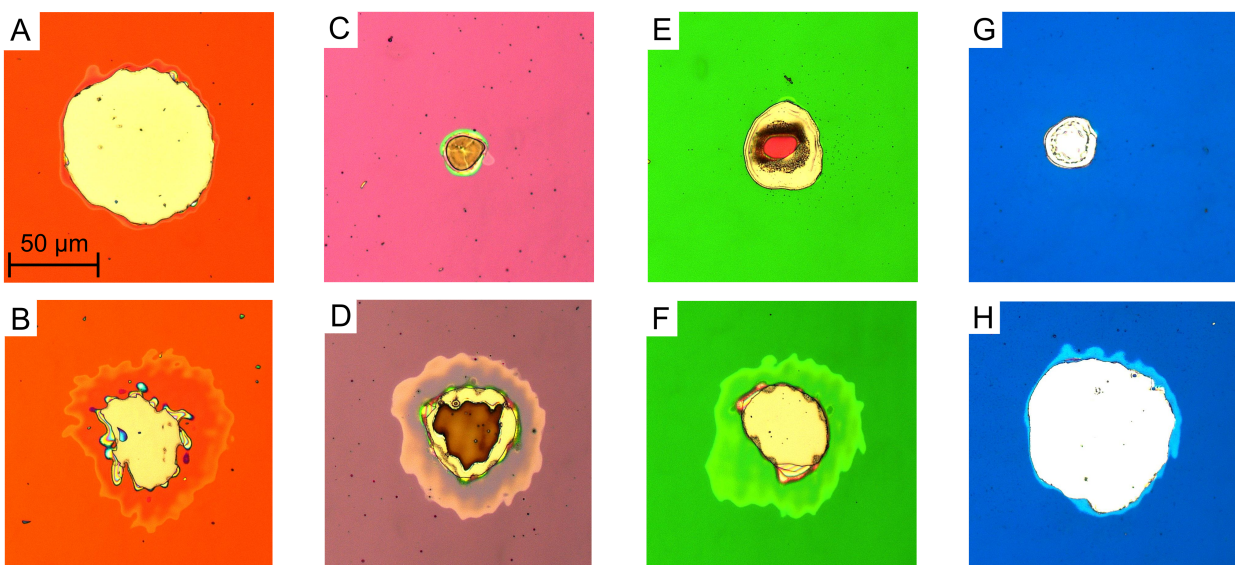


Abbildung 30: Lichtmikroskopaufnahmen unterschiedlicher Siliziumnitridarten und Schichtdicken. Spaltenweise von links nach rechts (gleicher Maßstab): D1, R, D2 (500 nm), D2 (75 nm); Parameter s. **Tabelle 7**

Tabelle 7: Laserparameter und EDX-Ergebnisse für unterschiedliche Siliziumnitridarten und -dicken

Abb. 30	Laserleistung [W]	Defokussierhöhe [mm]	Ablationszustand	EDX-Messung [Massen-%]
A ($\text{SiN}_{x,D1}$)	6.52	1.7	offen	100 (Si)
B ($\text{SiN}_{x,D1}$)	6.52	3.5	offen	100 (Si)
C ($\text{SiN}_{x,R}$)	6.52	0.1	Mikrorisse	20 (N)
D ($\text{SiN}_{x,R}$)	6.52	2.3	offener Ring	25 (N)
E ($\text{SiN}_{x,D2}$ (500 nm))	6.52	0.8	offener Ring	23 (N)
F ($\text{SiN}_{x,D2}$ (500 nm))	6.52	2.6	offen	100 (Si)
G ($\text{SiN}_{x,D2}$ (75 nm))	6.52	0.0	offen	100 (Si)
H ($\text{SiN}_{x,D2}$ (75 nm))	6.52	1.3	offen	100 (Si)

4.5 Einfluss der Dielektrikeigenschaften auf den Ablationsprozess

Im Kapitel 4.4 wurde ersichtlich, dass es signifikante Unterschiede in der Ablatierbarkeit der einzelnen Siliziumnitridarten gibt. Ursächlich sind die Eigenschaften der Dielektrika, welche wiederum von den Abscheidparametern abhängen. Dazu gehören u.a. die Temperatur, der Druck und der Gasfluss während der Abscheidung, die sich zudem in die einzelnen Methoden (direkt/remote PECVD) untergliedern. Der Parameterbereich ist demnach vergleichsweise breit und der Aufwand entsprechend groß, um die Abhängigkeiten einzeln zu bestimmen. Es kommt hinzu, dass sich die Parameter gegenseitig bedingen. Eine Alternative stellt die hier vorgeschlagene Hypothese dar, dass sich die Ablationseigenschaften grob nach einer mechanischen Größe richten, die einfach messbar ist. Dabei handelt es sich um die Spannung (engl. 'stress') in der dielektrischen Schicht (hier: Siliziumnitrid), welche zu einer Biegung (engl. 'bow') des Substratwafers führt.

4.5.1 Mechanische Spannung als Einflussmerkmal der Ablationscharakteristik

Die mechanische Spannung im Material ist je nach Voraussetzung entweder eine Zug- (engl. 'tensile') oder Druckspannung (engl. 'compressive'). Demnach biegt sich der beschichtete Wafer entsprechend in Richtung der dielektrischen Schichtoberfläche oder von ihr weg. Ebenso werden die Werte der Spannung (i.A. in MPa) positiv bzw. negativ angegeben.

Die Siliziumnitridschichten sind für direkte Elastizitätsmessungen zu dünn, da sie wie dafür benötigt freitragend nur schwer herzustellen sind. Die Messung der mechanischen Spannung durch die Vermessung der Krümmung eines beschichteten Siliziumwafers ist dagegen unkompliziert und stellt die gleiche Ausgangssituation dar, wie sie für die Ablation auftritt. Die mechanische Spannung ist, wie die Ablationseigenschaften auch, vom Substrat abhängig auf das die Siliziumnitridschicht aufgebracht wurde. Die Abhängigkeit bezieht sich auf die Dicke d_S , das Elastizitätsmodul ϵ_S und die Poissonzahl ν_S des Substrats, sowie auf die Schichtdicke d_L und die Biegungshöhe k .

Die sogenannte 'Stoney'-Gleichung zur Berechnung der Spannung aus diesen Größen anhand einer parabolischen Ausgleichsfunktion [Ru75] lautet wie folgt:

$$\sigma = \frac{\epsilon_S}{1 - \nu_S} \cdot \frac{d_S^2}{d_L} \cdot \frac{k}{3r^2} \quad (53)$$

$\epsilon_S = 169$ GPa: Elastizitätsmodul des Siliziumsubstrats in $\langle 110 \rangle$

$\nu_S = 0.28$: Poissonzahl des Siliziumsubstrats in $\langle 110 \rangle$

d_S : Substratdicke

d_L : Schichtdicke

k : Biegungshöhe im Abstand r vom Mittelpunkt

Die angegebenen Werte für das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl [Ho10] beziehen sich auf die $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel zur Oberfläche in welche die relevante Spannungskomponente zeigt. Eine schematische Darstellung der relevanten Größen zur Bestimmung der mechanischen Spannung ist in **Abbildung 31** anhand der Druckspannung gezeigt.

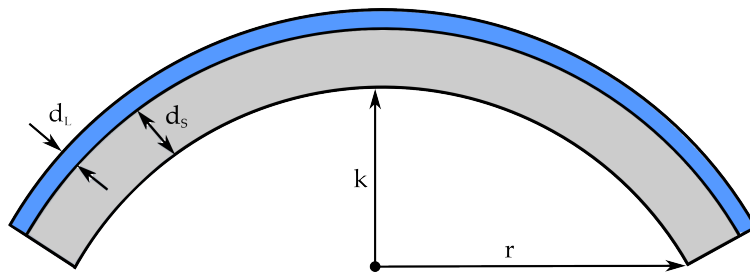


Abbildung 31: Schema der Waferbiegung durch Druckspannung in der dielektrischen Schicht (blau) nach [Ru75]: Substratdicke d_S , Schichtdicke d_L und Biegungshöhe k im Abstand r vom Mittelpunkt

Die Gruppe von unterschiedlich beschichteten Wafern, die im vorherigen Kapitel zum Ablationsnachweis verwendet wurden, wurden ebenfalls zur Messung der Biegung und der daraus bestimmten mechanischen Spannungswerten verwendet. Die Spannungsmessung erfolgte aus Gründen der Messgenauigkeit und des etwaigen Einflusses der Laserablation zeitlich vor der Ablation. Ebenfalls vorher wurde die Schichtdicke mittels Ellipsometrie bestimmt. Die Korrekturmessung der Wafer nach dem Abätzen des Siliziumnitrids erfolgte nach der Ablation. Im Rahmen der Messgenauigkeit waren die Wafer vor der Beschichtung und nach der Entfernung des Siliziumnitrids plan, d.h. ohne eine gerichtete interne mechanische Spannung, die in einer Biegung des Wafers resultierte. Die Waferbiegung wurde mittels der manuellen Fokussuche der im Laser montierten Kamera ermittelt, d.h. für feste Punkte entlang des Biegungsprofils wurde die Kamera auf die Waferoberfläche fokussiert und die entsprechende relative Höhe bestimmt. Der beschichtete Wafer wurde durch das Verfahren des xy-Tisches (ohne Vakuum) entlang der Achsen durch den Mittelpunkt des Wafers vermessen. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden Teilabschnitte des Profils unter einem Höhenprofilometer nachgemessen. Die Ergebnisse deckten sich mit den Ergebnissen der Kameramessung.

Die Biegung der beschichteten Wafer, ist in **Abbildung 32** dargestellt. Die zugehörigen mechanischen Spannungswerte, die Schichtdicke und die Spannungsart sind in **Tabelle 8** aufgelistet.

Das Siliziumnitrid $\text{SiN}_{x,D1}$ aus der Direktplasma-Quelle zeigt für eine Schichtdicke von knapp 180 nm eine Druckspannung auf. Dagegen übt das Remote-Plasma-Siliziumnitrid $\text{SiN}_{x,R}$ eine Zugspannung auf den Wafer aus. Es ist aber grundsätzlich möglich die Spannung der Schicht beliebig über die Abscheideparameter einzustellen. Im Falle des $\text{SiN}_{x,D2}$ beispielweise verändert sich vermutlich die Plasmazusammensetzung für längere Abscheidedauern bzw. größere Schichtdicken, sodass sich mit größerer Schichtdicke (500 nm) in diesem Fall eine Zugspannung entwickelte, die bei 75 nm Schichtdicke nicht vorhanden oder messbar war.

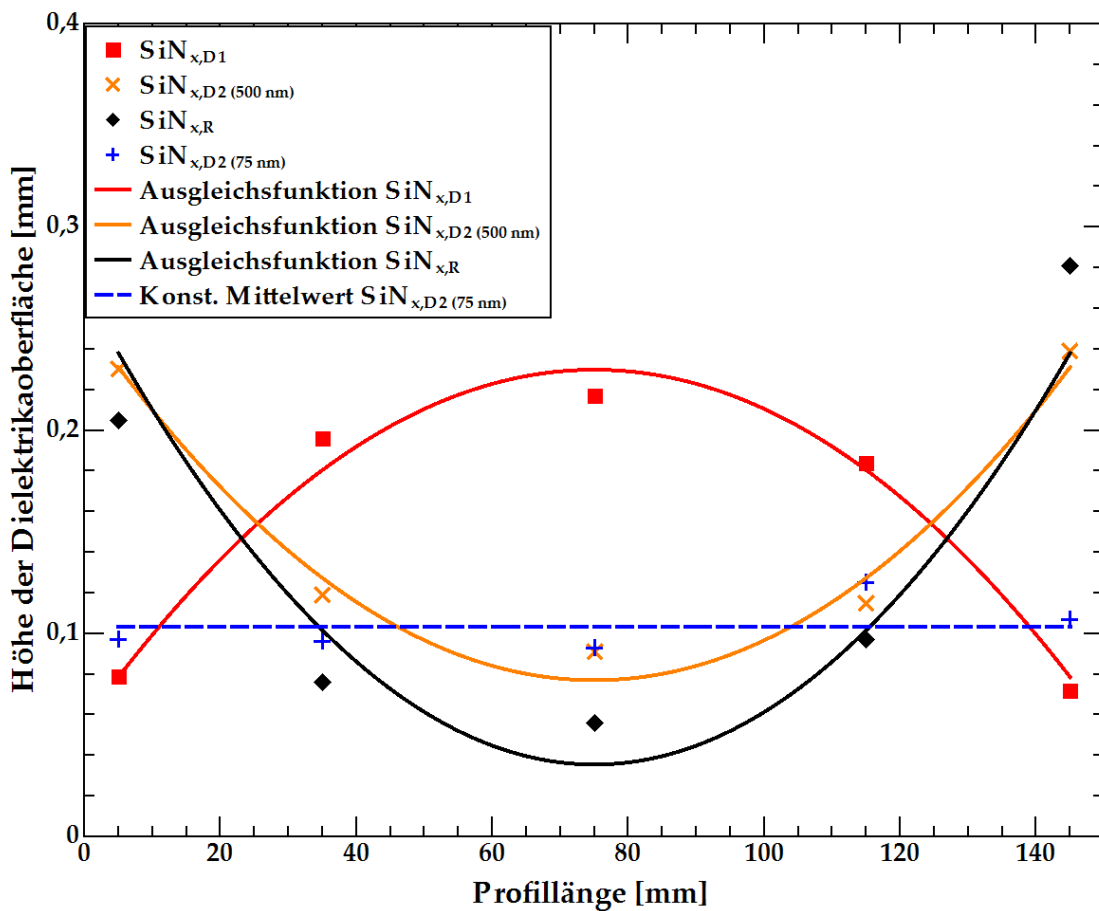


Abbildung 32: Biegung der mit unterschiedlichen Siliziumnitridarten beschichteten Wafer: Messdaten und Ausgleichsfunktion (s. Gleichung (53)). Konstanter Mittelwert (gestrichelt) für den Wafer ohne eindeutige Biegung

Tabelle 8: Spannungswerte und -arten für drei Siliziumnitridarten samt Schichtdickenangabe

Mat.	Schichtdicke d_{SiN_x} [nm]	Spannung σ [MPa]	Spannungsart
$\text{SiN}_{x,D1}$	174	-900	Druck (compressive)
$\text{SiN}_{x,D2}$ (500 nm)	506	300	Zug (tensile)
$\text{SiN}_{x,R}$	525	400	Zug (tensile)
$\text{SiN}_{x,D2}$ (75 nm)	75	0	keine

Einführend wurde die mechanische Spannung als Maß für die Ablationscharakteristik einer Siliziumnitridschicht bezeichnet. Dies lässt sich insoweit rechtfertigen, als dass die Messungen der Spannungsarten sich mit den Ergebnissen der optischen und EDX-Messungen aus dem Kapitel 4.4 decken. Siliziumnitride, die eine Zugspannung aufweisen, sind zumindest in einem Teil des Laserparameterbereiches nicht vollständig ablatierbar. Es bleibt im Zentrum des Ablationspunktes eine Restschicht zurück, die noch Stickstoff beinhaltet. Im Fall unter Druck- oder keiner Spannung stehender Siliziumnitride tritt dies im gesamten Parameterbereich nicht auf. Die Elastizität der dielektrischen Schicht spielt demnach eine Rolle, ob und in welchem Ausmaß die Schicht ablatiert werden kann.

Ein Erklärungsansatz dieses Einflusses bietet der Ablationsprozess selbst. Da es während der Wechselwirkung des Laserpulses und des Festkörpers zur Anregung von Elektronen kommt, bildet sich lokal eine Druckspannung in der Schicht aus [Si99] [Ko01]. Der physikalische Prozess ist abhängig von den Laserparametern. Meist ist entweder die thermische Degradation, die Photodegradation, der Gas- oder Plasmadruck für die Spannungsgeneration verantwortlich [Zw93]. Es ist nun anzunehmen, dass sich diese durch den Laser generierte mechanische Spannung und die natürlich im Material vorhandene mechanische Spannung überlagern. Dadurch kommt es entweder zur Kompensation im Falle der vorherigen Zugspannung oder zur Verstärkung im Falle einer Druckspannung. Siliziumnitrid, das unter Druckspannung steht platzt folglich vollständig vom Substrat ab, sollte es ablatiert werden.

4.5.2 FTIR- und EDX-Messung der Siliziumnitride

Abgesehen vom Substrat, das hier im Weiteren als monokristallines Silizium gewählt wurde, hängt die Spannungsart und der Spannungsgrad von den Abscheideparametern der dielektrischen Schicht ab. Wie bereits erwähnt zählen dazu der Druck, die Temperatur und die Gasflüsse. Diese Größen sind dabei voneinander abhängig. Wird beispielsweise der Gasfluss erhöht, so ändern sich Temperatur und Druck, sollten diese nicht nachreguliert werden. Auch zeitlich verändern sich diese Parameter unter Umständen, sodass sich die Spannung mit der Schichtdicke ändert.

Für die Optimierung der Antireflexschicht (ARC) der Solarzellvorderseite kommt es auf die Anpassung des Brechungsindex an das Schichtsystem und eine gute Passivierung der Oberfläche an. Dabei gibt es einen vergleichsweise großen Parameterbereich bei der PECVD-Abscheidung, um beide Voraussetzungen zu erfüllen. Deshalb bietet sich eine weitere Optimierung des ARC für die vollständige und möglichst schadensfreie Ablation an. Die dazu nötige Parameteranpassung hin zu einer möglichst spannungsfreien oder tendenziell unter Druckspannung stehenden Siliziumnitridschicht wurde in Hinblick auf andere Halbleiterstrukturen (MOSFETs, etc.) bereits entwickelt [Lu89]. Dabei wurden grundsätzliche Beziehungen zwischen den Abscheideparametern und der atomaren Schichtzusammensetzung gefunden, die auf die resultierende mechanische Spannung der abzuschneidenden Schicht rückschließen lassen.

Nach der Messung der mechanischen Spannung der beschichteten Wafer wurden die unterschiedlichen Siliziumnitridschichten weiter untersucht. Es wurden mittels der Fourier-Transform-Infrared-Spectroscopy (FTIR) und dem EDX-Detektor im REM jeweils das Stickstoff-Silizium-Verhältnis und der Wasserstoffanteil in der dielektrischen Schicht bestimmt. Die Messergebnisse sollen Auskunft über die Spannung und deren Abhängigkeit von den Abscheideparametern liefern:

1. FTIR-Messung der Siliziumnitridarten

Für die FTIR Messungen (vgl. Appendix C auf S. 85) an den in **Tabelle 4** aufgelisteten SiN_x -Arten wurden polierte FZ-Si-Wafer mit einer Substratdicke von $500\ \mu\text{m}$ verwendet, die mit einer Siliziumnitriddicke von ca. $75\ \text{nm}$ beschichtet wurden.

Die zugehörigen Spektren in Abhängigkeit von der Wellenzahl sind in **Abbildung 33** aufgetragen. Die Peaks der relevanten Bindungen (Si-N, Si-H und N-H) aus Silizium Si, Stickstoff N und Wasserstoff H sind jeweils markiert. Die Korrektur der Rohdatenspektren bestand aus der Subtraktion des Hintergrundspektrums, der Grundlinienanpassung und der Skalierung der Zählrate in Abhängigkeit der gemessenen Schichtdicke. Da nur relative Aussagen unter den Siliziumnitridarten möglich waren, wurde als Referenzpunkt für die Ergebnisse das Siliziumnitrid D1 gewählt.

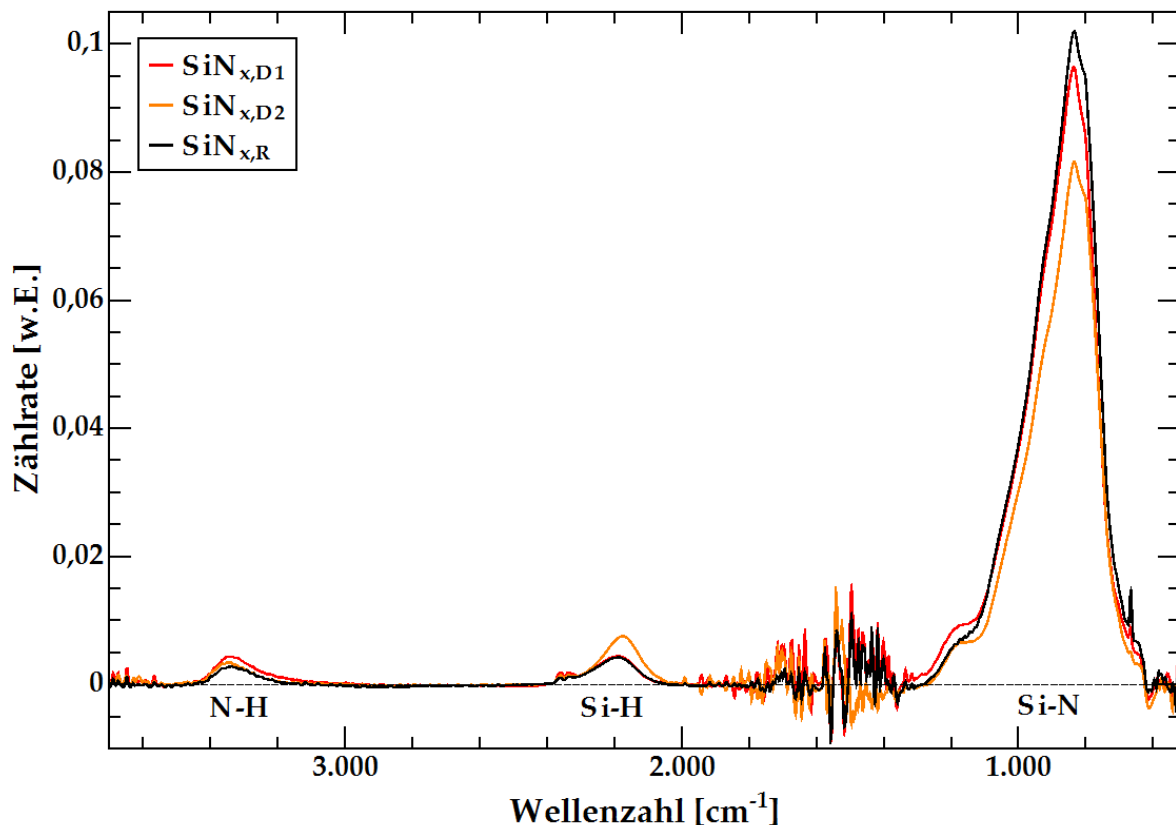


Abbildung 33: FTIR Spektren unterschiedlicher Siliziumnitride. Angegeben sind die relevanten Peaks für die Bindungen Si-N, Si-H und N-H

Aus den Spektren ließen sich die Peakpositionen der drei Bindungen und die zugehörige Fläche unter der Kurve als Integral bestimmen (s. **Tabelle 9**). Die Peakpositionen decken sich mit den Referenzwerten. Die Verschiebung der einzelnen Bindungspeaks untereinander kann ebenfalls auf den Einfluss unterschiedlicher Abscheideparameter zurück geführt werden.

Tabelle 9: Peak-Wellenzahlen und Integrale Peakflächen der mittels FTIR bestimmten Bindungen in Siliziumnitriden (vgl. **Tabelle 4**): Referenz * aus [No02] und Referenz + aus [Lu88]

Bindung	Si-N	Si-H	N-H
Referenz * Peak [cm^{-1}]	835	2150	3345
Referenz + Peak [cm^{-1}]	835	2150	3335
$\text{SiN}_{x,D1}$ Peak [cm^{-1}]	837	2189	3350
$\text{SiN}_{x,D2}$ Peak [cm^{-1}]	835	2177	3350
$\text{SiN}_{x,R}$ Peak [cm^{-1}]	835	2189	3339
$\text{SiN}_{x,D1}$ Integral [w.E.]	22.72	0.76	0.67
$\text{SiN}_{x,D2}$ Integral [w.E.]	19.95	1.13	0.50
$\text{SiN}_{x,R}$ Integral [w.E.]	23.53	0.70	0.46

Durch die Verrechnung der relativen Bindungsdichten aus den Integralen der FTIR-Messung lassen sich sowohl das N/Si-Verhältnis, als auch der Wasserstoffanteil bestimmen [Wa86] [La78] [Ch09]. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 36** auf Seite 61 dargestellt.

2. EDX-Messung der Siliziumnitridarten

Aus den Massenprozent-Daten der EDX-Messung für die messbaren Elemente lässt sich ebenfalls das Verhältnis von Silizium zu Stickstoff in den Siliziumnitridarten bestimmen. Zunächst muss dazu der Siliziumgehalt des Dielektrikums bestimmt werden. Die Silizium-Massenprozentmessung des EDX bezieht aber auch das Substrat ein, da sich das Generationsvolumen i.A. bis dorthin erstreckt. Dessen Eindringtiefe beträgt nach der Näherungsgleichung maximal 330 nm (s. Kapitel 4.4 bzw. [Ga07]). Die einfachste Modellierung des Generationsvolumens ist die einer Kugel mit variablem Radius, die teilweise in das Material eingetaucht ist (Querschnitt s. **Abbildung 34**).

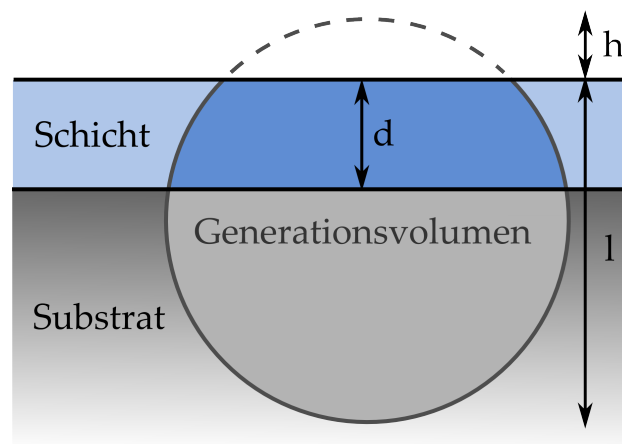


Abbildung 34: Querschnitt des als Kugel angenommenen Generationsvolumens der EDX-Messung. Ein-gezeichnet sind die Parameter Eindringtiefe l , Höhe h und Schichtdicke d der Ausgleichsfunktion (s. **Gleichung (56)**)

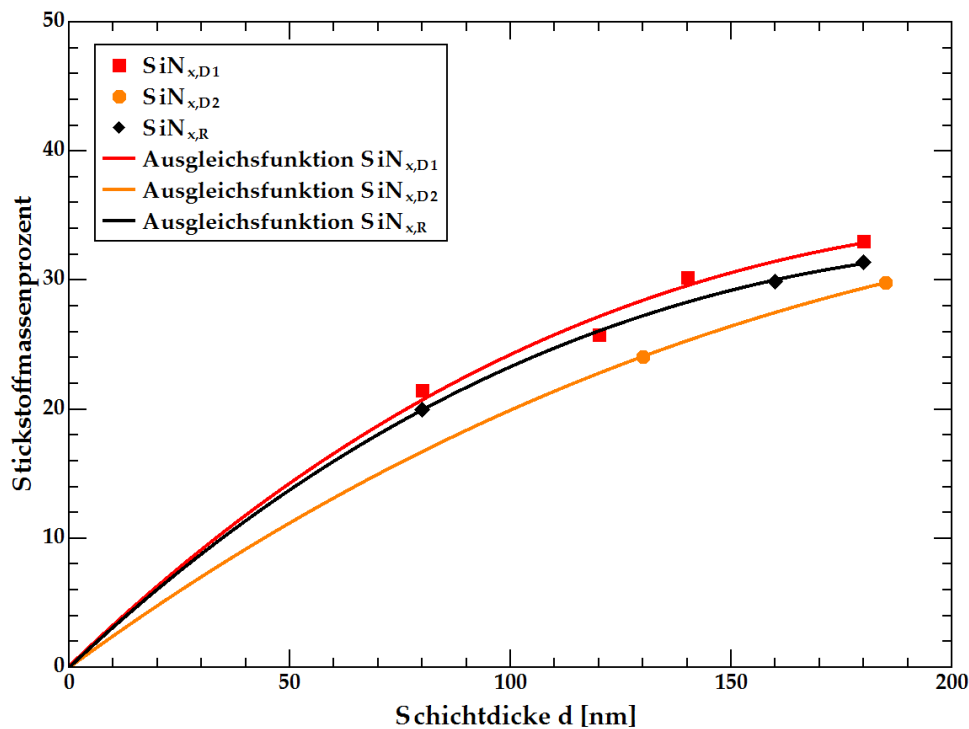


Abbildung 35: Messdaten und Ausgleichsfunktion (s. **Gleichung (56)**) des mittels EDX-Messung bestimmten Stickstoffanteils in Abhängigkeit von der Schichtdicke für drei Siliziumnitridarten

Tabelle 10: Ergebnisse für das N/Si-Verhältnis in der dielektrischen Schicht und die Eindringtiefe des Generationsvolumens durch Anpassung der Ausgleichsfunktion an den Stickstoffgehalt der EDX-Messung dreier Siliziumnitridarten unterschiedlicher Dicke

Material	N/Si-Verhältnis normiert [-]	Eindringtiefe Gen.vol. [nm]
SiN _{x,D1}	1.00	250
SiN _{x,D2}	1.03	330
SiN _{x,R}	0.91	240

Für die folgenden Berechnungen wurden alle nicht messbaren Elemente (z.B. Wasserstoff) vernachlässigt, da diese keinen quantitativen Einfluss auf das N/Si-Verhältnis haben. Ausgehend vom Massenerhaltungsgesetz der Elemente im Schichtsystem

$$100\% = Si_S + Si_L + N_L \quad (54)$$

Si_S : Siliziumanteil im Substrat [%]

Si_L : Siliziumanteil in der Schicht [%]

N_L : Stickstoffanteil in der Schicht [%]

lässt sich der absolute Massenprozentanteil durch eine Gewichtung der entsprechenden Teilvolumina der Modellierungskugel berechnen.

Umgestellt nach dem Stickstoffanteil ergibt sich:

$$N_L = 100\% - \left(\frac{V_l - V_d}{V_l} \right) \cdot 100\% - \left(\frac{V_d}{V_l} \right) \cdot Si_L \quad (55)$$

$$= 100\% + \frac{(l-d)^2 \cdot \left(\frac{l}{2} + \frac{3}{2} \cdot h - d \right)}{4 \cdot \left(\frac{l+h}{2} \right)^2 - h^2 \cdot \left(3 \cdot \left(\frac{l+h}{2} \right) - h \right)} \cdot (Si_L - 100\%) - Si_L \quad (56)$$

Details zu den Variablen s. **Abbildung 34**

Passt man diese Ausgleichsfunktion an die Messwerte für den Stickstoff in Abhängigkeit von der Schichtdicke an (s. **Abbildung 35**), so ergibt sich ein Schätzwert für die Eindringtiefe des Generationsvolumens von 240-330 nm (s. **Tabelle 10**). Dies ist in Übereinstimmung mit dem Wert der **Näherungsgleichung (52)** aus Kapitel 4.4. Die normierten, relativen N/Si-Verhältnisse aus dieser Tabelle sind ebenfalls in **Abbildung 36** aufgetragen. Der Wasserstoffgehalt kann mit dieser Messmethode nicht bestimmt werden, da die entsprechende Röntgenlinie im Rauschen des Zentralpeaks des EDX-Spektrums liegt.

3. Diskussion der Unterschiede der Dielektrika

Es gibt grundsätzliche Abhängigkeiten zwischen der mechanischen Spannung, den Abscheideparametern der Schicht und der entsprechenden Elementzusammensetzung. So sinkt beispielsweise die mechanische Spannung mit steigendem Fluss an stickstoffhaltigem Prozessgas ab, wobei der Silizium- und Wasserstoffanteil in der Schicht sinken [Sa09] [Wa86]. Den gleichen Effekt erzeugt man durch die Erhöhung des Abscheidedruckes in der Prozesskammer. Je nach Ausgangsparametersatz lässt sich die mechanische Spannung durch die Variation der Parameter einstellen. Die molekulare Ursache ist die Änderung des Festkörpergitters von stöchiometrischem Si_3N_4 zum amorphen Silizium mit steigendem Siliziumanteil. Je nach Anteil der Bindungsarten bzw. des N/Si-Verhältnisses ergibt sich durch die Kräfte im Gitter die entsprechende mechanische Spannung von Druck- bis Zugspannung [Ha98]. Die Veränderung der Kristallstruktur bzw. der Spannung hat jedoch auch Einfluss auf andere Größen wie beispielsweise den Brechungsindex [Ma20].

Die N/Si-Verhältnisse der einzelnen Siliziumnitridarten (D1, D2 und R) in **Abbildung 36** variieren bzgl. der Messmethode (EDX oder FTIR) nur geringfügig. Der Unterschied liegt vielmehr zwischen dem Direkt-Plasma- und dem Remote-Plasma-PECVD Siliziumnitrid, da der Siliziumanteil bei letzterem durch die höhere Si-H Bindungsdichte größer ist. Gleichzeitig bedingen sich die Bindungsdichten gegenseitig. So sinkt die Si-H Konzentration zu Gunsten der steigenden Si-N und N-H Bindungen [Ch07].

Der Wasserstoffanteil verhält sich analog zum N/Si-Verhältnis, sodass in Fall des Direkt-Plasma-PECVD Siliziumnitrid mehr Wasserstoff als Si-H und N-H Bindung auftaucht. Entsprechend geringer ist die Konzentration an Si-N Bindungen. Die Ursache für den erhöhten Wasserstoffanteil beim Direkt-Plasma-PECVD SiN_x liegt in dem direkten Kontakt der Schicht mit allen Reaktanten des Plasmas, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Reaktionspfade der Si-H und N-H Bindungen steigen [Lu88]. Sowohl für die Passivierung der Oberfläche [Ch07], als auch für die Aus-

bildung einer ablatierbaren, unter Druckspannung stehenden Schicht ist ein hoher Wasserstoffanteil in Form von Si-H Bindungen von Vorteil.

Remote-Plasma-Quellen sind kontrollierbar niedriger im Wasserstoffanteil, sodass der mechanische Stress i.A. als Zugspannung auftaucht. Ein weiterer Faktor des Auftretens der Zugspannung in dieser Siliziumnitridart ist die fehlende Beschleunigung der Plasmaionen auf die Probe hin, wie es bei Direkt-Plasma-Reaktoren der Fall ist. Durch den Ionenbeschuss bilden sich Schichten geringerer Dichte, die unter Druckspannung stehen. Stehen diese geladenen Reaktanten durch die räumliche Trennung des Plasmas von der Probe nicht zur Verfügung (Remote-Plasma-Reaktor), so bildet sich entsprechend eine Zugspannung in der Schicht aus [No02].

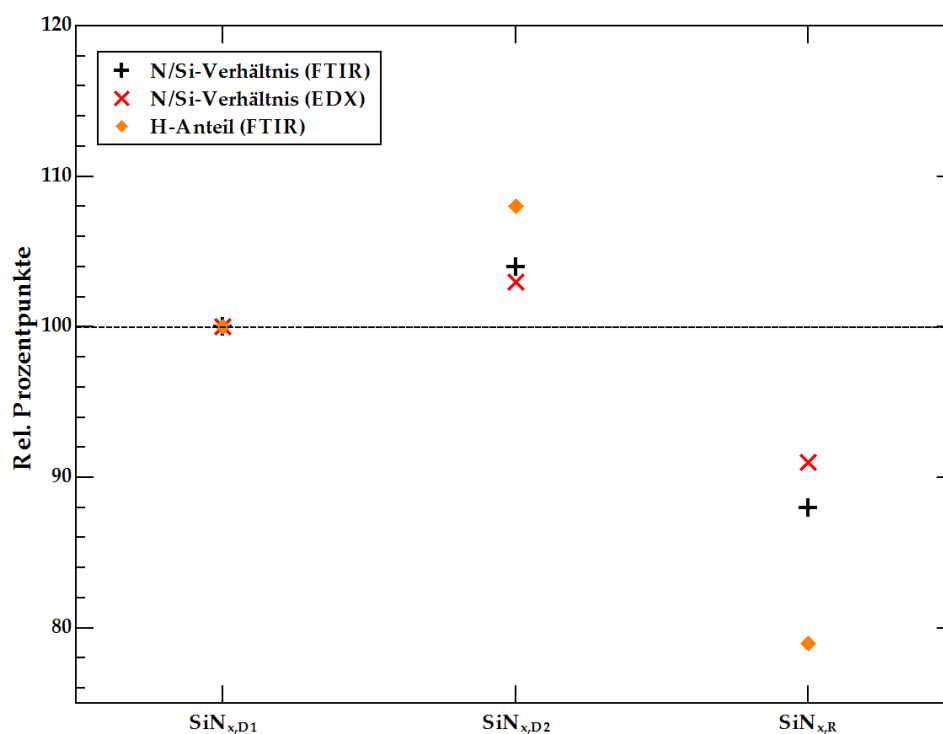


Abbildung 36: N/Si-Verhältnis und H-Anteil in der Siliziumnitridschicht bestimmt anhand der FTIR- und EDX-Daten für drei Siliziumnitridarten. Die Messwerte sind in relativen Prozentpunkten zu $\text{SiN}_{x,D1}$ aufgetragen

4.6 Untersuchung der Lebensdauer der Ladungsträger im Substrat nach der Ablation dielektrischer Schichten

In den vorherigen Kapiteln wurden die Laserparameter anhand der optischen Oberflächenveränderung (Rauigkeit, Ablationsgrad) und der EDX-Messung eingeschränkt. Das Augenmerk lag dabei auf der vollständigen Öffnung des Ablationspunktes, d.h. der Festsetzung der Ablationsgrenze. Der nächste Schritt zur Einschränkung der Laserparameter ist die Messung der Lebensdauer (LD) der Ladungsträger nach der Ablation. Eine für die Photovoltaik relevante schadensfreie Ablation wird dann erreicht, wenn sich der LD-Wert der ablatierten und der unbehandelten Bereiche im Rahmen der Messgenauigkeit nicht

unterscheiden. Je nach Anwendungsbereich und folgendem Prozessschritt im Solarzellprozess kann der Bereich des akzeptablen Schaden erweitert werden. Wird z.B. nur die Rückseite der Zelle für die spätere Kontaktierung mit Aluminium geöffnet, ist es tragbar, bis zu einer Tiefe von ca. 6 μm einen Laserschaden zu erzeugen, da diese Substrattiefe beim Kontaktieren wieder aufgeschmolzen wird. Anders verhält es sich auf der Vorderseite deren Kontaktierprozesse, für die die Ablation von Belang ist, das Substrat nicht aufschmelzen dürfen. Der Grund dafür ist der vorderseitige Emitter, der nur einige Hundert Nanometer tief eingetrieben ist. Er darf deshalb weder ablatiert noch aufgeschmolzen werden. Natürlich sollte die Laserablation auch keinen Schaden im Emitterbereich verursachen. Ein Teil der möglichen Auswirkungen der Laserstrahlung auf das Emitterprofil sind in Kapitel 4.7 beschrieben.

4.6.1 Lebensdauer nach Ablation von Al_2O_3 - SiN_x -Schichtsystem

Für die Untersuchung der Ablation eines Schichtsystems wurde eine typische Beschichtung zur Passivierung einer PERC-Solarzelle (Passivated emitter and rear cell) gewählt. Diese bestand aus einer 15 nm dicken Aluminiumoxid Al_2O_3 Schicht auf dem Siliziumsubstrat, welche durch eine 120 nm dicke Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_{x,R}$ überbeschichtet wurde. Für die Auswahl des Parameterbereichs wurde je Wellenlänge bei fester Laserleistung eine Defokussierhöhe gewählt, die einen Ablationspunktdurchmesser von ca. 20 μm für alle Parametergruppen (P1-P3; s. **Tabelle 11**) erlaubt. Die Fluenzwerte sind in drei Stufen gestaffelt, sodass durch Variation der Defokussierung direkt unter und direkt über der Ablationsgrenze, sowie im Laserfokus ablatiert wurde. Die Laserparameter unterhalb der Grenzfluenz und im Laserfokus sind zur Kontrolle vorgesehen. So lässt sich überprüfen, ob es unterhalb der Ablationsschwelle schon und im Fokus überhaupt zum Laserschaden kommt. Desweiteren wurde der Einfluss der gelaserten Struktur auf die LD untersucht. Da es bei den LD-Messmethoden grundsätzlich zur Mittelung über einen im Vergleich zum Ablationspunktdurchmesser größeren Bereich kommt, wurde der Unterschied zwischen einem Punktraster, einem Linienraster und der vollflächigen Ablation untersucht. Die Variation der gelaserten Struktur sollte zudem Aufschluss über den Laserschaden durch den Überlapp der Ablationspunkte von ca. 13% geben, wie er bei dem Linienraster und der vollflächigen Ablation verwendet wurde. Das Punkt- und Linienraster bedeckten nur 10% der gelaserten $1 \times 1 \text{ cm}^2$ -Flächen. Als Messmethoden standen die MWPCD, die QSSPC und die PL zur Verfügung, wobei die 2D-Messungen der PL durch eine Referenzmessung der QSSPC skaliert wurden. Die dazu nötige Probe wurde nicht ablatiert. Grundsätzlich kann es durch inhomogene LD-Bereiche auf dem großen Ursprungswafer, aus dem die $5 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Wafer herausgelasert wurden, zu LD-Niveauunterschieden zwischen den einzelnen Wafern kommen.

Tabelle 11: Laserparameter für LD-Messung nach Ablation eines 135 nm dicken Al_2O_3 - SiN_x -Schichtsystems: Angegeben ist, ob sich der Fluenzwert über oder unter der Ablationsgrenzfluenz befindet. Parameter, die mit Fokus bezeichnet sind, waren nicht defokussiert und oberhalb der Grenzfluenz

Laserparameter	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
Wellenlänge	1064	1064	1064	532	532	532	355	355	355
Fluenz [mJ/cm^2]	840	1230	7320	440	1480	6700	210	710	24550
Fluenzgrenze	unter	über	Fokus	unter	über	Fokus	unter	über	Fokus

In **Abbildung 37** ist der Vergleich zwischen MWPCD- (links) und QSSPC kalibrierter PL-Messung (rechts) dargestellt. Der grundsätzliche LD-Niveauunterschied zwischen den Messmethoden begründet sich auf den unterschiedlichen MCD-Werten, bei der die LD bestimmt wird. Während für die PL bzw. die QSSPC eine feste MCD von $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gewählt wurde, variiert diese bei der MWPCD-Methode kontinuierlich mit der Signalstärke bzw. dem Messort auf der Probe. Der Vorteil der PL-Messung ist eine höhere Auflösung und ein festes MCD-Niveau. Auf dem zu oberst abgebildeten $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Wafer wurde jeweils für alle neun Parametergruppen (P1-P3; 355 nm, 532 nm und 1064 nm) das Punktraster ablatiert. Nach unten folgt das Linienraster und die vollflächigen Quadrate. Nach der Laserbehandlung wurden alle relevanten Quadrate optisch auf ihre vollständige Ablation überprüft.

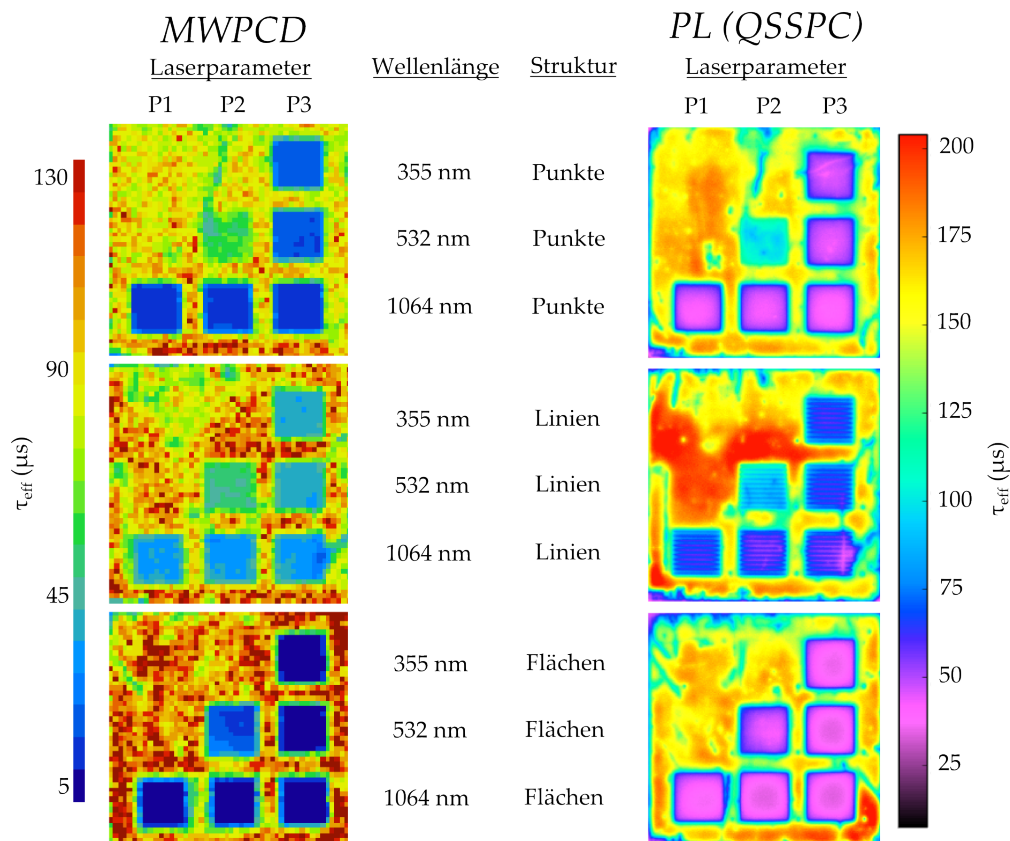


Abbildung 37: Lebensdauerermessung mittels MWPCD- (links) und PL-Methode (rechts) an RS-passivierten Cz-Si-Wafern. Dargestellt sind 2D-Ansichten der effektiven LD τ_{eff} in Abhängigkeit von der Laserstruktur, der Laserwellenlänge und den Laserparametern. Alle abgebildeten Wafer wurden vor der Passivierung und LD-Messung um ca. $2 \mu\text{m}$ zurückgeätzt

Der Lebensdauerwert einer Probe hat keine Aussage über topografische Schäden. Bei allen verwendeten Parametern war anhand der mikroskopischen Aufnahmen (Lichtmikroskop und REM) kein Schaden erkennbar und der Materialabtrag abgesehen vom Fokusparameter unterhalb der Detektionsgrenze von 50 nm. Es war demnach davon auszugehen, dass der Oberflächenschaden rein rekombinatorischer Natur ist. Die abgebildeten Wafer wurden vor der Passivierung und LD-Messung dennoch um ca. $2 \mu\text{m}$ zurückgeätzt. Dies war aufgrund einer noch vor Beginn der Laserablation vorhandenen Oberflä-

chenschädigung des Herstellungsprozesses der Wafer notwendig. Der Ätzschritt hatte keine Auswirkung auf den Vergleich der Laserparameter.

Grundsätzlich verursacht die größte Wellenlänge 1064 nm immer, d.h. selbst bei Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle, einen signifikanten Schaden. Dabei sinkt die LD in der PL-Messung von ca. 150 μs (unbehandelte Bereiche und Referenzwafer) auf ca. 30 μs . Der eingebrachte Schaden ist ebenso unabhängig von der gelaserten Struktur. Optimierbarer war das Ergebnis von 532 nm, da es auf jeden Fall Fluenzwerte unterhalb der Ablationsgrenze gab, bei der kein Schaden nachweisbar war. Wurde die Fluenz erhöht bis es zur vollständigen Ablation kam, so wurde ein den LD-Wert auf ca. 100 μs senkender Schaden sichtbar. Der Einfluss der Laserstruktur ist an dieser Stelle gut zu erkennen. Während das Punkt- und das Linienmuster geringen Schaden aufweisen, kam es bei der vollflächigen Laserablation vermutlich durch den großflächigen Überlapp der Laserpulse zum Absinken der LD auf ein Minimum. Dies geschah auch im Falle des hohen Fluenzwertes im Laserfokus unabhängig von der gelaserten Struktur. Die Grenze der zu hohen Laserfluenz für messbaren Schaden liegt bei 532 nm nahe der Ablationsgrenze. Für eine Laserwellenlänge von 355 nm liegt diese viel höher.

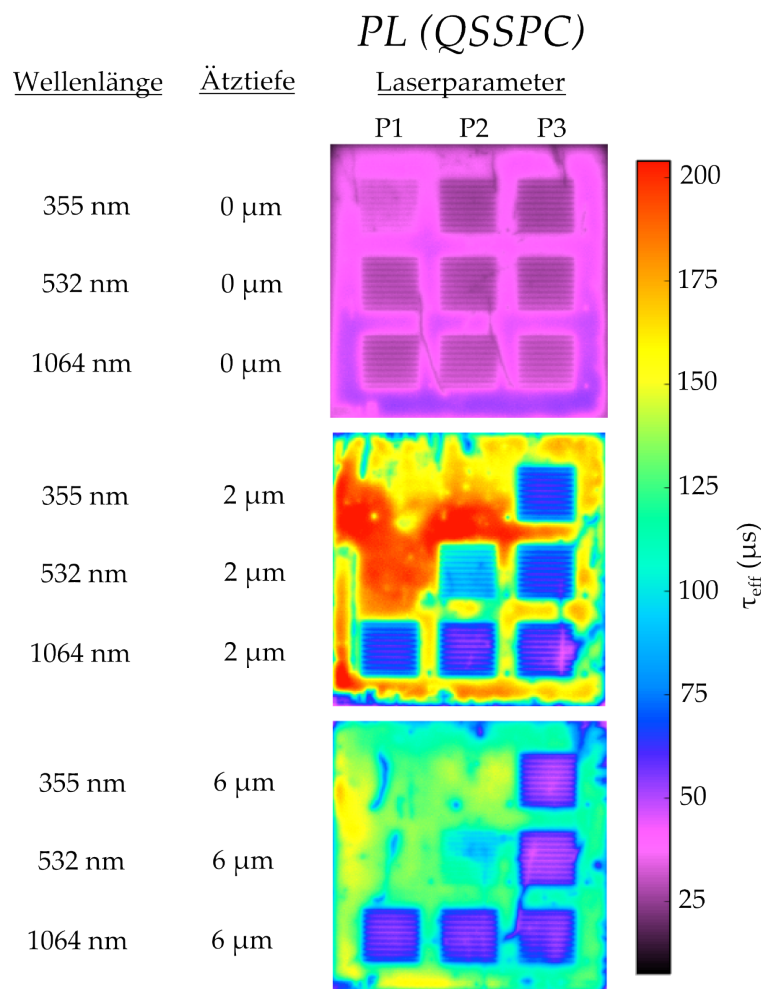


Abbildung 38: Lebensdauerermessung der RS-passivierten Cz-Si-Wafer in gestaffelten Ätzschritten. Dargestellt sind 2D-Ansichten der effektiven LD τ_{eff} in Abhängigkeit von der Ätztiefe, der Laserwellenlänge und den Laserparametern

Es ist unabhängig von der Laserstruktur bei dieser Wellenlänge möglich, aus einem vergleichsweise breiten Fluenzbereich einen Parameter mit beliebigem Ablationspunktdurchmesser zu wählen und keinen messbaren Schaden zu erzeugen. Dieser Bereich liegt dabei oberhalb der Ablationsfluenzgrenze, d.h. es ist eine vollständige Öffnung der Schicht gewährleistet. Wie erwähnt ist es für die Öffnung einer RS-Schicht weniger von Belang wieviel Schaden erzeugt worden ist, sondern wie tief er sich von der Oberfläche aus gesehen in das Material erstreckt. Dazu wurde ein bzgl. der LD homogener Wafer in mehrere kleinere Wafer zerteilt und nach der Ablation der oben genannten Laserparameter (s. **Tabelle 11**) gar nicht ($0 \mu\text{m}$), um $2 \mu\text{m}$ oder $6 \mu\text{m}$ in einer CP-Lösung zurückgeätzt. In **Abbildung 38** sind die Wafer der einzelnen Ätztiefen und dem für Solarzellprozesse relevantem Linienraster abgebildet. Da die ungeätzte Oberfläche eine ursprüngliche Oberflächenschädigung hatte, lag dessen LD-Niveau im Vergleich tiefer. Es zeigt sich dabei, dass alle Wellenlängen einen oberflächlichen Schaden produzieren. Der Schaden für 355 nm knapp unterhalb der Ablationsgrenze ist aber schon sehr gering. Anzumerken ist, dass die Grenzfluenz hierbei abhängig von der Schichtdicke und dem Schichtsystem ist und damit vergleichsweise hoch. Vergleicht man nun die Schadenswirkung in den verschiedenen Tiefen, erkennt man, dass die Wellenlänge 1064 nm selbst nach $6 \mu\text{m}$ unverändert eine hohen LD-Verlust generiert. Der Einfluss von 532 nm oberhalb der Grenzfluenz nimmt bis $6 \mu\text{m}$ vollständig ab. Prozesse, die einen entsprechend tiefen Rückkontakt im Anschluss an die Ablation bilden, erweitern dementsprechend den Parameterbereich der Ablation. Die Wellenlänge 355 nm weist die geringste Eindringtiefe auf und der Schaden ist in einem breiten Parameterbereich vermutlich schon nach einigen hundert Nanometern kaum noch nachweisbar.

4.6.2 Lebensdauer nach Ablation von Siliziumnitrid SiN_x

Die Ablation der dielektrischen Schicht auf der Vorderseite sollte einen sehr geringen Schaden verursachen, der nur oberflächlich auftreten darf. Der Grund ist das Fehlen des Aufschmelzen des Substrats bei der späteren Kontaktierung der Zellvorderseite, wie es bei der Rückseite der Fall ist. Zudem muss der negative Einfluss auf den Emitter minimiert werden, da sonst Rekombinationszentren nahe der Raumladungszone geschaffen werden. Die Wafer wurden nach der erstmaligen Beschichtung mit 75 nm Siliziumnitrid aus der Direkt-Plasma-Quelle D1 mit den in **Tabelle 12** aufgelisteten Laserparametern ablatiert. Da sich auf den Wafern ein n-typ Emitter (POCl_3 -Diffusion) befand, der eine LD-Messung des Bulkmaterials verhinderte, musste dieser durch eine CP-Ätze entfernt werden. Der Tiefeneinfluss der Laserparameter wurde ebenfalls durch gestaffelte Ätzschritte von mindestens $0.5 \mu\text{m}$ (Emittertiefe), $1 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ untersucht. Der Schadenseinfluss im Emitter kann prinzipiell durch eine Emittersättigungsstrommessung erfolgen. In diesem Fall wurde zunächst nur der Einfluss auf die darunter liegende Basis bestimmt.

Tabelle 12: Laserparameter für LD-Messung nach Ablation von 75 nm dickem SiN_x : Angegeben ist, ob sich der Fluenzwert über oder unter der Ablationsgrenzfluenz befindet. Parameter, die mit Fokus bezeichnet sind, waren nicht defokussiert und oberhalb der Grenzfluenz

Laserparameter	P4	P5	P6	P4	P5	P6	P4	P5	P6
Wellenlänge	1064	1064	1064	532	532	532	355	355	355
Fluenz [mJ/cm^2]	300	550	4830	310	570	3720	200	310	14040
Fluenzgrenze	unter	über	Fokus	unter	über	Fokus	unter	über	Fokus

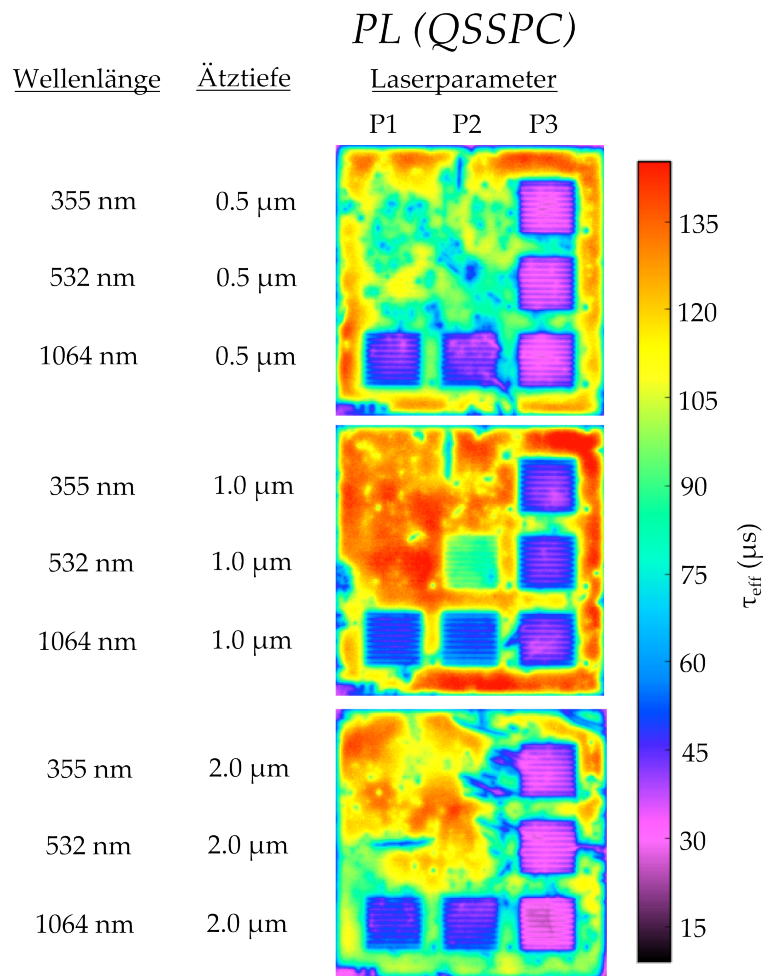


Abbildung 39: Lebensdauerermessung der VS-passivierten Cz-Si-Wafer in gestaffelten Ätzsritten. Dargestellt sind 2D-Ansichten der effektiven LD τ_{eff} in Abhängigkeit von der Ätztiefe, der Laserwellenlänge und den Laserparametern

Abbildung 39 stellt die Ergebnisse für die drei Ätztiefen und das relevante Linienraster dar. Bei der Ablation der Vorderseitenschicht zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie zuvor bei der Rückseite. Grundsätzlich dringt der Schaden für die niedrigeren Wellenlängen mit einer Ausnahme nicht weiter als die Emittertiefe von 500 nm ein. Im Fokus und für die Parameter von 1064 nm bleibt der Schaden aber weiterhin bis unter 2 μm unterhalb der Oberfläche erhalten. Der Unterschied in der Schadenstiefe im Vergleich zur RS beruht zunächst auf den geringeren Grenzfluenzen, die für die Öffnung der nur 75 nm dünnen Siliziumnitridschicht nötig sind. Der zweite Effekt, der den Schaden im hochdotierten Bereich des Emitters (ca. 0-500 nm unter der Oberfläche) hält, ist vermutlich die höhere Dotierung in diesem Bereich. Während der Lasereinwirkung des Pulses wird diese um fünf Größenordnungen höher dotierte Oberflächenschicht des Substrats angeregt und absorbiert den Großteil der Pulsenergie. Von der Tiefe bzw. dem Profil abhängige Messungen des Emittersättigungsstromes von gestaffelt zurückgeätzten Proben sollten zu einer besseren Auflösung der Eindringtiefe des Lasers bzw. des Schadens im Emitter führen. Mit den LD-Messungen ab einer Ätztiefe von ca. 500 nm kann nur die Schadensfreiheit des Basismaterials nachgewiesen werden.

4.7 Einfluss der Laserablation auf das Emitterprofil

Die Ablation von dielektrischen Schichten auf Substraten, die einen diffundierten Emitter besitzen, verursacht u.U. eine Änderung der Profilform des Emitters. Unabhängig davon ob eine Schicht ablatiert wird oder nur das dotierte Substrat mit dem Laser bestrahlt wird, kommt es bei der Laser-Materie-Wechselwirkung zur Ionisation der Oberflächenschicht. Das sich bildende Elektronenplasma lässt nicht nur ionisierte Substratome und Defekte zurück, sondern vermutlich auch elektrisch aktivierte Dotieratome. Der genaue Vorgang, der zur Aktivierung der Dotieratome führt, ist noch nicht erforscht. Annahmen gehen von der Aktivierung von interstitiellen Dotieratomen durch Neuordnung des Kristallgitters nach der Rekristallisierung der Laserschmelze aus [Pe12]. Es gibt ähnliche Experimente, bei denen aus dotierten Schichten Emitter durch eine Laserbestrahlung eingetrieben wurden, die sogenannte Laserdotierung. Dieser Vorgang der Diffusion läuft primär thermisch ab, da das Substrat i.A. zuvor keine passende und aktivierbare Grunddotierung aufweist. Zudem wird die Dotierschicht nicht zwingend ablatiert. Durch die Kombination der unterschiedlichen Verfahrensweisen lässt sich ein Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten entwickeln, dass z.B. für die Prozessierung von Zellen mit selektivem Emitter eingesetzt werden kann.

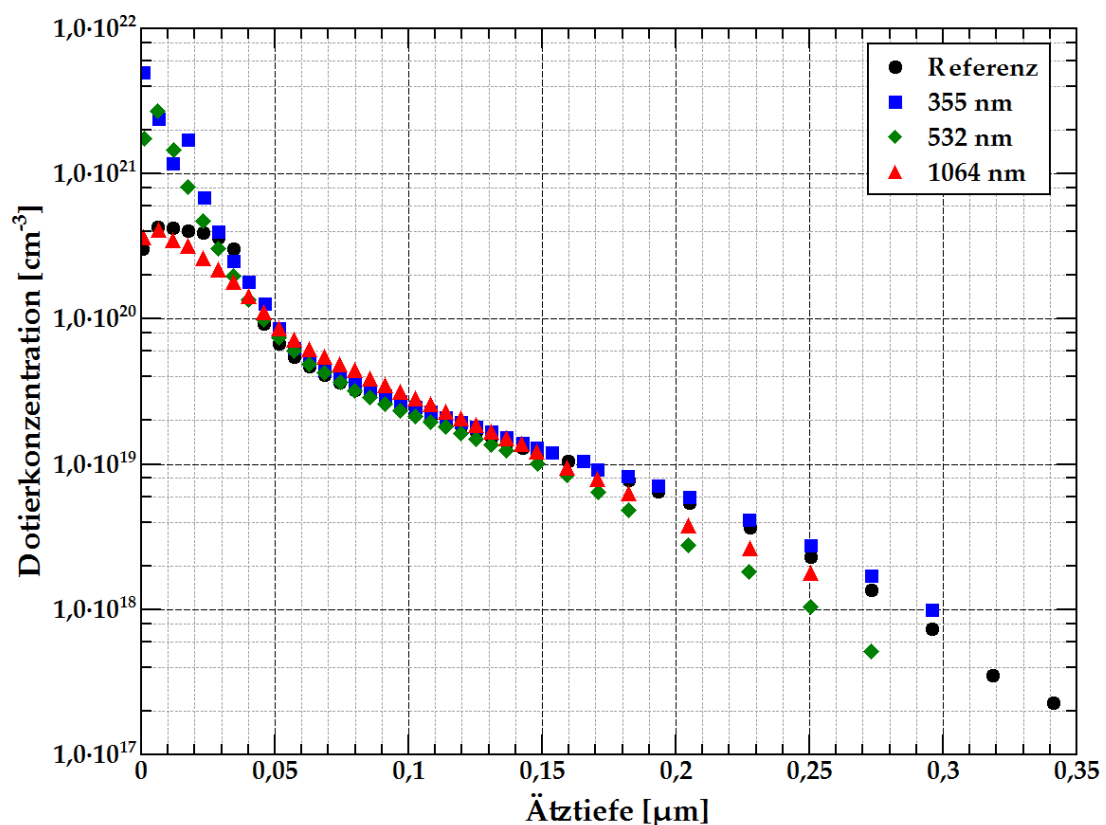


Abbildung 40: n-Typ Emitterprofil auf p-Typ Basis vor (Referenz) und nach der Ablation der Siliziumnitridschicht auf texturierten FZ-Si-Wafern. Die Dotierkonzentration ist über die Ätztiefe in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge aufgetragen

Die ECV-Profile (ECV s. Appendix D auf Seite 86) sind nach der Ablation einer 75 nm

dicken Siliziumnitridschicht von einer Pyramiden-texturierten FZ-Si-Waferoberfläche aufgenommen worden. Dabei befand sich entweder ein n- oder ein p-Typ Emitter in der Substratschicht. Nachfolgende Tests haben ergeben, dass die Ablation nicht notwendigerweise erfolgen muss, sondern die Bestrahlung des unbeschichteten Substrats mit denselben Laserparametern zum gleichen Ergebnis führt. Experimente an glatten Proben haben zudem gezeigt, dass die Textur der Oberfläche keinen signifikanten Einfluss hat, d.h. auf den Solarzellprozess übertragbare Werte liefert. Das Emitterprofil eines diffundierten n-Typ Emitters ohne Laserbehandlung ist als Referenz in **Abbildung 40** dargestellt. Charakteristisch ist die Abfolge von Deadlayer, Kink und Tail. Die Bestrahlung mit den in **Tabelle 13** aufgelisteten Laserparametern führt nun u.U. zur Veränderung dieses gemessenen Profilverlaufs.

Tabelle 13: Laserparameter und Schichtwiderstände für die Ablation der Siliziumnitridschicht auf texturierten FZ-Si-Wafern mit n-Typ Emitter

Laserparameter → Wellenlänge ↓	Laserleistung [W]	Defokus.höhe [mm]	Fluenz [mJ/cm ²]	Schichtwiderstand [Ω/□]
Referenz	-	-	-	55
355 nm	0.29	0.7	190	44
532 nm	0.42	0.7	310	50
1064 nm	0.39	0.1	1570	58

Während bei dem spezifischen Parameter bei 1064 nm kein entsprechender Effekt auftritt, verändert sich gerade im Oberflächenbereich bis in eine Tiefe von ca. 50 nm für die Wellenlängen 355 nm und 532 nm der Deadlayer. Die Dotierkonzentration elektrisch aktiver Atome in diesem hochdotierten Bereich scheint nochmals um eine Größenordnung angehoben zu werden. Ursächlich ist, neben der grundsätzlich geringeren Eindringtiefe und der höheren Absorption dieser Wellenlängen, die Hochdotierung dieses Bereiches. Je höher die Dotierung, desto mehr Ladungsträger lassen sich einfacher in einen angeregten Zustand und folglich in den Plasmazustand bringen. Es ist zu erwarten, dass der Laserschaden sich auf diesen Bereich beschränkt. Die Schadensauswirkung sollte relativ geringer als in der Basis sein, da der Deadlayer wegen der hohen Dotierung schon eine vergleichsweise hohe Rekombinationsrate besitzt.

Eine erhöhte Dotierkonzentration an der Oberfläche bringt Vorteile für die Kontaktierung mit Metallen, da der Widerstand des Schottky-Kontaktes zum Halbleiter gesenkt wird. Bei diversen Plattier-, Aufdampf- und Druckkontaktverfahren sollte sich neben der Ablation eine zusätzliche Verbesserung des Kontaktes einstellen.

Entsprechend des Konzentrationsanstieges sinkt auch der aus den ECV-Daten berechnete Wert des Schichtwiderstandes für ablatierte Emitter-Proben. Die aus der ECV-Messung bestimmten Schichtwiderstände wurden mit einem Skalierwert korrigiert. Der Skalierwert wurde dazu aus der Schichtwiderstandsmessung eines nicht ablatierten Referenzprofils mittels einer Vierpunkt-Messung ermittelt (Vierpunkt-Messung s. Appendix D auf Seite 86).

Ein vergleichbares Ergebnis zeigt sich für den p-Typ Emitter nach der Ablation der Siliziumnitridschicht (s. **Abbildung 41**) mit ähnlichen Parametern (s. **Tabelle 14**). Die gemessene Dotierkonzentration in den ersten 40-100 nm steigt je nach Wellenlänge um bis zu eineinhalb Größenordnungen an. Der Bereich mit erhöhter Konzentration korrespondiert wieder mit der wellenlängenabhängigen Eindringtiefe. Je kleiner die Wellenlänge ist, desto geringer ist die Tiefe des Effektes. Die Erhöhung der aktiven Dotanden im Frontbereich des Profils würde für den p-Typ Emitter vermutlich einen noch größeren Vorteil für die Kontaktierung schaffen, da der diffundierte p-Typ Emitter (Referenz) keinen Dead-layer wie der n-Typ Emitter besitzt.

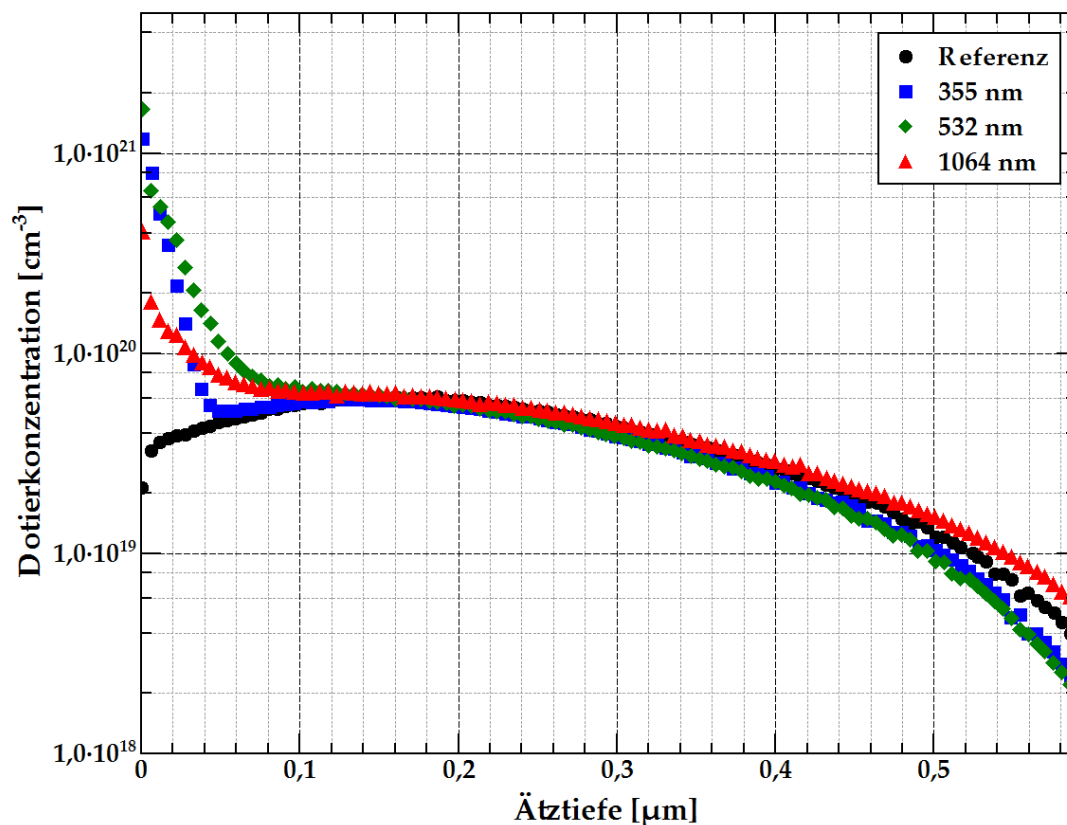


Abbildung 41: *p-Typ Emitterprofil auf n-Typ Basis vor (Referenz) und nach der Ablation der Siliziumnitridschicht auf texturierten FZ-Si-Wafern. Die Dotierkonzentration ist über die Ätztiefe in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge aufgetragen*

Tabelle 14: *Laserparameter und Schichtwiderstände für die Ablation der Siliziumnitridschicht auf texturierten FZ-Si-Wafern mit p-Typ Emitter*

Laserparameter → Wellenlänge ↓	Laserleistung [W]	Defokus.höhe [mm]	Fluenz [mJ/cm²]	Schichtwiderstand [Ω/□]
Referenz	-	-	-	50
355 nm	0.29	0.7	190	33
532 nm	0.42	0.6	410	29
1064 nm	0.60	0.3	830	38

Die beiden vorhergehenden Grafiken schlüsseln nicht den Einfluss der Laserparameter auf das Emittierprofil auf. Dazu wurde für die Wellenlänge 532 nm eine Serie von Laserparametern untersucht (s. **Tabelle 15**). Die entsprechenden Emittierprofile sind in **Abbildung 42** dargestellt. Für diese Parameterserie wurden die gleichen texturierten FZ-Si-Wafer wie zuvor verwendet und deshalb die Referenz des diffundierten p-Typ Emitters zum Vergleich übernommen.

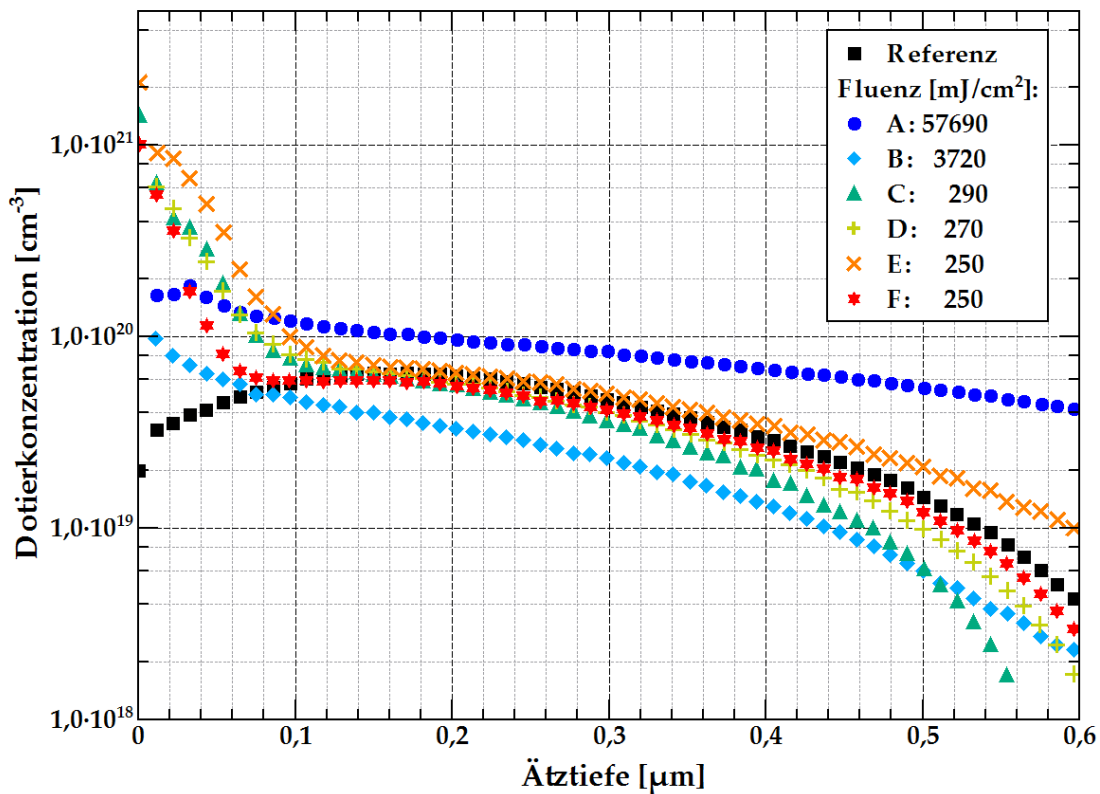


Abbildung 42: *n-Typ Emittierprofil auf p-Typ Basis vor (Referenz) und nach der Ablation der Siliziumnitridschicht auf texturierten FZ-Si-Wafern. Die Dotierkonzentration ist über die Ätztiefe in Abhängigkeit von den Laserparametern (A-F) bei fester Laserwellenlänge von 532 nm aufgetragen*

Tabelle 15: *Laserparameter bei 532 nm und Schichtwiderstände für die Ablation der Siliziumnitridschicht auf p-Typ Emittiern auf texturierten FZ-Si-Wafern*

Laserparameter → Wellenlänge ↓	Laserleistung [W]	Defokus.höhe [mm]	Fluenz [mJ/cm ²]	Schichtwiderstand [Ω/□]
Referenz	-	-	-	50
A	6.52	0.0	57690	21
B	0.42	0.0	3720	64
C	0.76	1.0	290	27
D	0.20	0.5	270	26
E	6.52	3.2	250	17
F	0.42	0.8	250	31

Die einfachste Annahme wäre, dass das Profil von der Fluenz des Laserpulses abhängt. Der Verlauf der Profile A, B und C zeigt jedoch keine Korrelation zur abfallenden Fluenz. Die Ursache dafür ist, dass in die Fluenzberechnung die Größen der mittleren bzw. Peakleistung und die Defokussierung bzw. der Pulsdurchmesser eingehen und sich damit für beliebig viele Paare von diesen zwei Größen die gleiche maximale Fluenz ergibt. Bildlich gesprochen haben viele unterschiedlich geformte Gaußkurven die gleiche maximale Fluenz, jedoch ist der physikalische Effekt nicht identisch. Folglich müssen die zwei Einzelgrößen optimiert werden.

Die Parameter E und F ergeben die gleiche Fluenz, jedoch bringt eine geringere Laserleistung von 0.2 W bei maximaler Defokussierung nahe der Ablationsgrenze eine geringere Eindringtiefe von 60 nm gegenüber den 100 nm des Parameters E und somit einen geringeren Tiefenschaden. Parameter die direkt im Laserfokus liegen (A und B), verzerren das Profil auf der bemessenen Tiefe und es ist ein entsprechend tief eindringender Schaden ohne den positiven Effekt der Konzentrationserhöhung zu erwarten.

Prinzipiell gibt es drei Einflüsse auf die Messung des Emitterprofils. Neben der absoluten Dotierkonzentration, bestehend aus elektrisch aktiven und inaktiven Dotanden, ist noch die Defektdichte zu beachten. Problematisch wird die Defektdichte, wenn sie die elektrischen Messmethoden der ECV und des Vierpunkt-Messgerätes beeinflusst, die beide nur den elektrisch aktiven Anteil der Dotierkonzentration berücksichtigen. Messungen haben eine Diskrepanz zwischen den direkt auf den gelaserten Flächen gemessenen Schichtwiderständen mittels Vierpunkt-Methode und ECV ergeben. Die Messunterschiede zeigen eine reziproke Proportionalität. Es lässt sich vermuten, dass die erhöhte Diskrepanz bei hohen Fluenzen auf die durch die Laserbehandlung erzeugte hohe Defektdichte zurückzuführen ist. Die ECV-Messung misst dadurch unrealistisch hohe Dotierkonzentrationen und entsprechend geringe Schichtwiderstände, während die Vierpunkt-Messung durch Oberflächeneffekte und Kontaktprobleme zu hohe Schichtwiderstände misst [Ga10].

SIMS-Messungen (engl. secondary ion mass spectroscopy; s. Appendix D auf Seite 86), die die absolute Dotierkonzentration messen, zeigen keine Diffusion oder andere Änderung des Emitterprofils nach der Laserbehandlung im Pikosekundenregime [Kn20] [Ga10]. Mit dieser Messmethode lässt sich leider keine Aussage über das Verhältnis von elektrisch aktiven und inaktiven Dotieratomen machen. Damit bleibt die Frage, inwieweit es sich bei der Veränderung des Emitterprofils um eine reale Anhebung der elektrisch aktiven Dotierkonzentration handelt. Im Fall des n-Typ Emitters bleibt für schadensarme Laserparameter mit steigender Fluenz die Emitterform erhalten, was eher auf ein Messartefakt bei der ECV hindeutet. Weiterführende Untersuchungen sind an dieser Stelle nötig, um den Einfluss des Lasers zu klären.

4.8 Solarzellen mit selektiv geöffneter Rückseiten-Passivierung

4.8.1 Voruntersuchungen

Die Charakterisierung und Optimierung der Laserablation dielektrischer Schichten und insbesondere von Schichtsystemen in den Kapiteln 4.1 bis 4.6.1 war beabsichtigt, um die Laserparameter auf einen Solarzellprozess anzuwenden. Neben den Zellen, deren Präparation in Kapitel 3.4.2 beschrieben ist, wurden zudem Testwafer prozessiert, die für die Bestimmung des Ablationspunktdurchmesser vorgesehen waren. Die Testwafer wie auch die späteren Zellen wurden mit Laserparametern bearbeitet, die an das Schichtsystem ('Stack') aus einer 15 nm dicken Aluminiumoxidschicht auf dem Siliziumsubstrat und einer abschließenden 120 nm dicken Siliziumnitridschicht (Remote-Plasma-Quelle) angepasst waren. Die Verwendung des durch Remote-Plasma-Abscheidung erzeugten $\text{SiN}_{x,R}$ beruht auf dessen besseren Passivierqualität [Ab01]. Das Remote-Plasma-Siliziumnitrid hat den Vorteil, dass es nicht zum 'Blistering' [Ha03] kommt.

Der Nachteil des $\text{SiN}_{x,R}$ bzgl. der Laserbehandlung ist die in Kapitel 4.4 beschriebene Teilöffnung des Ablationspunktes. Auf den texturierten Testwafern verstärkt sich der Effekt, dass für kleinere Wellenlängen das Schichtsystem die Laserstrahlung absorbiert und sich die Schicht nicht oder nur teilweise öffnet. Die entsprechenden Lichtmikroskopaufnahmen für die drei vorhandenen Wellenlängen sind in **Abbildung 43** dargestellt. Darunter befindet sich jeweils der schematische Querschnitt durch den Ablationspunkt.

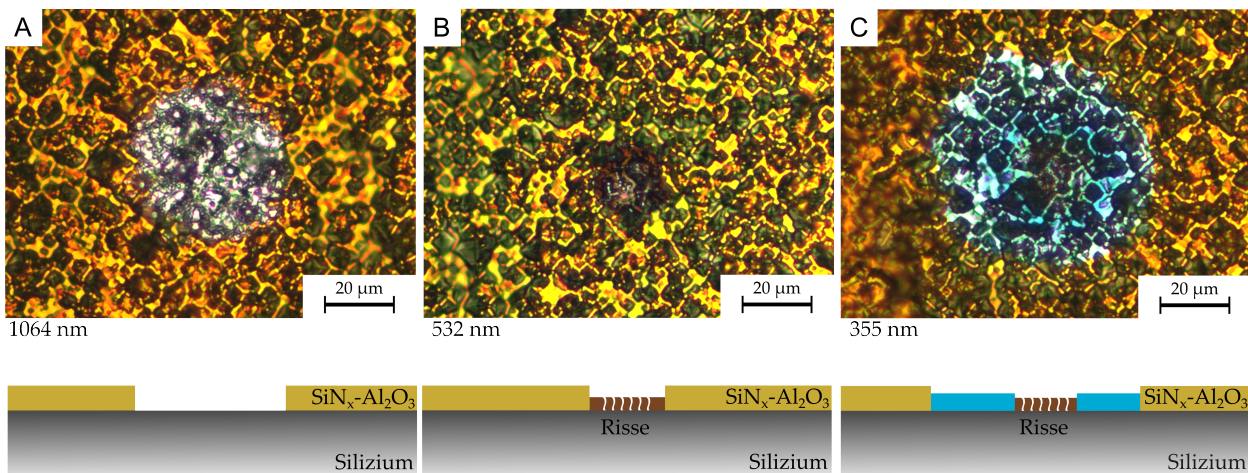


Abbildung 43: Lichtmikroskopaufnahmen und schematische Querschnitte von Ablationspunkten mit Laserparametern, die im Solarzellprozess eingesetzt wurden: (A) 1064 nm, (B) 532 nm, (C) 355 nm; Details s. Text

In **Abbildung (A)** ist die vollständige Öffnung mit einer Wellenlänge von 1064 nm zu sehen. Es ergab sich eine scharf abgegrenzte Bruchkante und leichte Aufschmelzerscheinungen im Zentrum der Öffnung. Mit 532 nm Wellenlänge lässt sich die Schicht schon nur noch teilweise öffnen (**B**). EDX-Messungen zeigten, dass die dunkle Schicht nur an einzelnen Stellen (Risse) geöffnet ist. Die Farbänderung kommt durch die Verminderung der Schichtdicke zustande. In Aufnahme (**C**), die das Ergebnis der Bearbeitung mit einer Wellenlänge von 355 nm zeigt, ist eine großflächige Farbänderung zu sehen, die ebenfalls auf eine geringere Schichtdicke zurückzuführen ist ('Korona'-Effekt). Die Rissbildung ist jedoch auf den vergleichsweise kleinen, dunklen Bereich im Zentrum begrenzt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnte man für die kleineren Wellenlängen keine vollständige Öffnung finden. Es ließe sich zwar eine Ablationsgrenze definieren, jedoch kein optimierter Parameterbereich. Die Voraussetzungen der Kontaktierung durch einen Feuerschritt konnten aber den Parameterbereich auf diese nur teilablatierenden Laserparameter erweitern. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es bis zu einem gewissen Grad ausreichend das dielektrische Schichtsystem nicht ganz zu ablatieren (532 nm), um dennoch einen Kontakt zu erhalten. Es gibt jedoch eine Grenze der Wellenlänge, ab welcher der Schaden im Substrat durch den 'Korona'-Effekt zu groß ist und kein passivierter Kontakt zustande kommt (355 nm).

4.8.2 Ergebnisse der IV-Kennlinie

Bei der Solarzellenserie handelte es sich um Zellen mit selektiv geöffneter Rückseitenpassivierung und homogenem Vorderseitenemitter (PERC: Passivated Emitter and Rear Cell). Die Ablation wurde zur Öffnung der Passivierung der Rückseite (RS) angewandt. Die Diskussion der Zell-Ergebnisse wird sich deshalb auf den die RS betreffenden Teil beschränken.

Die Ablation der RS wurde durch äquidistante parallele Linien (100 μm Linienbreite; analog zum Inkjetprozess) realisiert. Diese Hauptlinien bestanden wiederum aus mehreren Linien, die sich nach dem Prinzip der dichtesten Kreispackung aus überlappenden Ablationspunkten zusammensetzten. Die Anzahl der Linien innerhalb der Hauptlinie variierte je nach Laserparameter, von dem der Durchmesser des Ablationspunktes abhing.

Nach der Ablation folgte der vollflächige Siebdruck der RS und des Kontaktgrids der Vorderseite. Die Einstellungen für das anschließende Feuern der Zellen wurden von den vorhergehenden Inkjetserien übernommen und ergaben in einem breiten Varianzbereich konstante Ergebnisse. Die Messdaten der vier charakteristischen Größen der IV-Kennlinienmessung der Zellen sind in **Abbildung 44** dargestellt (Parameter in **Tabelle 16**). Angegeben ist der Mittelwert aller Zellen einer Gruppe und die Ergebnisse der jeweils besten Zelle. Von links nach rechts folgen die Referenzgruppe, die Inkjet-Gruppe und dann die mittels Lasers bearbeitete Gruppe (s. Kapitel 3.4.2), die in die einzelnen Parametergruppen aufgetrennt wurde.

Tabelle 16: Laserparameter der Zellen der IV-Messung (s. **Abbildung 44**)

Lasergruppe	Wellenlänge [nm]	Laserleistung [W]	Defokus.höhe [mm]	Fluenz [mJ/cm ²]
1064 nm A	1064	3.12	0.7	1010
1064 nm B	1064	5.66	1.0	920
532 nm	532	0.52	0.3	1600
355 nm	355	5.33	0.6	4870

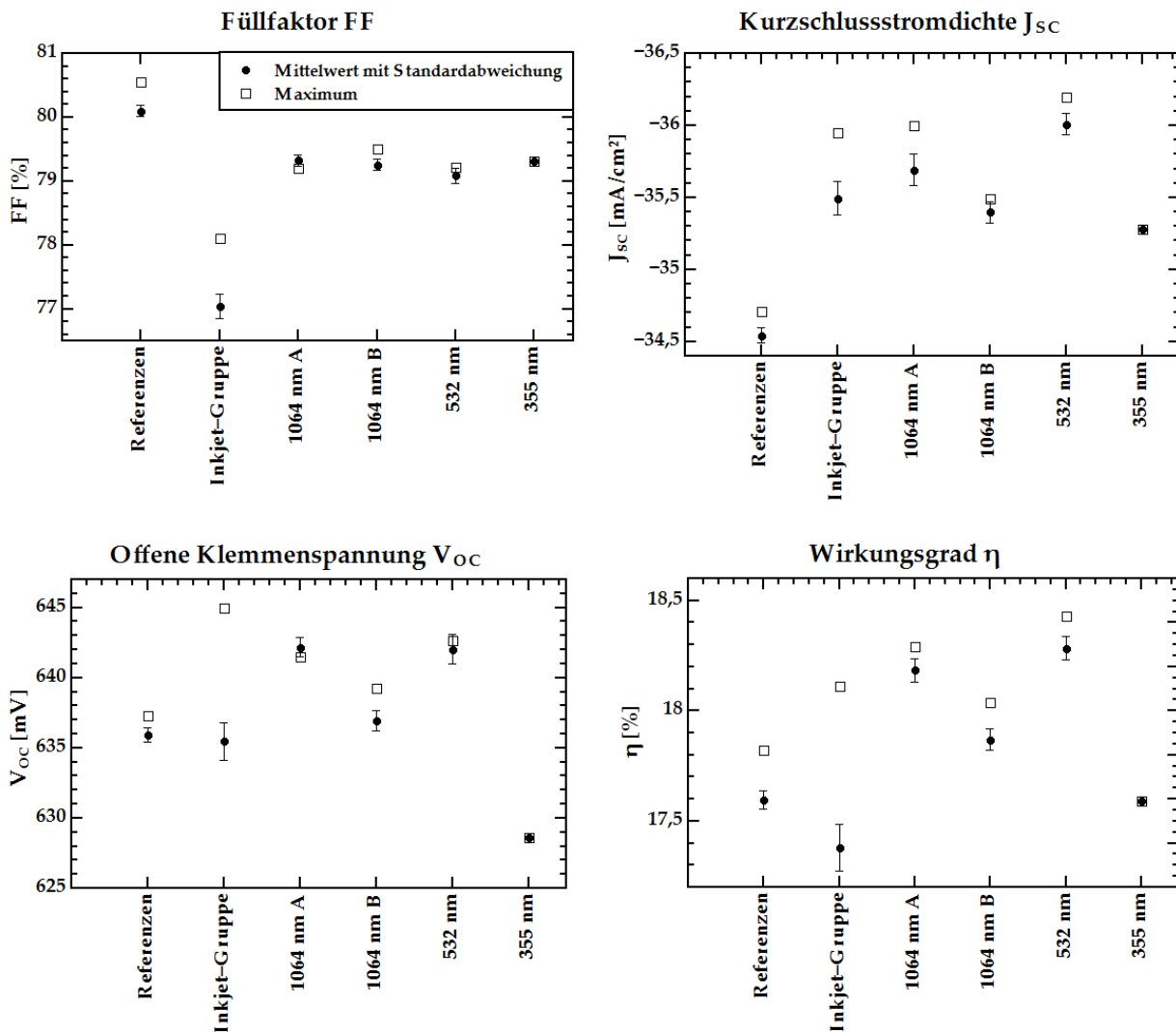


Abbildung 44: IV-Kennlinien Ergebnisse für die Referenz-, die Inkjet- und die Lasergruppe der Zellserie. Abgebildet sind der Füllfaktor FF, der Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die offene Klemmenspannung V_{oc} und der Wirkungsgrad η . Die Parameter der Lasergruppe sind **Tabelle 16** zu entnehmen

Allgemein hatten die gelaserten Zellen im Vergleich zum Inkjetprozess einen höheren Füllfaktor FF, d.h. die Kontaktierung auf der selektiven, gleichgroßen Fläche hatte einen geringeren Widerstand. Die Referenzgruppe war vollflächig kontaktiert und hatte deshalb den höchsten FF. Betrachtet man die geringen Unterschiede zwischen den gelaserten und den Inkjet-Zellen in J_{sc} und V_{oc} , so wirkte sich der höhere FF maßgeblicher auf den Wirkungsgrad aus. Die Ablation mittels Laserstrahlung zeigte gegenüber der Standardmethode des Inkjetprozesses einen im Durchschnitt 0.7% höheren Wirkungsgrad von 18.1%. Das Maximum lag sogar bei 18.43%. Betrachtet man nun die einzelnen Laserparameter, so stellt man fest, dass der Füllfaktor unabhängig von der Wellenlänge zwischen 79% und 79.5% liegt, d.h. dass der Kontakt zwischen dem Siliziumsubstrat und der Aluminiumpaste des RS-Kontakts von den optimierten Laserparametern weitgehend unabhängig war. Der Unterschied in den Laserparametern wird in den J_{sc} -Werten und vorallem in den V_{oc} -Werten deutlich. Beide sind maßgeblich für den Elektronenfluss

aus dem Zellvolumen, über den Kontakt zur Messapparatur. Zwei Hauptfaktoren beeinflussen diesen Transport; die Passivierung der Oberfläche und des Kontaktes, sowie die Rekombination in der Basis. Die geringere offene Klemmenspannung und die geringere Kurzschlussstromdichte der Zellen, die mit höherer Leistung ablatiert wurden (1064 nm B), zeugen von einem höheren Laserschaden. Im Vergleich dazu erhöht sich bei gleichem FF der Wirkungsgrad um durchschnittlich 0.3%, wenn nur die Hälfte dieser Leistung verwendet wird (1064 nm A). Die Ablationsgrenze darf durch die Leistungshalbierung nicht unterschritten werden, sodass die Defokussierung reduziert werden muss, damit der Durchmesser des Ablationspunktes sich nicht zu drastisch verkleinert. Zudem muss die Hauptlinienbreite erhalten bleiben, sodass mit sinkendem Ablationspunktdurchmesser die Linienanzahl steigt. Es gibt ein Optimum zwischen zu kleinen Ablationspunkten mit entsprechend geringer Fluenz (aber mit einem größeren schädigenden Überlappbereich zwischen den Linien bzw. Punkten) und größeren Ablationspunkten mit einer hohen Mittenfluenz (mit einem möglichst geringen Überlappbereich). Entweder steigt entsprechend der Schaden beim Überlappen von Laserpulsen oder durch eine zu hohe Fluenz im Laserpulszentrum an. Der optimale Parameter sollte ein Gaußprofil aufweisen, dessen maximale Fluenz keinen Schaden verursacht, aber weit genug über der Ablationsgrenzfluenz liegt, um einen scharf abgegrenzten Ablationspunkt zu erzeugen. Dabei sollte kein Schaden im Außenbereich ('Korona'-Effekt) bzw. im Überlappbereich der Pulse entstehen.

Die geringe mittlere Leistung von 0.52 W bei 532 nm erbrachte den höchsten Wirkungsgrad von 18.43%. Die Absorption eines großen Anteils der Laserstrahlung im Stack reduziert vermutlich die Eindringtiefe des Schadens. Obwohl es so nicht zur vollständigen Ablation wie mit 1064 nm kommt, scheint der Stack brüchig genug gewesen zu sein, dass sich ein Kontakt mit geringem Widerstand ausbildete. Es gibt also ein Optimum zwischen der verringerten Schadenstiefe kleinerer Wellenlängen und der vollständigeren Ablation mittels größerer Wellenlängen.

Dieser Hypothese folgend sinkt der Wirkungsgrad für die Zellgruppe, die mit einer Laserwellenlänge von 355 nm ablatiert wurde, wieder. Die Ablationspunkte, die mit dieser Wellenlänge gelasert wurden, waren laut EDX-Messung fast vollständig geschlossen und deshalb nur bedingt zu kontaktieren. Der Kurzschlussstrom und die offene Klemmenspannung sinken durch den hochohmigen Kontakt zwischen dem Siliziumvolumen und der RS-Kontaktpaste ab. Entsprechend gering fällt der Wirkungsgrad aus. Der Schaden im Volumen und die damit verbundene Rekombination ist zwar geringer, jedoch fehlt die Passivierung des Kontaktes durch ein Aluminium Back Surface Field (Al-BSF).

Wenn der Feuerschritt bei den optimalen Einstellungen ausgeführt wird, bildet sich ein Al-BSF. Dieses entsteht durch das Legieren von Silizium und der flüssigen Aluminiumpaste der RS bei hohen Temperaturen. Beim Abkühlen der Zelle wird das Silizium wieder in das beim Erhitzen entstandene Kontaktloch ausgeschieden und innerhalb eines schmalen Streifens um den Kontakt herum bleibt das Silizium mit Aluminium dotiert. Da Aluminium ein p-Dotant ist, passiviert das Al-BSF den Kontakt [Ro97] durch eine zusätzliche p^+ -Schicht (Bandverbiegung). Fehlt diese Schicht, so entfällt der positive Effekt auf die betreffenden IV-Größen und der Wirkungsgrad sinkt, wie es bei den Solarzellen, deren Passivierschicht mit einer Wellenlänge von 355 nm geöffnet wurde, der Fall ist. Das Fehlen eines Al-BSF kann durch ein Kontrastbild des Rasterelektronenmikroskops sichtbar gemacht werden.

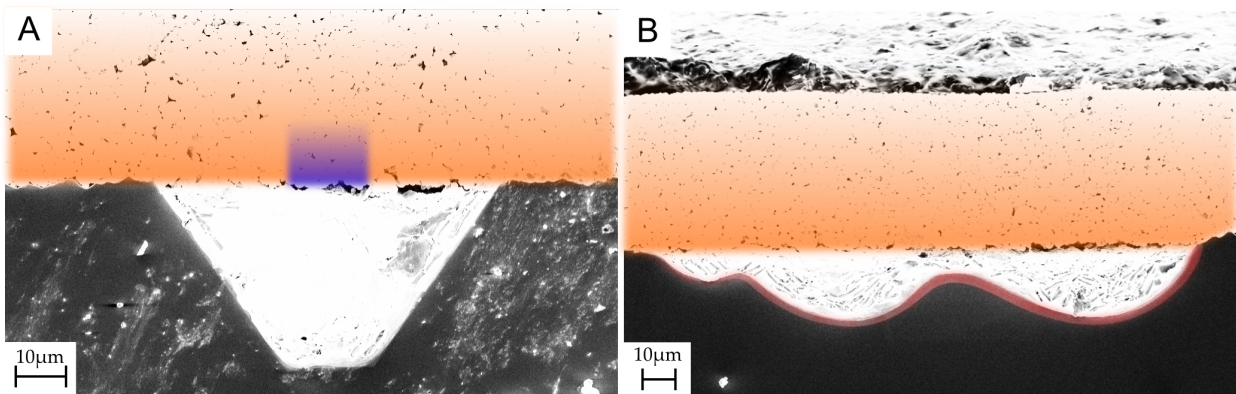


Abbildung 45: Kontrastaufnahmen von Querschnitten laserablatierter RS-Kontakten nach dem Feuerschritt: (A) Laserwellenlänge 355 nm, (B) Laserwellenlänge 1064 nm mit Al-BSF-Grenzschicht (rot); Details s. Text

In **Abbildung 45** (A) ist ein Querschnitt durch den RS-Kontakt einer mit einer Laserwellenlänge von 355 nm ablatierten Zelle zu sehen. Im oberen Teil des Bildes ist die Aluminiumpaste des RS-Kontaktes zu sehen (orangefarbener Bereich). Darunter ist der kegelförmige Kontakt im dunkelgrauen Siliziumvolumen zu sehen. Die Trapezform des Kontaktes entlang der $\langle 111 \rangle$ -Kristallrichtung des Siliziumsubstrats kommt durch das Diffundieren des Siliziums in der Aluminiumschmelze zustande. Entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung löst sich das Silizium bedingt durch den vergleichsweise hohen Energieaufwand nur langsam. Da die Ablation mit einer Wellenlänge von 355 nm nur im Zentrum geöffnete Ablationspunkte zuließ (angedeutet durch blauen Bereich), bestand die Kontaktfläche zwischen dem Siliziumsubstrat und der Aluminiumpaste nicht aus einer vollständig geöffneten Linie, sondern aus einzelnen, sich nicht überlappenden Kreisflächen. Die Reduktion der Kontaktfläche führt zu einer Verlangsamung des Legiervorgangs und damit zum anisotropen Siliziumabtrag (Trapezform entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung). Wie man anhand des Kontrastverlaufes, der vom dunkelgrauen Siliziumsubstrat direkt in die hellweiße Silizium-Aluminium-Schmelze des Kontaktes übergeht, sehen kann, ist kein Al-BSF vorhanden. Beim Erstarren der Schmelze im Kontaktvolumen war nicht genug Silizium durch Rückdiffusion aus der Paste vorhanden, um die Passivierschicht zu bilden. Das Gegenteil ist in (B) zu sehen. Dieser standardmäßige Kontakt, wie er für 1064 nm und 532 nm auftrat, war homogen über die ablatierte Linie geöffnet. Das Silizium konnte schnell isotrop legieren und wieder rückdiffundieren, um eine Al-BSF Grenzschicht (roter Bereich) von bis zu 6 µm Dicke zu bilden.

4.8.3 LBIC-Messergebnisse

LBIC (Laser beam induced current, s. Appendix B auf S. 85) ist eine weitere Charakterisierungsmethode für kontaktierbare Solarzellen. Die gemessenen EQE-Werte sind bei einer Wellenlänge von 980 nm aufgenommen. Die Messung der EQE-Werte über den gesamten Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums kann für die Berechnung des Kurzschlussstromes verwendet werden. Demnach ist der lokale EQE-Wert ein Indikator für die Rekombinationswahrscheinlichkeit an der betreffenden Stelle des Wafers.

In **Abbildung 46** sind sechs LBIC-Aufnahmen von Teilausschnitten der Zelloberfläche aus zwei Solarzellenserien abgebildet. Die Aufnahmen (A)-(C) sind aus der Serie entnom-

men, aus der auch die IV-Messdaten stammen. Die unteren drei Abbildungen (D)-(F) stammen aus einer zweiten nachfolgenden Solarzellserie. Bei dieser Serie war das Substratmaterial durch die Vorprozessierung beschädigt worden (s. Kapitel 4.6.1), sodass die EQE-Werte auf einem niedrigeren Niveau liegen. Da es nur auf relative Unterschiede ankam, war dies zu vernachlässigen. Die dünnen schwarzen Linien stammen von der Vorderseitenkontaktierung und führen lokal zur Abschattung und stellen keinen Schaden im Substrat dar.

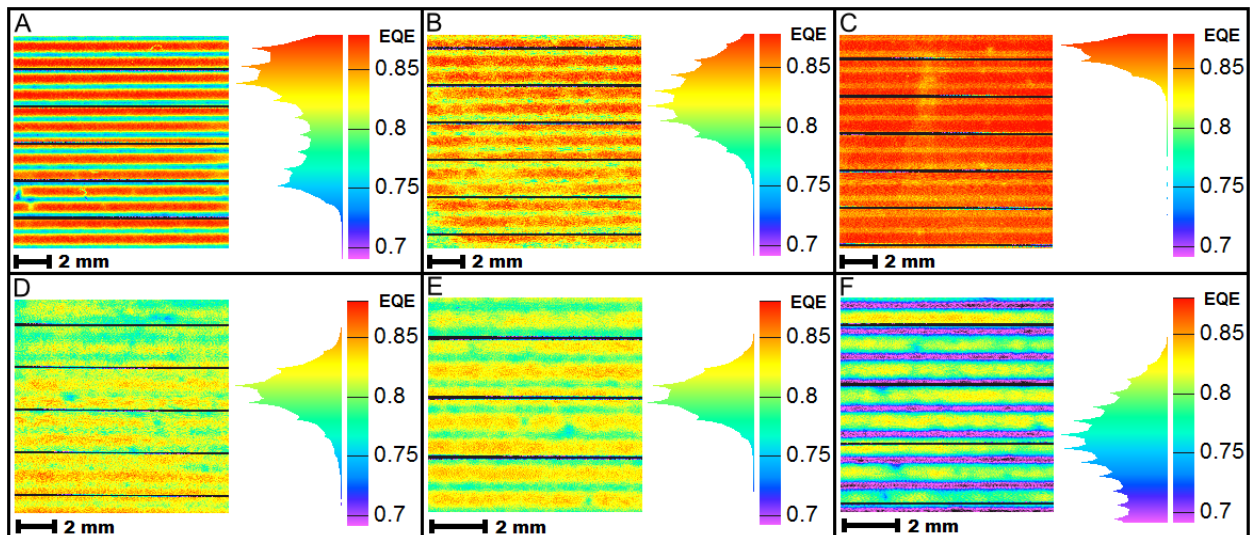


Abbildung 46: LBIC-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 980 nm. Normierte EQE-Skalen und variierende Auflösung der Zellausschnitte: (A),(B),(D)-(F) Zellen aus der Lasergruppe (Details s. **Tabelle 17**), (C) Zelle aus der Inkjetgruppe

Tabelle 17: Laserparameter der Zellen der LBIC-Messung (s. **Abbildung 46**)

LBIC-Bild	Wellenlänge [nm]	Laserleistung [W]	Defokus.höhe [mm]	Fluenz [mJ/cm ²]
(a)	1064	3.12	0.7	1010
(b)	532	0.52	0.3	1600
(d)	1064	1.45	0.4	1280
(e)	532	1.49	0.7	1120
(f)	355	1.20	0.0	28270

Die Abbildung (A) ist eine Aufnahme einer mit 1064 nm und mittlerer Leistung (vgl. IV-Parameter 1064 nm A) geöffneten Rückseite. Trotz der vergleichsweise hohen Defokussierung von 0.7 mm kommt es zu starken, linienförmigen Schäden (blau), die aber scharf von der passivierten Restfläche (rot) abgegrenzt ist. Die Bearbeitung mit 1064 nm ist wie zuvor beschrieben sehr lokal, d.h. ohne eventuelle Schäden durch Streustrahlung unterhalb der Ablationsgrenze. Der Vorteil des lokalisierten Schadens bei dieser IR-Wellenlänge wird durch die höhere Eindringtiefe des Oberflächenschadens aufgehoben. Bild (B) zeigt das Ergebnis der Ablation mit 532 nm und geringerer Leistung. Dabei ist der Schaden durch den 'Korona'-Bereich des Ablationspunktes nicht mehr scharf abgrenzbar, sodass die bearbeitete Laserfläche größer als die eigentliche Ablationsfläche erscheint. Die Passivierung an diesen Kontakten ist vergleichsweise gut, sodass die Wafer aus (A) und (B)

analog zu den IV-Daten ähnliche Wirkungsgrade besitzen. Dazu scheinbar widersprüchlich ist Abbildung (C). Die durch das Inkjet-Verfahren geöffneten RS haben ein höheres EQE-Level mit minimalem Schaden. Die LBIC-Messung spiegelt dabei nur den Schadensaspekt bzgl. der Kurzschlussstromdichte, nicht den Einfluss auf die anderen für den Wirkungsgrad relevanten Größen (FF , V_{OC}) wider. Deshalb lassen sich die Öffnungsmethoden nur schlecht anhand der LBIC-Aufnahmen untereinander vergleichen.

Die erste Serie Zellen zeigte eindeutig, dass die anhand von Voruntersuchungen (REM, Lichtmikroskop) und durch Lebensdauermessungen an den gleichen Schichten optimierten Parameter nicht einfach auf den Zellprozess übertragbar sind. Der Kontaktierprozess hat offensichtlich großen Einfluss auf die Relevanz des Schadens in der Zelle, der durch die Öffnung der passivierten RS entstanden war.

Die zweite Serie Zellen wurde nun mit angepassten Parametern bearbeitet. Dazu wurde die Leistung verringert und die Defokussierung so angepasst, dass die Öffnungsflächen homogener waren. Die Abbildungen (D) und (E) stellen Zellen aus dieser angepassten Parameterserie dar, entsprechend 1064 nm und 532 nm. Im Vergleich zu (A) und (B) ist die Bandbreite der EQE-Werte kleiner, d.h. der Schaden bzgl. der unbehandelten Fläche ist geringer und es kommt nicht mehr zu scharfen Linien (vgl. (A)) mit hohem Schaden. In dieser Serie wurde auch die Wellenlänge 355 nm zur Bearbeitung verwendet (F). Wie zuvor beschrieben gelang es nicht wie bei 532 nm einen Parametersatz zu finden, der bei mittlerer Leistung und geringer Defokussierung trotz unvollständiger Schichtöffnung zur Kontaktierung geeignet war. Deshalb musste im Laserfokus gearbeitet werden, um eine Schichtöffnung des Stacks und damit eine Kontaktierung zu gewährleisten. Das Ergebnis der fehlenden Al-BSF-Passivierung führte zu breiten Bereichen (lila) mit hohem Laserschaden um die Öffnung der Passivierschicht herum. Zusätzlich zu den Schäden im Zentrum der ablatierten Linien kam es durch den 'Korona'-Effekt im Randbereich der Laserpulse zu Schädigungen der passivierten Fläche außerhalb der geöffneten Linien. Insgesamt liegt der mittlere EQE-Wert im Vergleich zu den beiden anderen Wellenlängen um 0.1 tiefer. Damit begründet sich auch ein entsprechend geringerer Wirkungsgrad.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Optimierung der schadensfreien Ablation dielektrischer Schichten auf kristallinen Silizium-Scheiben. Der Fokus lag dabei auf der Ablation im Pikosekundenregime unter der Voraussetzung einer Anwendung in einem Solarzellprozess. Neben dem Einfluss der Laserparameter auf die Ablationspunkte wurden auch die Veränderungen der Lebensdauer im Substrat und des Emitterprofils der Vorderseite untersucht.

Die Ablation mit ultrakurzen Pulsen erzeugt auf Grund der nur geringen thermischen und elektrischen Einflussbereiche einen vernachlässigbar geringen Schaden nahe der Ablationsgrenze. Der auch als kalte Ablation bezeichnete Effekt beruht auf der verschwindend geringen Energiedissipation außerhalb des Ablationsbereiches. Die Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop haben dazu den indirekten Ablationsprozess einer dielektrischen Schicht auf einem Siliziumsubstrat sichtbar gemacht. Die auftretenden Unterschiede wurden über den ganzen verfügbaren Parameterbereich der Wellenlängen, der Laserleistung und der Fokussierung ausgewertet. Damit konnte der Ablationsgrad und die Verwendbarkeit im Solarzellprozess bestimmt werden. Das Augenmerk lag zunächst auf den topografischen Beschaffenheiten der ablatierten Bereiche, wie der Oberflächenrauigkeit durch Aufschmelzen des Substrats. Anhand der Variation der Laserparameter konnte der Einfluss der Interferenz in der dielektrischen Schicht untersucht werden, der zu Schwankungen der Ablationsgrenze in Abhängigkeit von der Schichtdicke führte. Die Ablationsgrenzfluenz für Siliziumnitrid konnte für die einzelnen Wellenlängen und unterschiedliche Schichtdicken in Übereinstimmung anderer Literaturquellen auf ca. 200 mJ/cm^2 für 355 nm bis ca. 500 mJ/cm^2 für 1064 nm bestimmt werden. Verifiziert wurde damit die sinkende Ablationsgrenzfluenz bei kleineren Wellenlängen und die Oszillation der Grenzfluenz mit der Schichtdicke. Es zeigte sich, dass Schichtsysteme aus unterschiedlichen Dielektrika im gleichen Grenzfluenzbereich wie die Einzelschichten liegen. Der Einfluss unterschiedlicher Abscheidemethoden wurde am Beispiel des Siliziumnitrids untersucht. Dazu wurde zunächst durch EDX-Messungen der Grad der Schichtöffnung untersucht, wobei sich ein von den Laserparametern abhängiges Spektrum unterschiedlicher Ablationsgrade ergab. Während einige Proben immer eine nachweislich vollständige Öffnung des Ablationspunktes garantierten, verblieb auf anderen Proben selbst für ausreichend hohe Energien die dielektrische Schicht. Die Betrachtung der mechanischen Spannung im Siliziumnitrid war der Ausgangspunkt einen Zusammenhang zwischen dem Ablationsmechanismus und den Schichteigenschaften zu finden. Abhängig von den Abscheidparametern und der Abscheideart ergaben sich Druck- oder Zugspannungen im Siliziumnitrid. Durch die Ablationsexperimente, FTIR- und EDX-Messungen konnte ein Zusammenhang zwischen dem Ablationsgrad und der Druckspannung in der dielektrischen Schicht hergestellt werden. Die Anpassung der Abscheidparameter für eine zuverlässige Ablation bei Erhaltung der optischen Eigenschaften ist demnach möglich. Die Parameter-Abhängigkeit bietet einen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen hin zu optimal ablatierbaren Schichten.

Im nächsten Schritt wurde die Schadenswirkung der Laserbehandlung auf das Substrat untersucht, um den Parameterbereich für eine schadensfreie Ablation einzugrenzen. Maßgeblich dafür war die Rekombination der Ladungsträger bzw. deren Lebensdauer im Siliziumsubstrat. Diverse Lebensdauer-Messmethoden lieferten ein konsistentes Ergebnis, das zur Optimierung des Fluenzbereiches verwendet wurde. Dabei zeigte sich, dass für

Wellenlängen im UV-Bereich um 355 nm ein breiter Fluenzbereich oberhalb der Grenzfluenz existiert, bei dem es unabhängig von der Laserstruktur (Punkte, Linien oder Flächen) nicht zur Bildung eines rekombinativen Schadens kommt. Dieser Bereich verengt sich für eine Wellenlänge von 532 nm zur Ablationsgrenze hin und ist im IR-Bereich um 1064 nm nicht mehr existent. Mit steigender Wellenlänge nahm die Eindringtiefe und damit der Schaden bei dichteren Laserstrukturen zu.

Auf der Standard-Solarzellvorderseite muss bei der Ablation der Einfluss der Laserstrahlung auf den Emitter berücksichtigt werden. Proben für p- und n-Typ Emitter haben bei ECV-Messungen eine Abhängigkeit des oberflächennahen Teils des Emitterprofils von der Fluenz und der Defokussierung des Laserstrahls gezeigt. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es sich um eine reale Dotierhöhung durch Aktivierung von elektrisch inaktiven Dotanden oder um ein Messartefakt durch laserbedingte Defekte handelt. Für Letzteres sprechen die durchgeführten Messungen des Schicht- und Basiswiderstandes mit anderen Methoden und die Abhängigkeit der Profile vom Energieeintrag bei festen Laserparametern.

Die optimierten Laserparameter für die Ablation wurden im Vergleich mit der nasschemischen Öffnung in einem PERC-Solarzellprozess mit homogenem Vorderseiten-Emitter angewandt. Damit konnte eine Wirkungsgradsteigerung auf ca. 18.43% für die laserablatierten Zellen erreicht werden, wobei die Kontrollgruppe 0.7% darunter lag. Der Vorteil der Laserprozessierung liegt dabei in der reproduzierbaren Homogenität über die Zellfläche, sowie von Zelle zu Zelle und der Reduzierung der Prozessschritte. Für den Zellprozess müssen die Parameter wegen der darauffolgenden Prozesse weiter angepasst werden. Teilweise konnte der Parameterbereich des Lasers dazu erweitert werden. Der Einfluss der Oberflächenstruktur der gelaserten Bereiche auf die Kontaktqualität und den Kontaktwiderstand wäre ein Ansatzpunkt zur weiteren Verbesserung der Laserparameter.

Der Einsatz eines UltrakurzpulsLasers in der Photovoltaik hat sich als Alternative zu aufwendigen und zeitintensiven nasschemischen Prozessen erwiesen. Die Fülle an Anwendungsmöglichkeiten für schadensarme und -freie Laserbehandlung und die flexible, vielfältige Strukturmöglichkeiten birgt ein neues Potential für die Effizienzsteigerung in der Solarzellenforschung.

6 Summary and outlook

The objective of this thesis was the optimisation of the damage-free ablation of dielectric layers on crystalline silicon wafers. The work was focussed on the ablation in the picosecond regime under the condition of the application for a solar cell process. Apart from the influence of the laser parameter on the ablation spot the changes in lifetime of the charge carriers in the substrate and the emitter profile were explored.

As only small regions are influenced thermal and electrical the ablation with ultra short pulses generates negligible damage near the ablation threshold. This so called cold ablation effect depends on the extremely low dissipation of energy outside of the ablation area. Scanning electron microscopy investigations have thereto shown the process of indirect ablation of a dielectric layer on a silicon substrate. Occuring variations were evaluated over the whole range of laser parameters including the wavelengths, the power and the focussing thereby determining the degree of the ablation and the usability in a solar cell process. The focus of the first experiments laid on the topographic state of the ablated areas i.e. the surface roughness due to the melting of the substrate. By varying the laser parameters the influence of the interference in the dielectric layer has been investigated. The interference led to oscillating fluctuations of the ablation threshold depending on the layer thickness. The ablation threshold fluence for silicon nitride layers was determined for the separate wavelengths and various layer thicknesses in accordance with other literature sources to be in the range of 200 mJ/cm^2 for 355 nm up to 500 mJ/cm^2 for 1064 nm, verifying the lower ablation threshold fluence for smaller wavelength and the oscillation with layer thickness. Stacks consisting of several dielectric layers were shown to have a threshold fluence in the range of single layers. The influence of different deposition methods of dielectric layers was investigated using silicon nitride. Thereto evaluations of the ablation degree were performed by EDX measurements revealing a dependency of the spectrum of different ablation degrees on the laser parameters. While warranting a demonstrably complete removal of the layer at the laser radiated area on some samples the maximum laser power was not sufficient to remove the layer on other samples. The consideration of the mechanical stress in the silicon nitride led to a connection between the ablation mechanism and the properties of the dielectric layers. Depending on the deposition parameters and method tensile or compressive stress developed. Concluding from the ablation experiments, FTIR and EDX measurements a dependency between the degree of ablation and the existence of compressive stress could be established. Therefore an adjustment of the deposition parameters for a guaranteed ablation while maintaining the optical properties is possible. The dependency on the deposition parameters would be a starting point for further investigations on optimal ablatable layers.

The next step was to evaluate the damage effect of the laser radiation on the substrate and to narrow the parameter range for a damage-free ablation. The decisive factor was the recombination of charge carriers and respectively their lifetime in the silicon substrate. Several lifetime measurement methods yielded a consistent result which was used to optimise the range of fluence. The results showed that for wavelengths in the UV range around 355 nm a broad fluence range above the threshold fluence exists, in which independent of the laser patterns (dots, lines or areas) no generation of recombinative damage occurs. The fluence range narrows down to the ablation threshold for a wavelength of 532 nm and is nonexistent in the IR range around 1064 nm. The penetration depth of the radiation and therefore the damage increased with growing wavelength and more com-

pact laser patterns. For the ablation of the front side of a standard solar cell the influence on the emitter has to be considered. Samples of p- and n-type emitters measured with ECV have shown a dependency of the near-surface part of the emitter profile on the fluence and defocus of the laser beam. Further investigations are needed to prove whether the increase of the dopant density is real and due to an activation of electrically inactive dopants or a measurement artefact due to laser generated defects in the substrate. The conducted measurements of the sheet and base resistance with other methods as well as the dependency on the energy input at set laser parameters seem to indicate the latter. The optimal laser parameters for the ablation of dielectric layers were applied in a PERC solar cell process with a homogeneous front side emitter in comparison with a wet chemical process to open the dielectric layer. An increase in cell efficiency of up to 18.43% has been achieved by selective ablation of the rear side passivation layer. The control cell group being 0.7% subjacent in efficiency. The advantage of laser processing lies in the reproducible homogeneity over the cell area and from cell to cell as well as the reduction of processing steps. An adjustment of the laser parameters considering the following processing steps might be necessary. The range of the laser parameters can thereto partially be increased. Further investigation of the influence of the surface texture of laser treated areas on the contact quality and resistance is necessary. The application of ultra short pulse lasers in photovoltaics has turned out to be an alternative to expensive and time-consuming wet chemical processes. The great amount of applications of low damage and damage-free laser treatment and flexible patterning hold the potential for an increased cell efficiency in solar cell research.

7 Appendizes

• Appendix A: VB-Script

Programm zum Lasern des Laserrasters (s. Kapitel 4.1) als Beispiel für ein Visual Basic Script, wie es für den Betrieb des Pikosekundenlasers benötigt wird (Kommentarzeichen: ' '):

```
Option Explicit
'***Variablen***
Dim offy, offx, k, l, d,i,j

Previewpensize 0.002

'***Allgemeine Parameter***
Linestyle = styledotted
acceldecelconfig adtfixedlength,0,0
Talisker.AOMMode 3
markspeed = 50

'***Variablen setzen***
offx = 0
offy = 0
k = 20
l = 50
d = 0.1

'***Laserraster***
For i=0 to k
Talisker.AOMAttenuation (i*0.05)*255
Textsub offx+i*0.9,offy,i+1,8
For j=0 to l
jump offx+i*0.9+0.1,offy+1.2+j*0.15
VodCommand "Dwell 0.15"
Dot
moverel z,d
Next
moverel z,-d*(l+1)
Next

'_____Text-Subroutine_____
Sub Textsub (x,y,a,m)
Dim fnt,mo

mo=markspeed
markspeed=m
Set fnt = CreateFont("din1451h")
```

```

fnt.Height = 0.5
Jump x,y
VodCommand "Dwell 0.15"
Print fnt,a
markspeed=mo
End Sub

```

• Appendix B: LBIC

Die Methode des LBIC (Laser beam induced current) beruht auf der Messung eines Photostromes, der durch die lokale Anregung der kontaktierten Solarzelle mittels eines schmalbandigen Lasers zustande kommt. Die Abrasterung der Zelle durch lokale Anregung führt zur Variation des Photostromes, sodass sich ein zweidimensionales Bild der Inhomogenitäten (Defekte, Schäden, Shunts, etc.) ergibt. Die Wellenlänge des anregenden Lasers legt die Detektionstiefe und den energetischen Detektionsbereich fest. Bei bekannter eingestrahelter Leistung P_L und Messung des Kurzschlussstromes I_{SC} lässt sich die externe Quanteneffizienz EQE berechnen [Ri98]:

$$EQE := \frac{I_{SC}}{e} \cdot \frac{P_L}{hc/\lambda} \quad (57)$$

e : Elementarladung

h : Planckkonstante

c : Lichtgeschwindigkeit

λ : Laserwellenlänge

Die EQE gibt den durch die einfallende Strahlung erzeugten Strom pro Photon außerhalb der Zelle an. Der durch absorbierte Photonen erzeugte Strom ist mit der internen Quanteneffizienz IQE verknüpft. Für die Schadensanalyse des Laserns der Zellrückseite ist die EQE bei längeren Wellenlängen (hier 980 nm) aussagekräftiger, da die Detektionstiefe entsprechend tief bzgl. der Vorderseite liegt.

• Appendix C: FTIR

Ein FTIR-Spektrometer (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) wird zur spektroskopischen Messung einer Probe im Infrarotbereich eingesetzt. Kernstück des Spektrometers ist ein Interferometer, in dem zwei Strahlen mit breiter Frequenzverteilung und variablem Gangunterschied interferieren. Ohne Probe ergibt sich ein Interferenzbild mit zentralem Maximum (alle Frequenzen addieren sich konstruktiv) und nach außen abklingenden Flanken (maximaler Phasenunterschied). Dieses Grundsignal und etwaige Hintergrundeffekte (Wasserdampf, etc.) werden während der Kalibration herausgefiltert. Das Funktionsprinzip beruht auf der Fouriertransformation, welche die raumbezogene Interferenz in den Impuls- bzw. Frequenzraum abbildet. Dadurch wird das wegabhängige Interferogramm, das durch den Spiegelversatz erzeugt wird, in ein Spektrum der von der Frequenz bzw. der Wellenzahl abhängigen Intensität der transmittierten Strahlung umgewandelt [Gr86].

• Appendix D: ECV, SIMS und Vierpunkt-Messung

Die ECV-Methode (Electrolyte Capacitance-Voltage) basiert auf dem Kontakt des zu messenden Halbleitermaterials mit einer Elektrolytflüssigkeit (s. **Abbildung 47** (A)). Wird diese Schaltung in Sperrrichtung betrieben, so bildet sich ein Schottky-artiger Kontakt aus, aus dem über die Standard-CV-Messung (Mott-Schottky-Gleichung) die Konzentration und die Polarisation der Dotieratome an der Oberfläche bestimmt werden kann. Abwechseln zu dieser Messung wird durch Anlegen einer Durchgangsspannung (p-Typ Emitter) oder durch Beleuchtung (n-Typ Emitter) der Probe die Oberfläche zurückgeätzt. Somit lässt sich schrittweise ein Tiefenprofil des Emitters messen [Ec08].

Die Secondary-Ion-Mass-Spectroscopy (SIMS) wird zur Analyse der Element-Zusammensetzung von Festkörpern (Kristalle, Filme, etc.) eingesetzt. Die Oberfläche wird dazu mit einem Primärionenstrahl abgerastert, der Sekundärionen aus der Probe herausschlägt (s. **Abbildung 47** (B)). Ein Massenspektrometer wertet die Element-, Isotopen- und Molekularzusammensetzung aus. Die Genauigkeit liegt dabei im ppb-Bereich [Sc06].

Die Vierpunkt-Messung wird zur Schicht- und Basiswiderstandsmessung eingesetzt. Die in einer Reihe sitzenden vier Messspitzen werden in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht und ein Strom zwischen den beiden äußersten Spitzen angelegt (s. **Abbildung 47** (C)). Aus dem entstehende Potential zwischen den beiden inneren Spitzen lässt sich der gewünschte Widerstand bestimmen. Die Messung darf dabei dem Probenrand in lateraler Richtung wegen der freien Ausbreitung der Feldlinien nicht zu nahe kommen, um das Ergebnis nicht zu verfälschen [Sc06].

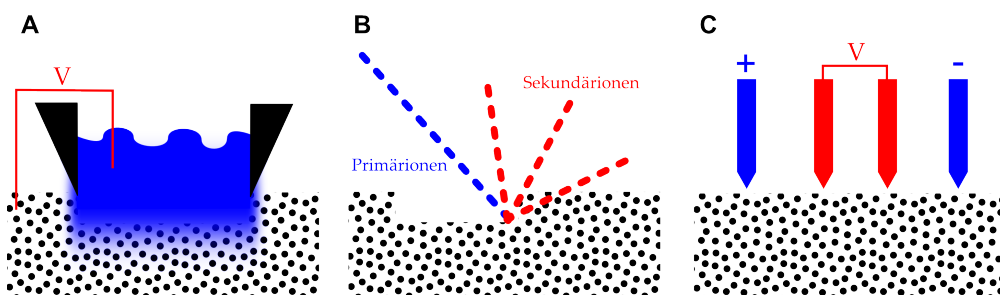


Abbildung 47: Schema unterschiedlicher Dotierkonzentrationsmessmethoden: (A) ECV, (B) SIMS, (C) Vierpunktmessung; Details s. Text

8 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Beschreibung
Al	Aluminium
Al-BSF	Aluminium Back Surface Field
ALD	Atomlagenabscheidung; Atomic Layer Deposition
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AOM	Akusto-optischer Modulator
ARC	Antireflexschicht; Anti reflectance coating
BBr ₃	Bortribromid; Dotierflüssigkeit für Diffusion von p-Typ Emittern
BSF	Back surface field
CCD	ugf. ladungsgekoppeltes Bauelement; Charge-coupled device
CE	Coulomb-verstärkt; Coulomb enhanced
cw	Dauerstrichlaserbetrieb; continuous wave
Cz-Si	Czochralski-Silizium
CP	Politurätzen (Lösung aus HF, HCl und Essigsäure); Chemical Polish
DI	deionisiert
DS	dielektrische Schicht
e	Elektron
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie; energy dispersive X-ray spectroscopy
ECV	Electrolyte Capacitance-Voltage
EQE	externe Quanteneffizienz
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
FZ-Si	Float-Zone-Silizium
GG	thermisches Gleichgewicht
h	Loch (positiver Ladungsträger)
H	Wasserstoff
HAZ	WEZ; heat affected zone
HCl	Chlorwasserstoff; Salzsäure
HF	Fluorwasserstoff; Flußsäure
InLens	Detektor im Strahlengang; Kontrastaufnahmen
IQE	interne Quanteneffizienz
IR	Infrarot
LASER	Light amplification by stimulated emission of radiation
LBIC	Laserstrahl induzierter Strom; Laser beam induced current
LBO	Lithiumtriborat; LiB ₃ O ₅
LD	Lebensdauer der Ladungsträger
LED	Leuchtdiode; Light emitting diode
N	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid; Natronlauge
Nd:YVO ₄	Neodym dotiertes Yttrium-Orthovanadat
n-Typ	negativ dotiert
MCD	Minoritätsladungsträgerdichte; Minority carrier density
MIRHP	Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor; Metal-Oxid-Semiconductor-Field-Effect-Transistor
MPP	Punkt maximaler Leistung; Maximum Power Point

MWPCD	Mikrowellen Photoleitfähigkeitszerfall; Micro wave photoconductance decay
O	Sauerstoff
p-Typ	positiv dotiert
PA-ALD	Plasma unterstützte ALD; plasma assisted ALD
PC	Pockelszelle; Pockels cell
PCD	Photoleitfähigkeitszerfall; Photo conductance decay
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell
PL	Photolumineszenz
POCl ₃	Phosphoroxchlorid; Dotierflüssigkeit für Diffusion von n-Typ Emittern
ppb	Teile pro Milliarde; parts per billion
QSSPC	Quasistatischer Photoleitfähigkeitszerfall; Quasi steady state photoconductance decay
RCA	Radio cooperation of america
REM	Rasterelektronenmikroskop
RLZ	Raumladungszone
RS	Rückseite
SE2	Sekundärelektronendetektor; Topografieaufnahmen
Si	Silizium
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie; secondary ion mass spectroscopy
SiN _x	Siliziumnitrid
SiO ₂	Siliziumoxid
SR	Reflexions-/Transmissionsmessmethode; Spectral response
SRH	Shockley-Read-Hall
Stack	Dielektrische Schichtfolge
STE	ugf. selbst eingefangenes Exziton; self-trapped exciton
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEM ₀₀	transversale elektromagnetische Grundmode
tPCD	transiente PCD; transient PCD
UV	Ultraviolett
VS	Vorderseite
Wafer	Siliziumscheibe
WEZ	Wärmeeinflusszone
Zelle	(unfertige) Solarzelle aus kristalliner Siliziumscheibe

Symbol	Beschreibung
--------	--------------

$A(\mathbf{r})$	komplexe, zeitunabhängige Amplitude
A_0	reale Amplitude
B	Koeffizient der strahlenden Rekombination
c	Lichtgeschwindigkeit
$C_{e/i}$	Wärmekapazität des Elektronen-/Gittersystems pro Volumen
$C_{n/p}$	Augerkonstante für Elektronen/Löcher
d	Schichtdicke; Resonatorlänge
$d_{L/S}$	Schicht-/Substratdicke
d_z	Defokussierhöhe über Laserfokus
D	Ablationspunktdurchmesser (nur geöffnete Fläche)

D_n	Elektronen-Diffusionskonstante
E	Bestrahlungsstärke
\mathbf{E}	Wellenamplitude
$\mathbf{E}(\mathbf{r})$	ebene Welle
E_0	Elektronenstrahlenergie
E_C	Energie der Röntgenlinie
$E_{C/V}$	Energieniveau der Leitungsbandunter-/Valenzbandoberkante
E_g	Bandlücke eines Halbleiters
E_p	Pulsenergie
E_t	Energieniveau der Störstellen
f	Frequenz
f_{abs}	Bruchteil absorbierter Photonen
$F(r)$	Fluenz
F_a	absorbierte Fluenz
F_{max}	maximale Fluenz
F_{mo}	Schmelzfluenz
F_{th}	(Ablations-)Grenzfluenz
FF	Füllfaktor
$G(t, x)_{(av)}$	(mittlere) Generationsrate
$g_{eeh/ehh}$	Konstante der Coulomb-verstärkten Augerrekombination
h	Plancksches Wirkungsquantum
$I(\mathbf{r})$	Intensität
I_0	Sättigungsstrom; maximale Intensität im Strahlzentrum
I_{abs}	Absorptionsanteil der Intensität
I_D	Diodenstrom
I_{int}	Interferenzanteil der Intensität
I_m	Strom am MPP
I_n	Stromdichte
I_{SC}	Kurzschlussstrom
I_{ph}	Photostrom
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
k/\mathbf{k}	Wellenzahl oder Biegungshöhe
k_B	Boltzmannkonstante
k_e	Elektronen-Wärmeleitfähigkeit
n	Brechungsindex
n	Elektronendichte
n_0	Elektronendichte im thermischen Gleichgewicht
n_{av}	mittlere Ladungsträgerkonzentration
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$N_{A/D}$	Akzeptor-/Donorkonzentration
$N_{C/V}$	effektive Zustandsdichten in Leitungs-/Valenzband
N_L	Stickstoffanteil der Schicht
N_{ph}^{1sun}	Photonenfluss bei einer Sonne
N_t	Störstellendichte
M	Modenanzahl
P	Leistung
p	Löcherdichte
p_0	Löcherdichte im thermischen Gleichgewicht
P_{av}	mittlere Leistung
P_{in}	Eingangsleistung

P_L	eingestrahlte Leistung
P_{out}	Ausgangsleistung
P_m	Leistung am MPP
q	Elementarladung
$Q(z)$	Wärmefluss
\mathbf{r}	Raumkoordinate
$R(t, x)$	Rekombinationsrate
S	Laser-Wärmequellterm
S_{eff}	effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
$Si_{L/S}$	Siliziumanteil der Schicht/des Substrats
t	Zeit
T	Temperatur (in Kelvin); Oberflächentransmission
T_0	Anfangstemperatur
$T_{e/i}$	Elektronen-/Gittertemperatur
U	komplexe Wellenfunktion
$U(\mathbf{r})$	komplexe Amplitude
V_m	Spannung am MPP
V_{OC}	offene Klemmenspannung
V_T	thermische Spannung
W	Waferdicke
X_G	Eindringtiefe des Generationsvolumens für Röntgenstrahldetektion
Z	Ordnungszahl
z_0	Rayleighlänge
$\alpha_{(nl)}$	(nichtlinearer) Absorptionskoeffizient
γ	Elektronen-Gitter-Kopplungskoeffizient
γ_{1-4}	Koeffizienten
Δ	Gangunterschied
δ	Phasenversatz
$\Delta n, \Delta p$	Überschussladungsträgerkonzentration
Δv	Linienbreite
$\Delta\sigma$	Photoleitfähigkeitsänderung
ϵ_S	Elastizitätsmodul
η	Wirkungsgrad
κ	Proportionalitätskonstante; Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
$\mu_{n,p}$	Mobilität von Elektronen bzw. Löchern
ν	Frequenz
ν_s	Poissonzahl
ν_{th}	mittlere thermische Ladungsträgergeschwindigkeit
ρ	Dichte
σ	(Photo-)Leitfähigkeit; mechanische Spannung
$\sigma_{n/p}$	Einfangsquerschnitt für Elektronen/Löcher
τ_{aug}	Augerrekombinationslebensdauer
τ_{bulk}	Volumenlebensdauer
τ_e	Elektronen-Abkühldauer
τ_{e-ph}	Elektronen-Gitter Wechselwirkungslebensdauer
τ_{eff}	effektive Ladungsträgerlebensdauer
τ_i	Gitter-Aufheizzeit
τ_n	Elektronenlebensdauer

τ_p	Laserpulsdauer/ Löcherlebensdauer
τ_{rad}	LD der strahlende Rekombination
τ_S	Oberflächenrekombinationslebensdauer
τ_{SRH}	Störstellenrekombinationslebensdauer
ϕ	Wellenphase
$\omega_{0/z}$	Strahlradius im Fokus/Abstand z
ω_p	Plasmafrequenz

9 Quellverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

1	Gaußstrahlfokus [Sa07]	3
2	Prinzip der passiven Modenkopplung (Absorber)	4
3	Flussdiagramm der Ultrakurzpuls-Ablation (nach [Bl74])	7
4	Schema der direkten und indirekten Ablation von Dielektrika (nach [He11])	9
5	Fluenzkurve und Ablationspunktquerschnitt	11
6	Interferenz in dünnen Schichten	14
7	Bandlückenenergie in Abhängigkeit vom N/Si-Verhältnis (nach [Ro94])	16
8	Verluste in der Solarzelle durch Laserbehandlung (nach [Wo05])	17
9	Rekombinationsmechanismen	18
10	IV-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle	21
11	Schematischer Aufbau der Laserquelle	24
12	Messung des Strahlradius ω_0	26
13	Beispiel für den Elementnachweis durch EDX-Messung	27
14	Prozessfluss und Zellgruppen der PERC-Solarzellenserie	32
15	Schema des Laserparameter-Rasters	34
16	Ablationsprozessschritte für 532 nm Wellenlänge	35
17	Ablationsprozessschritte für 1064 nm Wellenlänge	36
18	Übersicht des Einflusses der Laserparameter	38
19	Aufnahmen der Bruchkante 1	39
20	Aufnahmen der Bruchkante 2	40
21	Aufnahmen der Bruchkante 3	40
22	Ablation texturierter Wafer	42
23	Teilablation von Ablationspunkten	43
24	Interferenzabhängige Ablationsgrenze (355 nm)	46
25	Interferenzabhängige Ablationsgrenze (532 nm)	47
26	Interferenzabhängige Ablationsgrenze (1064 nm)	47
27	Ablationsgrenzfluenz von Siliziumnitrid	49
28	Ablationsgrenzfluenz von Schichtsystemen	49
29	Prinzip der EDX-Messung	51
30	Lichtmikroskopaufnahmen unterschiedlicher Siliziumnitridarten/-dicken	52
31	Schema der Waferbiegung durch Druckspannung	54
32	Biegung unterschiedlich beschichteter Wafer	55
33	FTIR Spektren der Siliziumnitride	57
34	Querschnitt des schematischen Generationsvolumens	58
35	Stickstoffanteil und Ausgleichsfunktion der EDX-Messdaten	59
36	N/Si-Verhältnis und H-Anteil gemessen mittels FTIR und EDX	61
37	Lebensdauerermessung mittels MWPCD und PL	63
38	Lebensdauerermessung der ablatierten RS	64
39	Lebensdauerermessung der ablatierten VS	66
40	n-Typ Emitterprofil vor/nach Ablation	67
41	p-Typ Emitterprofil vor/nach Ablation	69
42	n-Typ Emitterprofil für verschiedene Laserparameter (532 nm)	70
43	Lichtmikroskopaufnahmen der Testwafer für Solarzellen	72

44	IV-Kennlinien Ergebnisse	74
45	REM-Aufnahmen von RS-Kontakten	76
46	LBIC-Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 980 nm	77
47	Schema der ECV-, SIMS- und Vierpunktmessung	86

Tabellenverzeichnis

1	Energie diverser Bindungen in SiN _x [Ro94]	16
2	Technische Daten des Talisker Ultra™	25
3	Messwerte für den Strahlradius ω_0	26
4	Schichtvergleich bzgl. der Abscheidemethoden	44
5	Optische Eigenschaften der Siliziumnitride	44
6	Ausgleichskurvenparameter des Interferenzeinflusses	48
7	Laserparameter und EDX-Ergebnisse	53
8	Mechanische Spannung der Siliziumnitridarten	55
9	FTIR-Ergebnisse: Peaks und Integrale	58
10	Extrahierte Daten der EDX-Messung	59
11	Laserparameter für LD-Messung: Al ₂ O ₃ -SiN _x -Schichtsystem	62
12	Laserparameter für LD-Messung: SiN _x	65
13	Laserparameter für n-Typ Emitter	68
14	Laserparameter für p-Typ Emitter	69
15	Laserparameter bei 532 nm für p-Typ Emitter	70
16	Laserparameter der Zellen der IV-Messung	73
17	Laserparameter der Zellen der LBIC-Messung	77

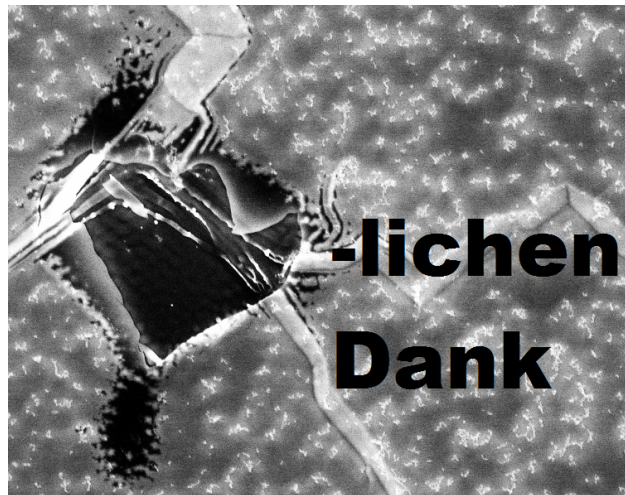
Literaturverzeichnis

- [Ab01] A.G. Aberle, *Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells **65**, 239-248 (2001)
- [Ab99] A.G. Aberle, *Crystalline Silicon Solar Cells - Advanced Surface Passivation and Analysis*, University of New South Wales, Australia (1999)
- [Ar97] M. Arps, *Eigenschaften und Anwendungen von Niedertemperatur-PECVD-Siliziumnitrid*, Wissenschaft & Technik Verlag (1997)
- [As80] D.E. Aspnes, *Spectroscopic Analysis of the Interface Between Si and Its Thermally Grown Oxide*, J. Electrochem. Soc. **127**, 1359-1365 (1980)
- [Bä10] M. Bähr, *Ablation of dielectrics without substrate damage using ultra-short-pulse laser systems*, 25th EuPVSEC, Valencia (2010)
- [Bl74] N. Bloembergen, *Laser-Induced Electric Breakdown in Solids*, IEEE J. Quant. Electr. **QE-10** 375 (1974)
- [Ch07] F. Chen, *Relationship between PECVD silicon nitride film composition and surface and edge passivation*, 22nd EuPVSEC, Milan (2007)
- [Ch09] S. Chopra, *Study of hydrogen passivation in SiN_x:H films using Fourier transform infrared and photoluminescence spectroscopy*, Mat. Sci.-Poland **27**, Nr. 2 (2009)
- [Ch96] B.N. Chichkov, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Appl. Phys. A **63**, 109-115 (1996)
- [Co12] *Operator's Manual - Talisker Ultra - Industrial Picosecond Laser System*; Firma Coherent USA; Stand 02.10.2010 (nicht öffentlich zugängliches Dokument und z.T. persönliche Korrespondenz)
- [Cr91] U. Creutzburg, *Berührungslose Messverfahren zur Bestimmung von Silizium-Materialeigenschaften für Solarzellenanwendungen*, Reihe 21: Elektrotechnik, Nr. 90, VDI Verlag (1991)
- [Da72] F. Dannhäuser, *Die Abhängigkeit der Trägerbeweglichkeit in Silizium von der Konzentration der freien Ladungsträger*, Solid-State Electron. **15** (12), 1371-5 (1972)
- [Di09] S. Diez, *Lebensdauerspektroskopie metallischer Defekte in Silicium und Analyse monokristalliner Materialalternativen*, Dissertation Universität Konstanz (2009)
- [Di11] M. Diez, *Selective laser ablation of thin dielectrics on solar cells*, 26th EuPVSEC, Hamburg (2011)
- [Ec08] *Measurement theory* aus der Anleitung für den 'Wafer Profiler CVP21' der Firma WEP (Ingenieurbüro Wolff für Elektronik- und Programmentwicklungen, Furtwangen im Schwarzwald) (2008)
- [EEG1] EEG § 1: *Erneuerbare-Energien-Gesetz* vom 25.10.2008 geändert am 22.12.2011; http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg_2009/gesamt.pdf

- [Ga07] R. Gauvin, *A Universal Equation for the Emission Range of X Rays from Bulk Specimens*, *Microsc. Microanal.* **13**, 354-357 (2007)
- [Ga10] S. Gall, *Comparison of nanosecond 248 nm and picosecond 355nm laser processes for selective ablation of SiNx material*, 25th EuPVSEC, Valencia (2010)
- [Go97] A. Goetzberger, *Sonnenenergie: Photovoltaik; Physik und Technologie der Solarzelle*, Teubner Verlag, 2. Auflage (1997)
- [Gr08] A. Grohe, *Einsatz von Laserverfahren zur Prozessierung von kristallinen Silizium-Solarzellen*, Dissertation, Universität Konstanz (2008)
- [Gr86] P.R. Griffith, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1986)
- [Ha03] A. Hauser, *Influence of an ammonia activation prior to the PECVD SiN deposition on the solar cell performance*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **75**, 357-362 (2003)
- [Ha98] S. Habermehl, *Stress relaxation in Si-rich nitride thin films*, *J. Appl. Phys.* **83**, Nr. 9, 4672-7 (1998)
- [He05] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg Verlag, 4. Auflage (2005)
- [He10] S. Hermann, *Picosecond laser ablation of SiO₂ layers on silicon substrates*, *Appl. Phys. A* **99**, 151-158 (2010)
- [He11] G. Heinrich, *Investigation of ablation mechanisms for selective laser ablation of silicon nitride layers*, *Energy Procedia* **8**, 592-597 (2011)
- [He20] S. Hermann, *Impact of surface topography and laser pulse duration for laser ablation of solar cell front side passivating SiN_x layers*, *J. Appl. Phys.* **108**, 114514 (2010)
- [He21] S. Hermann, *Laserstrahlablation von SiO₂-Passivierschichten mit Anwendung auf die RISE-EWT-Solarzelle*, Dissertation, Universität Hannover (2011)
- [He26] G. Heinrich, *Influence of pulse duration and surface topography on laser ablation of silicon nitride layers on thin emitters*, 26th EuPVSEC, Hamburg (2011)
- [Ho10] M.A. Hopcroft, *What is the Young's Modulus of Silicon?*, *Journal of Microelectromechanical Systems*, **19**, Issue 2, 229-238 (2010)
- [Kn09] A. Knorz, *Selective Laser Ablation of SiN_x Layers on Textured Surfaces for Low Temperature Front Side Metallizations*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 127-136 (2009)
- [Kn20] A. Knorz, *Laser ablation of antireflection coatings for plated contacts yielding solar cell efficiencies above 20%*, 24th EuPVSEC, Hamburg (2009)
- [Ko01] S.G. Koulikov, *Ultrafast microscopy of laser ablation of refractory materials: ultra low threshold stress-induced ablation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **145**, 183-94 (2001)
- [Ku95] H.K.T. Kumar, *Analysis of mode-locked internally frequency doubled broad-band continuous wave lasers*, *Pramana - Journal of physics* **44**, Nr. 3, 237-48 (1995)

- [La78] W.A. Lanford, *The hydrogen content of plasmadeposited silicon nitride*, J. Appl. Phys. **49**, 2473-7 (1978)
- [Le98] M. Lenzner, *Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics*, Phys. Rev. Lett. **80** (18), 4076-4079 (1998)
- [Li82] J.M. Liu, *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes*, Optics Letters **7** [5] 196 (1982)
- [Lu88] G. Lucovsky, *Deposition of silicon-based dielectrics by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Journal of crystal growth **86**, 804-14 (1988)
- [Lu89] G. Lucovsky, *Formation of thin film dielectrics by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition (remote PECVD)*, Appl. Surf. Sci. **39**, 33-56 (1989)
- [Ma05] S. Martin, *Zerstörmechanismen in optischen Materialien bei Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen*, Dissertation, FU Berlin (2005)
- [Ma20] K.D. Mackenzie, *Stress control of Si-based PECVD dielectrics*, 207th Electrochemical Society Meeting, Quebec City (2005)
- [Mi88] P.W. Milonni, *Lasers*, Wiley Verlag, 2. Auflage (1988)
- [Na99] H. Nagel, C. Berge, A.G. Aberle, *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*, J. Appl. Phys., **86** (11), 6218-21 (1999)
- [No02] G.R. Nowling, *Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure*, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, 97-103 (2002)
- [OD64] J.J. O'Dwyer, *The theory of dielectric breakdown of solids* Clarendon, New York, Oxford (1964)
- [Pe12] T. Pernau, *Crystalline solar cells with selective emitters*, Laser Technik Journal **9**, Nr. 3, 29-32 (2012)
- [Pe99] T. Pernau, *Lebensdauerbestimmung und orts aufgelöste Messung der Quantenausbeute an kristallinem Silizium*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1999)
- [Pr98] P.P. Pronko, *Avalanche ionization and dielectric breakdown in silicon with ultrafast laser pulses*, Phys. Rev. B **58**, No. 5, 2378-90 (1998)
- [Re05] S. Rein, *Lifetime Spectroscopy*, Springer Verlag (2005)
- [Re93] K.P.J. Reddy, *Pulsewidth analysis in a mode locked internally frequency doubled Ti:sapphire laser*, J. Appl. Phys. **74**, 5913 (1993)
- [Re98] S. Rein, *Untersuchung der Degradation der Ladungsträgerlebensdauer in Czochralski-Silizium*, Diplomarbeit, Universität Freiburg (1998)
- [Ri98] M. Rinio, *LBIC investigations of the lifetime degradation by extended defects in multi-crystalline solar silicon*, Solid State Phenomena **63-64**, 115-22 (1998)

- [Ro94] J. Robertson, *Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride*, Philosophical Magazine B, Vol. 69, No. 2, 307-326 (1994)
- [Ro97] A. Rohatgi, *Design, fabrication, and analysis of greater than 18 % efficient multicrystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells **48**, 187-197 (1997)
- [Ru01] P. Rudolph, *Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂*, Dissertation, FU Berlin (2001)
- [Ru75] W. Runyan, *Semiconductor measurements and instrumentation*, Texas Instruments electronics series (1975)
- [Sa07] B.E. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of photonics*, Wiley Verlag, 2. Auflage (2007)
- [Sa09] R.E. Sah, *Stress changes in silicon nitride thin films on thermal cycling and deconvolution of separate contributions*, 215th ECS Meeting/Trans. **19**, Nr. 2, 443-53 (2009)
- [Sc06] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3. Edition, John Wiley & Sons, Inc. (2006)
- [Sh52] W. Shockley, *Statistics of the recombinations of holes and electrons*, Phys. Rev. **87** 835-42 (1952)
- [Si99] S. Siano, *Variable energy blast modeling of the stress generation associated with laser ablation*, Appl. Phys. Lett. **74**, 1233-5 (1999)
- [So12] *Statistische Zahlen der deutschen Solarstrombranche (Photovoltaik); Statistikbericht des 'Bundesverband Solarwirtschaft e.V.' im April 2012*
- [St11] B. Steuer, *Aufbau eines Photolumineszenz-Messplatzes zur Charakterisierung von Wafern und Solarzellen aus kristallinem Silizium*, Diplomarbeit Universität Konstanz (2011)
- [St95] B.C. Stuart, *Laserinduced damage in dielectrics with ns to ps pulses*, Phys. Rev. Lett. **74** (12), 2248-2251 (1995)
- [Wa07] H.-G. Wagemann, *Photovoltaik; Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*, Teubner Verlag, 1. Auflage (2007)
- [Wa10] X. Wang, *Laser-induced damage threshold of silicon in millisecond, nanosecond and picosecond regimes*, J. of Appl. Phys. **108**, 033103 (2010)
- [Wa86] H. Watanabe, *Properties of silicon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiH₄-N₂ mixtures*, Thin Solid Films **136**, 77-83 (1986)
- [Wo05] W. Wolke, *Kathodenzerstäubung zur Beschichtung von kristallinen Silizium-Solarzellen*, Dissertation, Universität Freiburg (2005)
- [WW09] *Schluss mit Subventionen für Solarstorm; Pressemitteilung der 'Wirtschaftswoche' vom 23.09.2009*
- [Zw93] A.D. Zweig, *Stress generated in polyimide by excimerlaser irradiation*, J. Appl. Phys. **74**, 4181-9 (1993)



Ich möchte mich in erster Linie bei allen am Lehrstuhl Hahn für die Hilfsbereitschaft bedanken, die ein so produktives Arbeiten ermöglichte. Insbesondere möchte ich den folgenden Personen danken:

- **Meinen Eltern** für die Unterstützung in jeder Hinsicht. Danke
- Herrn **Prof. Giso Hahn** als Betreuer dieser Masterarbeit
- Herrn **Prof. Johannes Boneberg** für die Zweitkorrektur dieser Arbeit
- Frau **Dr. Barbara Terheiden** für die Betreuung dieser Arbeit und die Tipps zum Gelingen der Experimente
- Frau **Sibylle Ohl** für das Überleben ihres ersten Masterstudentens, die ergebnisreichen Diskussionen, die fruchtbaren Anregungen und die Vergebung durch Schokolade
- **MIKE** für seinen stoischen Charme, seine alles durchdringenden Radianz, sein lebhaft lautes Surren, seine verzerrte Produktivität und natürlich sein um Welten zu großes Gewicht von 3 Tonnen um ihn aus dem Fenster zu werfen, wenn er mal wieder herumzickte
- Meinen **Bürokolleginnen und -kollegen** für die entspannte Arbeitsumgebung
- Frau **Lisa Mahlstaedt** für den Durchblick im Reinraum und bei Diffusionen jeglicher Art
- Frau **Barbara Rettenmaier** und Herrn **Christian Gründler** für die technischen Umbauten und das 'Leihwerkzeug'
- Frau **Annika Zuschlag** für die umfangreiche Einführung ins REM
- Den Mitarbeitern der Firma **3DMICROMAC**. Jungs, eure Telefonnummern werd' ich vermutlich nie mehr vergessen
- Und natürlich **all jenen** die nur mal 'kurz' was gelasert haben wollten