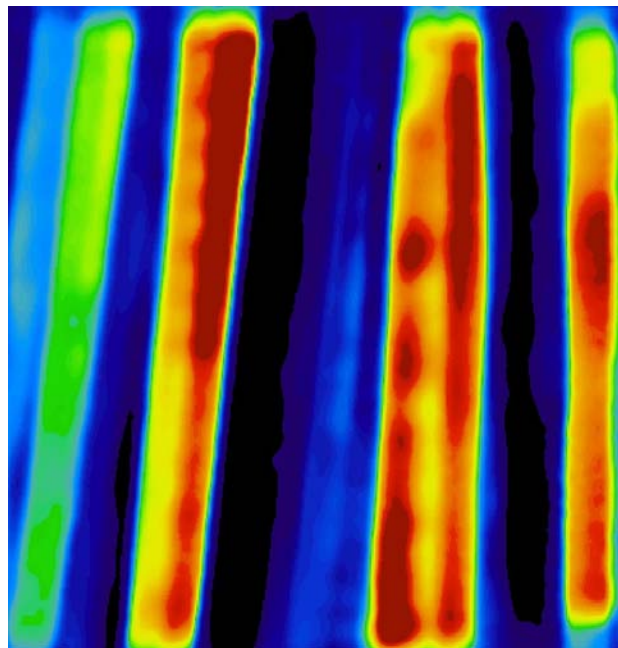


UNIVERSITÄT KONSTANZ

PHOTOVOLTAIK-ABTEILUNG

Untersuchung von dielektrischer Rückseitenpassivierung für EFG-Solarzellen

Jan Ebser



Diplomarbeit im Fach Physik

Juli 2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Giso Hahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Paul Leiderer

Die Abbildung auf der Titelseite zeigt ein farbkodiertes Bild einer orts aufgelösten μ PCD-Lebensdauer messung. Die Probe aus EFG-Silizium ist mit Al_2O_3 dielektrisch passiviert.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Silizium-Solarzellen | 3 |
| 2.1.1 | Funktionsweise | 3 |
| 2.1.2 | Standard-Herstellungsprozess und Aufbau | 4 |
| 2.1.3 | Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess der Universität Konstanz | 6 |
| 2.2 | Rekombination von Minoritätsladungsträgern | 8 |
| 2.3 | Oberflächenpassivierung | 11 |
| 2.3.1 | Chemische Passivierung | 11 |
| 2.3.2 | Feldeffektpassivierung durch feste Ladungen | 11 |
| 2.4 | Wasserstoffpassivierung im Kristallvolumen | 13 |
| 2.4.1 | Modell der Wasserstoffpassivierung | 13 |
| 2.4.2 | Wasserstoffpassivierung durch PECVD-SiN _x :H | 14 |
| 2.4.3 | Wasserstoffpassivierung durch MIRHP | 15 |
| 3 | Technologie | 17 |
| 3.1 | Silizium-Herstellung | 17 |
| 3.1.1 | Monokristallines Silizium | 17 |
| 3.1.2 | Multikristallines, blockgegossenes Silizium | 18 |
| 3.1.3 | Multikristallines Foliensilizium | 18 |
| 3.2 | Waferreinigung | 20 |
| 3.3 | Verfahren zur dielektrischen Passivierung von Oberflächen | 22 |
| 3.3.1 | Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) | 22 |
| 3.3.2 | Atomic Layer Deposition (ALD) | 22 |
| 4 | Messmethoden | 27 |
| 4.1 | Messung der Minoritätsladungsträger-Lebensdauer | 27 |
| 4.1.1 | QSSPC und Transient-PCD | 27 |
| 4.1.2 | μPCD | 29 |
| 4.1.3 | Photolumineszenz (PL) | 35 |
| 4.2 | Ellipsometrie | 35 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3 | Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) | 37 |
| 5 | Ergebnisse | 39 |
| 5.1 | Präparation von Lebensdauerproben | 39 |
| 5.2 | Detailuntersuchungen an Al ₂ O ₃ -Oberflächen-Passivierschichten | 41 |
| 5.2.1 | Schichtdickenuntersuchung | 41 |
| 5.2.2 | Einfluss der Annealtemperatur | 43 |
| 5.2.3 | Anneal in atomarem Wasserstoff | 46 |
| 5.2.4 | Einfluss einer zusätzlichen SiN _x :H-Schicht | 53 |
| 5.2.5 | Feueruntersuchungen | 58 |
| 5.2.6 | Chemische Stabilität von Al ₂ O ₃ | 61 |
| 5.3 | Laser Fired Contacts (LFCs) | 63 |
| 5.4 | Hocheffizienz-Solarzellen mit Al ₂ O ₃ -Rückseitenpassivierung | 66 |
| 6 | Zusammenfassung und Ausblick | 71 |
| | Abbildungsverzeichnis | 73 |
| | Literaturverzeichnis | 76 |
| | Erklärung | 79 |
| | Danksagung | 81 |

1 Einleitung

Die heutige Energieversorgung der Menschheit basiert vor allem auf der Verbrennung von fossilen Energieträgern wie Erdöl, Erdgas und Kohle. Diese sind jedoch nur in begrenzter Menge verfügbar und verursachen zudem klimaschädliche Verbrennungsgase. In Zukunft muss deshalb auf die Nutzung erneuerbarer Energiequellen umgestellt werden um die Energieversorgung einer weiter wachsenden Weltbevölkerung sicherzustellen und den durch den Treibhauseffekt bedingten Klimawandel abzumildern. Solarzellen aus kristallinem Silizium sind heute schon ein effizientes Mittel um Sonnenlicht direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Um die photovoltaische Stromerzeugung wirtschaftlicher zu machen, wird sowohl an Konzepten für immer effizientere Solarzellen geforscht, als auch versucht beim Material und den Herstellungsprozessen Kosten einzusparen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Verbesserung der Solarzellenrückseite durch den sehr aktuellen Hocheffizienz-Ansatz der dielektrischen Rückseitenpassivierung untersucht. Diese kann, besonders da Oberflächeneffekte durch immer dünnere Solarzellen und höhere Materialqualität an Bedeutung gewinnen, einen wichtigen Beitrag zur Steigerung der Solarzellenwirkungsgrade leisten. Schwerpunkt ist hierbei eine Oberflächenpassivierung durch Aluminiumoxid (Al_2O_3), welches mittels Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) auf Silizium aufgebracht werden kann. In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass mit Al_2O_3 eine exzellente und langzeitstabile Oberflächenpassivierung für p-dotiertes Silizium erreicht werden kann, ohne das Silizium-Substrat potentiell schädlichen Hochtemperatur-Schritten auszusetzen. In dieser Arbeit soll die Anwendbarkeit von Al_2O_3 auf multikristallines Foliensilizium untersucht werden. Dabei wird das nach dem „Edge-defined Film-fed Growth“- (EFG-) Verfahren hergestellte Material der Firma Schott Solar verwendet. Dieses wird im Gegensatz zu multikristallinem, blockgegossenem Silizium direkt aus der Silizium-Schmelze in eine für Solarzellen geeignete Form gezogen. Dadurch werden Sägeverluste vermieden und somit aufwändig gereinigtes Silizium eingespart.

Für die ersten Untersuchungen werden Silizium-Scheiben (Wafer) beidseitig mit Al_2O_3 dielektrisch passiviert und Minoritätsladungsträger-Lebensdauermessungen durchgeführt. Dadurch lassen sich Material- und Passivierqualität bestimmen und die relevanten Prozesse aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse optimieren. Anschließend wird die Al_2O_3 -Schicht in einen Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess als Rückseitenpassivierung integriert um anhand des Wirkungsgrades das Potential dieses Ansatzes für die zukünftige photovoltaische Stromerzeugung zu demonstrieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Silizium-Solarzellen

An dieser Stelle werden einige, für das Verständnis dieser Arbeit wichtige Teilaspekte der grundlegenden Funktionsweise und Herstellung von Silizium-Solarzellen dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Thematik findet sich zum Beispiel in [32] oder [8].

2.1.1 Funktionsweise

In einem Halbleiter, in diesem Fall Silizium (Si), können durch Absorption von Photonen Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Die Photonenenergie muss dabei mindestens der Energie der Bandlücke des Halbleiters entsprechen, welche bei Silizium bei einer Temperatur von 300 K 1,12 eV beträgt. Für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie durch Silizium-Solarzellen kann deshalb nur ein Anteil des Sonnenspektrums bis hin zur Absorptionskante von circa 1100 nm im nahen Infrarot genutzt werden.

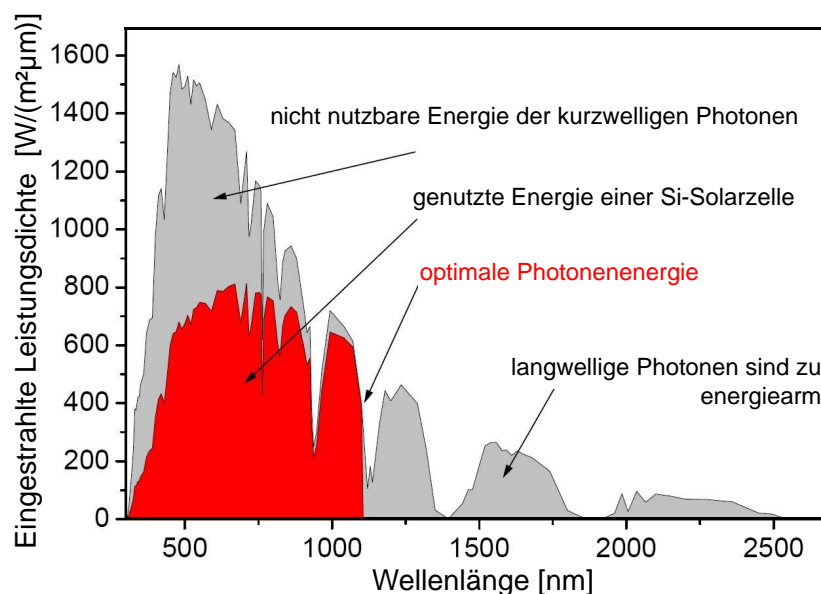


Abbildung 2.1 Spektrum der Sonne auf der Erdoberfläche unter Einstrahlung in einem Winkel von 48° (AM1.5). Der durch einfache Si-Solarzellen genutzte Anteil ist rot eingefärbt (nach [7]).

Abbildung 2.1 zeigt das Sonnenspektrum auf der Erdoberfläche unter Einstrahlung in einem Winkel von 48° . Der wellenlängenabhängige Intensitätsverlauf entsteht durch die spektrale Intensitätsverteilung der Sonne (Schwarzkörperstrahlung) sowie Absorption und Streuung in der Erdatmosphäre. Dabei wird bei diesem Einfallswinkel die eineinhalbfache Dicke der Erdatmosphäre vom Sonnenlicht durchdrungen (oft als Air Mass 1.5 oder AM1.5 bezeichnet). Der rot eingefärbte Bereich markiert die durch einfache Silizium-Solarzellen nutzbare Energie. Auch im kurzwelligen Bereich wird nicht die gesamte Energie des Sonnenlichts genutzt. Die kurzwelligen Photonen besitzen mehr Energie als sie für die Anregung eines Elektrons über die Bandlücke vom Valenzband ins Leitungsband benötigen. Der Überschuss wird durch Phononen an den Silizium-Kristall abgegeben, während das angeregte Elektron an die Leitungsband-Unterkante relaxiert.

Wenn ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angehoben wird, verbleibt im Valenzband ein positiv geladenes Loch, weshalb von der Generation eines Elektron-Loch-Paares gesprochen wird. Eine Solarzelle besteht im Wesentlichen aus zwei Bereichen mit unterschiedlich dotiertem Silizium, der Basis und dem Emitter. Im Grenzbereich dieser beiden Bereiche bildet sich der für die Funktionsweise einer Solarzelle notwendige p-n-Übergang aus. Am p-n-Übergang existiert an der Raumladungszone ein elektrisches Feld, welches generierte Elektronen und Löcher räumlich trennt. Bei Beleuchtung der Solarzelle baut sich so zwischen Basis und Emitter eine Spannung auf, welche über Metall-Kontakte zwischen Vorder- und Rückseite abgegriffen werden kann.

2.1.2 Standard-Herstellungsprozess und Aufbau

Dieser Arbeit wird das in der Industrie vorherrschende Bauprinzip der p-Typ-Solarzelle (siehe Abbildung 2.3) zu Grunde gelegt. Dabei bildet eine mit Bor p-dotierte Silizium-Scheibe (Wafer) die Basis. Verschiedene Verfahren zur Herstellung dieser Wafer werden in Abschnitt 3.1 erläutert.

Ein typischer industrieller Herstellungsprozess einer Solarzelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt und wird im Folgenden beschrieben. Die Oberflächen des Wafers werden in der Regel texturiert, um die Einkopplung des auftreffenden Sonnenlichts in die Solarzelle zu verbessern. Gesägte Silizium-Wafer (siehe Abschnitt 3.1) werden meist nasschemisch texturiert. Für multikristalline Wafer wirkt dabei der Sägeschaden an der Oberfläche als Ausgangsstruktur, an der die Texturlösung ansetzen kann. Monokristalline Oberflächen in (100)-Orientierung können in alkalischen Lösungen anisotrop geätzt werden. Dadurch entstehen Pyramidenstrukturen, welche eine sehr geringe Lichtreflexion an der Oberfläche ermöglichen. Bei multikristallinen Silizium-Materialien würden bei dieser Methode nur einzelne Kristallite, welche eine (100)-Orientierung aufweisen, texturiert. Deshalb wird stattdessen eine isotrop ätzende, saure Lösung verwendet.

Nach einer Reinigung der Wafer (siehe dazu Abschnitt 3.2) wird durch Eindiffusion von Phosphor in die Oberfläche die ursprüngliche p-Dotierung überkompensiert und ein stark n-dotierter Emitter geschaffen. Das dabei entstehende Phosphor-Silikat-Glas (P-Glas) wird mit verdünnter Flusssäure (HF) entfernt. Durch den Prozessschritt der Kantenisolation wird gewährleistet, dass Vorder- und Rückseite der fertigen Solarzelle elektrisch getrennt sind. Auf der Vorderseite (VS) wird der Wafer anschließend unter Verwendung der PECVD-Methode (siehe Abschnitt 3.3.1) mit einer Antireflexschicht aus Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) beschichtet. Diese $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht passiviert zugleich den Emitter.

Die Metall-Kontakte auf Vorder- und Rückseite werden beim industriellen Herstellungsprozess unter Anwendung eines Siebdruckverfahrens aufgebracht und anschließend in einem Durchlauf-Gürtelofen eingefeuert. Dabei entsteht auf der Vorderseite der elektrische Kontakt zum Emitter durch die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Antireflexschicht hindurch. Auf der Rückseite sorgt die ganzflächige Kontaktierung mit Aluminium zusätzlich für eine höher p-dotierte Schicht, da Aluminium in das Silizium einlegiert wird. Dadurch entsteht ein elektrisches Rückseitenfeld (Back Surface Field, BSF), welches die Rekombinationsverluste an der Rückseite vermindert, indem es durch eine zusätzliche Bandverbiegung Elektronen von der Oberfläche abhält.

Zum Schluss werden die produzierten Solarzellen charakterisiert. Die wichtigste Untersuchung ist hierbei die Messung der I-V-Kennlinie. Dadurch werden die wichtigsten Solarzellenparameter - die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), die offene Klemmspannung (V_{oc}), der Füllfaktor (FF) und der Wirkungsgrad (η) - bestimmt.



Abbildung 2.2 Prozessdiagramm eines in der Industrie angewendeten Herstellungsprozesses für Silizium-Solarzellen.

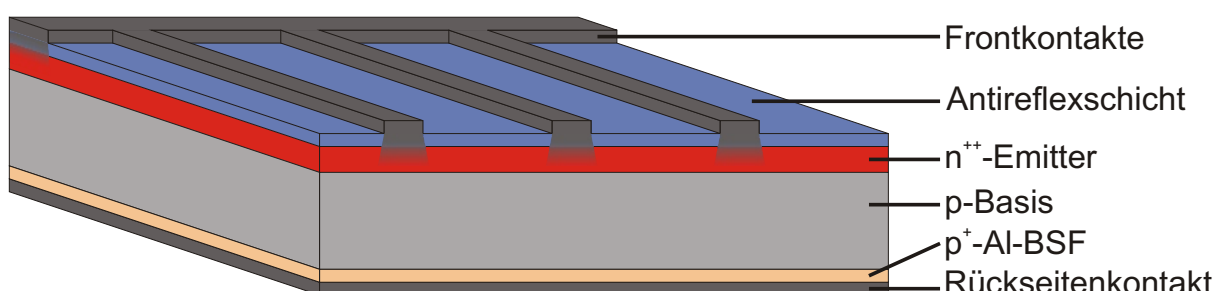


Abbildung 2.3 Aufbau einer Industrie-Solarzelle (Ausschnitt, nicht maßstabsgetreu).

2.1.3 Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess der Universität Konstanz

Es gibt verschiedene Ansätze den Wirkungsgrad von Solarzellen im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Industrie-Solarzellen zu erhöhen. Die Herstellung von Hocheffizienz-Solarzellen ist jedoch deutlich komplexer und umfasst viele aufwändige Prozessschritte, die noch nicht in der Massenproduktion integriert sind. Üblicherweise werden komplexe Herstellungsprozesse nur auf extrem hochwertigen monokristallinen Silizium-Materialien (siehe 3.1.1) angewendet.

Im Folgenden wird ein Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess vorgestellt, der an der Universität Konstanz speziell für die Anwendung auf Materialien mit geringerer Qualität, wie zum Beispiel multikristalline Foliensilizium-Materialien (siehe dazu Abschnitt 3.1.3), angepasst wird. Dieser Prozess bietet die Möglichkeit reproduzierbare Ergebnisse auf hohem Niveau zu erzielen und somit das Wirkungsgradpotential des jeweiligen Materials zu untersuchen.

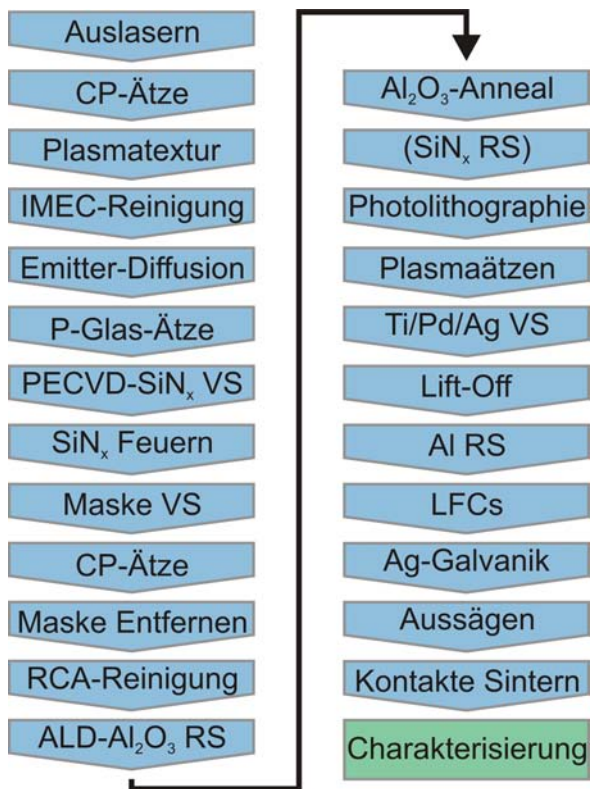


Abbildung 2.4 Prozessdiagramm des an der Universität Konstanz auf multikristallines Foliensilizium angewendeten Hocheffizienz-Solarzellen-Prozesses.

angewendet werden kann. Nach einer IMEC-Reinigung (siehe dazu Abschnitt 3.2) folgt die Phosphor-Emitterdiffusion. Danach wird das Phosphor-Silikatglas, welches bei der Diffusion entsteht, wieder entfernt. Es folgt die PECVD-SiN_x:H-Schicht auf der Vorderseite, welche den Emitter passiviert und als Antireflexschicht wirkt. Durch das anschließende

Die komplette Prozessabfolge ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Zuerst werden die Wafer auf ein Format von 50x50 mm² ausgelasert. Anschließend werden die Proben geätzt um Schädigungen an der Oberfläche zu entfernen (Genauerer dazu in Abschnitt 3.2). Nun folgt mit der Plasma-Textur ein Prozessschritt speziell für Foliensilizium-Materialien. Diese besitzen keinen Sägeschaden und zudem vor allem Körner in (110)- und (111)-Orientierung (siehe [9]). Sie können deshalb nicht mit der Standardtextur für multikristallines Silizium nasschemisch texturiert werden, sondern erfordern gänzlich andere Methoden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Plasma-Textur mit SF₆ und O₂, welche sehr kleine, einige 100 nm große, schwammartige Oberflächenstrukturen erzeugt (siehe[10]). Ein Vorteil dieser Methode gegenüber nasschemischer Texturierung ist, dass die Textur einseitig auf die Vorderseite der Solarzelle

Feuern wird atomarer Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht freigesetzt und eine Passivierung von Defekten im Kristallvolumen erreicht (siehe Abschnitt 2.4).

Schließlich wird die Vorderseite durch eine Maske geschützt und die unerwünschte Emitterschicht auf der Rückseite durch einen Ätzschritt entfernt.

Auf der RCA-gereinigten Rückseite (siehe dazu Abschnitt 3.2) wird eine dielektrische Passivierschicht aufgebracht, in diesem Fall eine ALD- Al_2O_3 -Schicht. Diese ersetzt das Al-BSF der Industrie-Solarzellen mit siebgedruckter Rückseite. Die Al_2O_3 -Schicht wird annealt und/oder mit einer zusätzlichen Schutzschicht aus PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ versehen (siehe Abschnitt 5.2.4).

Ein weiterer Hauptunterschied dieses Hocheffizienz-Ansatzes im Vergleich zum industriellen Herstellungsprozess sind die Vorderseitenkontakte, die über eine photolithographisch erzeugte Maske definiert und anschließend aufgedampft werden. Mit der Methode der Photolithographie lassen sich Masken mit Strukturen von wenigen μm Breite herstellen. Die auf der Si-Oberfläche befindliche $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht wird an den von der Maske freigelassenen Stellen in einem Plasmaschritt abgeätzt. Danach werden unter Einsatz eines Elektronenstrahlverdampfers Frontkontakte aus einigen zehn nm dicken Schichten von Titan (Ti), Palladium (Pd) und Silber (Ag) aufgedampft. Die drei verschiedenen Metalle sind nötig um einen geringen Kontaktwiderstand zum Emitter mit einer guten Haftung zu kombinieren. Die photolithographische Maske wird anschließend wieder entfernt. Auf die Ti-Pd-Ag-Saatschicht der Vorderseitenkontakte wird zum Schluss des Solarzellen-Prozesses galvanisch Silber abgeschieden. Dadurch wird die Querschnittsfläche der Kontakte vergrößert und so eine hohe Leitfähigkeit erreicht. Ein Vorteil dieser Art von Vorderseitenkontakten ist die im Vergleich zu siebgedruckten Kontakten geringere Abschattung der Solarzellenfläche. Außerdem können schwächer dotierte Emitter zuverlässig kontaktiert werden.

Auf der Rückseite wird auf die dielektrische Passivierschicht ganzflächig Aluminium aufgedampft und dieses schließlich über Laser-gefeuerte Punktkontakte (Laser Fired Contacts, LFCs) [26] mit dem Silizium kontaktiert (siehe dazu Abschnitt 5.3).

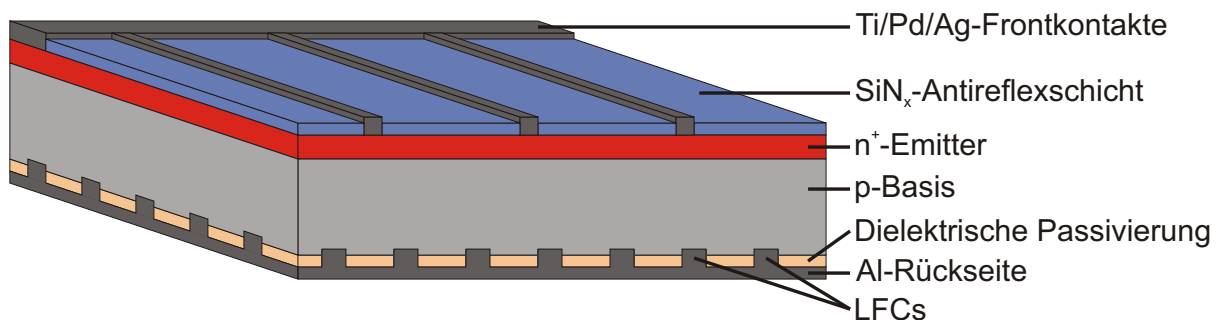


Abbildung 2.5 Aufbau einer Solarzelle, hergestellt nach dem Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess, der an der Universität Konstanz auf multikristalline Foliensilizium-Materialien angewendet wird (Ausschnitt, nicht maßstabsgetreu).

Dann werden aus jedem $50 \times 50 \text{ mm}^2$ großen Wafer vier $20 \times 20 \text{ mm}^2$ große Solarzellen ausgesägt. Zur Verringerung der Kontaktwiderstände folgt ein Temperatur-Schritt bei etwa 350°C in einer Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff (Kontakte Sintern).

Abbildung 2.5 zeigt eine Skizze der fertigen Hocheffizienz-Solarzelle, die zum Schluss charakterisiert wird.

2.2 Rekombination von Minoritätsladungsträgern

Die durch Absorption von Photonen erzeugten Elektron-Loch-Paare im Halbleiter bleiben nicht auf Dauer bestehen. Es tritt der bei Solarzellen unerwünschte, der Generation entgegenwirkende Effekt der Rekombination auf, indem sich ein Elektron aus dem Leitungsband und ein Loch aus dem Valenzband neutralisieren. Der beim Rekombinationsprozess freiwerdende Energiebetrag wird abgestrahlt oder vom Gitter aufgenommen. Es gibt verschiedene Arten der Rekombination (siehe Abbildung 2.6), die im Folgenden beschrieben werden.

Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination (Lumineszenz) ist der umgekehrte Prozess der Absorption. Es wird ein Photon mit Energie entsprechend der Bandlücke abgegeben. Bei Silizium, einem indirekten Halbleiter (Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum weisen unterschiedliche Kristallimpulse auf), wird für diesen Prozess zusätzlich ein Phonon benötigt, um die Impulsbilanz auszugleichen. Die strahlende Rekombination im indirekten Halbleiter ist also ein Drei-Teilchen-Prozess und daher unwahrscheinlich. In Abschnitt 4.1.3 wird die Messmethode der Photolumineszenz erklärt, die auf dieser Art der Rekombination beruht.

Auger-Rekombination

Bei der Auger-Rekombination wird die freiwerdende Energie an ein anderes Elektron im Leitungsband oder an ein Loch im Valenzband abgegeben. Dieses gibt seine Energie anschließend über Stöße an das Kristallgitter ab und relaxiert so zur Bandkante. Da für die Auger-Rekombination ein zusätzlicher Ladungsträger notwendig ist, findet dieser Rekombinationsprozess vor allem bei Halbleitermaterialien mit hoher Ladungsträgerdichte, das bedeutet mit starker Dotierung (wie zum Beispiel im Emitter) oder bei hoher Injektion, statt.

Störstellenrekombination

Störstellenrekombination findet an Rekombinationszentren wie zum Beispiel an Fremdatomen, Fehlstellen, Versetzungen und Korngrenzen im Halbleiterkristall statt. Diese Kristalldefekte führen zu Energie-Niveaus innerhalb der Bandlücke (E_S in Abbildung 2.6). Die Energie eines Elektron-Loch-Paares kann dort in mehreren Schritten überwiegend durch Phononen an den Halbleiter-Kristall abgegeben werden, was

sehr viel wahrscheinlicher ist als eine Abgabe in einem Schritt. Dieser, in Silizium vorherrschende Prozess, wird für Punktdefekte vereinfacht durch die Theorie von Shockley, Read und Hall (SRH) beschrieben (siehe [12] und [28]).

Oberflächenrekombination

An der Kristalloberfläche existieren offene Bindungen ("dangling bonds"), die ebenfalls zu zusätzlichen, parasitären Zuständen innerhalb der Bandlücke führen. Eine dort stattfindende Störstellenrekombination wird als Oberflächenrekombination bezeichnet.

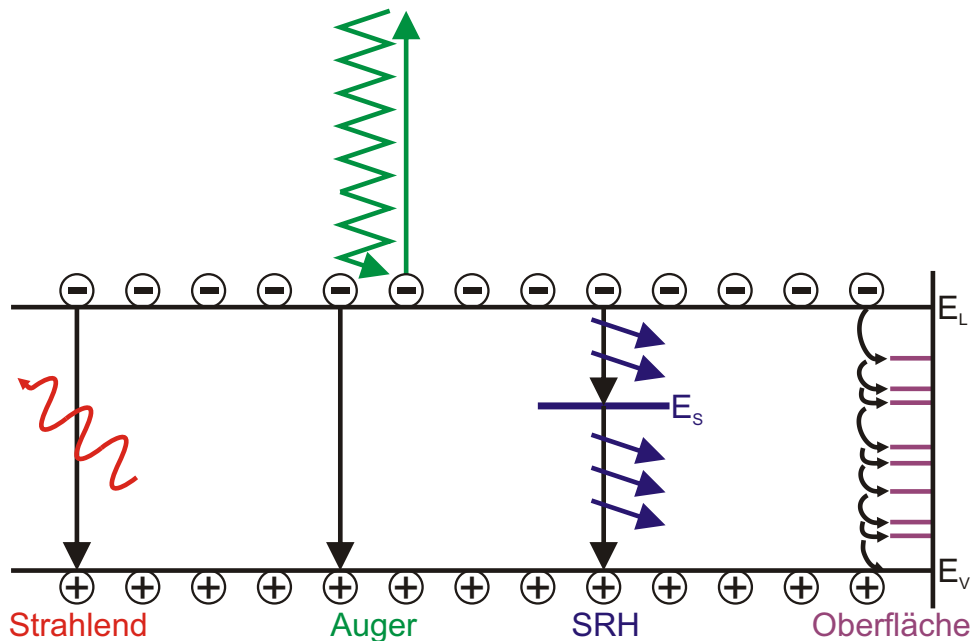


Abbildung 2.6 Veranschaulichung der verschiedenen Rekombinationsmechanismen im Energiediagramm.

Zur quantitativen Beschreibung wird die Rekombinationsrate R verwendet. Diese setzt sich aus Termen der Ladungsträgerdichte der verschiedenen Rekombinationsmechanismen zusammen. Die wichtigste Messgröße ist in diesem Zusammenhang die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer τ , welche im Folgenden einfach als Lebensdauer bezeichnet wird. Sie ist definiert als die Zeit, zu der noch der Anteil $1/e$ der ursprünglich angeregten Ladungsträgerkonzentration vorhanden ist. Eine große Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger ist für den Wirkungsgrad einer Solarzelle von entscheidender Bedeutung, denn die Diffusionslänge $L = \sqrt{D \cdot \tau}$ mit dem Diffusionskoeffizienten D muss ausreichen um das elektrische Feld am p-n-Übergang zu erreichen, welches die Ladungsträger räumlich trennt. Die Definition der Lebensdauer über die Rekombinationsrate lautet wie folgt:

$$\tau = \frac{1}{R} \tag{2.1}$$

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Rekombinationsmechanismen setzt sich die gesamte Ladungsträger-Lebensdauer folgendermaßen zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{strahlend}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad (2.2)$$

Für die Grenzfälle der Niedriginjektion und Hochinjektion lassen sich die einzelnen Terme vereinfacht darstellen (siehe [27]). Bei Niedriginjektion, wenn die Minoritäts-Überschussladungsträgerdichte Δn viel geringer als die Majoritätsladungsträgerdichte im Gleichgewicht p_0 (entspricht den elektronisch aktiven Dotieratomen) ist ($\Delta n \ll p_0$), gilt:

$$\tau_{\text{strahlend}} \propto \frac{1}{p_0} \quad \tau_{\text{Auger}} \propto \frac{1}{p_0^2} \quad \tau_{\text{SRH}} \approx \tau_n \quad (2.3)$$

wobei τ_n die Lebensdauer der Elektronen als Minoritäten bezeichnet. Bei Niedriginjektion ist die Lebensdauer folglich unabhängig von Δn .

Für den Fall der Hochinjektion ($\Delta n \gg p_0$) gilt andererseits:

$$\tau_{\text{strahlend}} \propto \frac{1}{\Delta n} \quad \tau_{\text{Auger}} \propto \frac{1}{\Delta n^2} \quad \tau_{\text{SRH}} \approx \tau_p + \tau_n \quad (2.4)$$

Bei höherer Überschussladungsträgerdichte Δn wird demnach die Lebensdauer zunehmend durch Auger-Rekombination verringert.

Ein weiterer wichtiger Begriff ist die effektive Lebensdauer τ_{eff} , welche sich aus den Anteilen von Kristallvolumen und Oberfläche zusammensetzt.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Volumen}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Oberfläche}}} \quad (2.5)$$

Bei jeder Lebensdauerermessung wird diese effektive Lebensdauer gemessen. Zur Beschreibung der Qualität der Oberflächenpassivierung wird häufig die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} verwendet. Für gut passivierte Oberflächen gilt folgender einfacher Zusammenhang (zur Herleitung siehe [1]):

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{Volumen}}} + \frac{2S_{\text{eff}}}{W} \quad (2.6)$$

wobei W die Waferdicke bezeichnet. Der Faktor 2 resultiert daher, dass die Rekombination an beiden Oberflächen des Wafers gleichermaßen stattfindet.

Für eine als unendlich angenommene Lebensdauer im Kristallvolumen kann aus einer gemessenen effektiven Lebensdauer mit Hilfe von Gleichung 2.6 eine obere Grenze für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit angegeben werden:

$$S_{\text{eff}} \leq \frac{W}{2\tau_{\text{eff}}} \quad (2.7)$$

2.3 Oberflächenpassivierung

Um die Rekombination an der Siliziumoberfläche zu verringern, gibt es verschiedene Methoden, die als Oberflächenpassivierung bezeichnet werden.

2.3.1 Chemische Passivierung

Eine Reduzierung der Defektdichte an der Oberfläche, zum Beispiel durch Absättigung von offenen Bindungen („dangling bonds“), führt zu einer injektionsunabhängigen Verringerung der Oberflächenrekombinationsrate. Dies kann zum Beispiel durch die Benetzung des Siliziums mit geeigneten Flüssigkeiten erreicht werden, was im Labor zur anschließenden Messung der effektiven Minoritätsladungsträger-Lebensdauer durchgeführt wird. Da die Oberflächenlebensdauer in diesem Fall als sehr hoch angenommen werden kann, sind bei einer solchen Messung Aussagen über die Volumenlebensdauer möglich (siehe Formel 2.5). Eine chemische Passivierung wird zur Prozesskontrolle eingesetzt, weil sie im Gegensatz zu anderen Möglichkeiten der Passivierung anschließend leicht zu entfernen ist.

Eine Möglichkeit für eine solche chemische Passivierung ist Flußsäure (HF) (siehe [23]). Die Probe kann während der Messung in ein Kunststoffgefäß mit HF gelegt werden. Alternativ wird das native Siliziumoxid durch kurzes Eintauchen des Wafers in HF von der Oberfläche entfernt (HF-Dip) und unmittelbar danach eine Lebensdauermessung durchgeführt. Fluor lagert sich an der vom natürlichen Siliziumoxid befreiten Si-Oberfläche an, sodass SiF_4 abgespalten werden kann. Zurück bleibt dann angelagerter Wasserstoff, der die Bindungen an der Oberfläche absättigt. Aufgrund der Gefährlichkeit von HF wird die Probe jedoch in der Regel vor der Messung aus der Säure genommen und mit einer Iod-Ethanol-Lösung benetzt. Iod ersetzt hierbei die H-Atome an der Oberfläche und terminiert diese über Si-I-Bindungen. Diese Passivierung ist jedoch nur für kurze Zeit stabil, da Ethylmoleküle das Iod verdrängen.

2.3.2 Feldeffektpassivierung durch feste Ladungen

Durch eine auf das Silizium aufgebraute dielektrische Schicht mit eingebauten, festen elektrischen Ladungen wird die Dichte von Elektronen und Löchern an der Oberfläche beeinflusst. Dadurch kann durch die starke Reduktion der Konzentration einer der beiden Ladungstäkertypen an der Oberfläche die Rekombinationsrate gesenkt werden. Für alle Rekombinationsprozesse ist das Verhältnis von Elektronen- zu Löcherkonzentration entscheidend, da Rekombination nur stattfinden kann, wenn beide Ladungsträgerarten zusammentreffen.

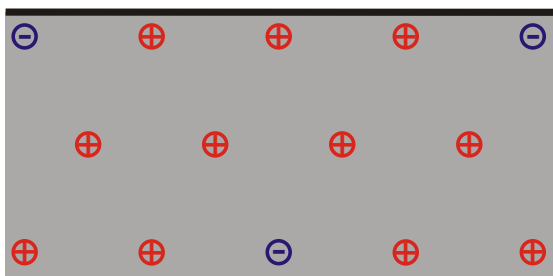
Im Fall der Feldeffektpassivierung durch **Akkumulation** (siehe Abbildung 2.7a und 2.7b) werden die Minoritätsladungsträger durch feste Ladungen gleichen Vorzeichens von der

Oberfläche abgestoßen und die Majoritätsladungsträger angezogen. Dies sorgt für eine sehr effiziente Verringerung der Rekombinationsrate.

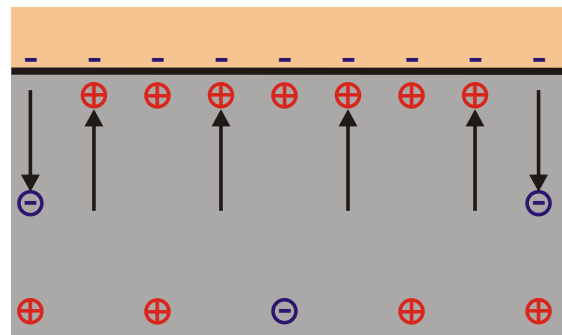
Der entgegengesetzte Fall stößt Majoritätsladungsträger von der Oberfläche ab und wird deshalb als **Verarmung** bezeichnet (siehe Abbildung 2.7a und 2.7c). Das unerwünschte Gleichgewicht von Elektronen- und Löcherkonzentration nahe der Oberfläche führt zu einer maximalen Rekombinationsrate.

Bei einer noch höheren Konzentration von festen Ladungen an der Oberfläche (siehe Abbildung 2.7d) tritt in diesem Fall jedoch die sogenannte **Inversion** ein. Das bedeutet, dass nahe der Oberfläche Majoritäten und Minoritäten vertauscht sind, was, wie im Fall der Akkumulation, zu einer reduzierten Rekombinationsrate führt.

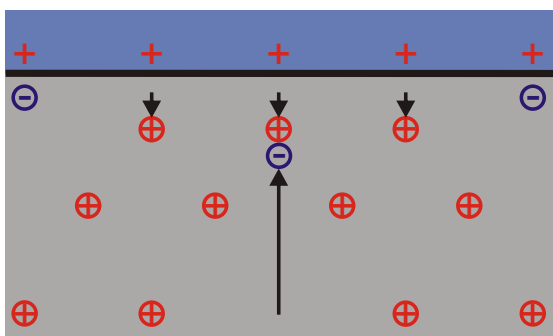
Als dielektrische Passivierschichten für Silizium-Solarzellen werden unter anderem Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) und Siliziumoxid (SiO_2) verwendet. Beide Stoffe bilden eine hohe Flächendichte an festen positiven Ladungen aus, weshalb sie besonders zur Passivierung von n-dotiertem Si durch Akkumulation geeignet sind. Dies ist bei p-Typ-Solarzellen zur Passivierung des Emitters auf der Vorderseite von Bedeutung. $\text{SiN}_x\text{:H}$ bildet dabei bis zu $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ positive Ladungen an der Oberfläche ([25], gemessen mit Corona Charging).



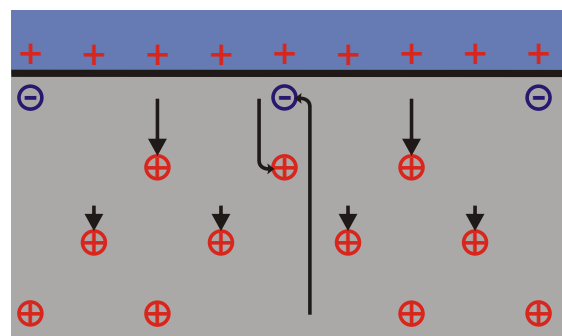
(a) Gleichmäßige räumliche Verteilung der freien Ladungsträger im unpassivierten Silizium-Wafer.



(b) Feldeffektpassivierung durch ortsfeste negative Ladungen an der Oberfläche (Akkumulation).



(c) Verarmung durch ortsfeste positive Ladungen einer dielektrischen Schicht.



(d) Feldeffektpassivierung durch starke positive Oberflächenladungen (Inversion).

Abbildung 2.7 Skizzen zur Veranschaulichung des Feldeffekts durch ortsfeste Ladungen in dielektrischen Oberflächenschichten auf p-dotiertem Silizium.

Al_2O_3 erzeugt dagegen bis zu $1,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ negative Ladungen an der Grenzfläche ([25]) und passiviert dadurch sehr effizient durch Akkumulation auf p-Si. Es wird vermutet, dass die Oberflächenpassivierung mit Al_2O_3 durch eine Kombination aus Feldeffektpassivierung und chemischer Passivierung zu Stande kommt, da beim Aufwachsen der Schicht auch die Dichte von Defekten an der Grenzfläche reduziert wird [6].

2.4 Wasserstoffpassivierung im Kristallvolumen

Kostengünstige, multikristalline Silizium-Materialien wie EFG (siehe Abschnitt 3.1.3) weisen eine hohe Dichte an Defekten im Kristallvolumen auf. Diese können zum Teil mit atomarem Wasserstoff passiviert werden, sodass diese weniger rekombinationsaktiv sind.

2.4.1 Modell der Wasserstoffpassivierung

Ein Modell für die Wasserstoffpassivierung (siehe [17] und [16]) beschreibt die rekombinationsaktiven Defekte als Potentialtöpfe von einigen wenigen eV Tiefe, in welchen Wasserstoff gebunden werden kann. Durch die Ausbildung der Bindung mit Wasserstoff sind die Defekte passiviert.

Die offenen chemischen Bindungen an den Defekten sind jedoch auch im unpassivierten Zustand konfiguriert. Das bedeutet, dass zuerst eine Aktivierungsenergie E_A aufgebracht werden muss um diese aufzubrechen. In der Potentialtopf-Darstellung ergibt sich eine Potentialbarriere der Höhe E_A , welche überwunden werden muss, bevor der Wasserstoff im Potentialtopf gebunden werden kann (siehe Abbildung 2.8).

Bei ausreichender Temperatur und geeigneter H-Quelle wird eine homogene Verteilung von atomarem, ungebundenem Wasserstoff im Silizium angenommen. Dieser kann in den Potentialtopf gelangen und dadurch den Defekt passivieren. Thermodynamische Überlegungen liefern den Anteil der passivierten Defekte über einen Boltzmann-Faktor.

Allerdings kann der Wasserstoff, je nach Bindungsenergie E_B , welche in diesem Modell der Tiefe des Potentialtopfs entspricht, diesen auch wieder verlassen, was als Depassivierung bezeichnet wird (siehe [19]). Dieser Prozess ist stark temperaturabhängig. Nach Entfernen der Wasserstoffquelle ist deshalb eine schnelle Abkühlrampe von Vorteil. Außerdem sind nachfolgende Hochtemperaturschritte schädlich, da Defekte dabei ebenfalls wieder depassiviert werden.

In der Potentialtopf-Darstellung können unterschiedliche Arten von Defekten dargestellt werden (siehe Abbildung 2.8):

- (a) **hohe Potentialbarriere, hohe Bindungsenergie:** lässt sich bei hoher Temperatur passivieren, Depassivierung ist gering.
- (b) **flache Potentialbarriere, hohe Bindungsenergie:** lässt sich bei niedrigerer Temperatur passivieren, Depassivierung ist unwahrscheinlich.
- (c) **hohe Potentialbarriere, niedrige Bindungsenergie:** lässt sich bei hoher Temperatur passivieren, Depassivierung ist jedoch leicht möglich.
- (d) **flache Potentialbarriere, niedrige Bindungsenergie:** lässt sich bei niedrigerer Temperatur passivieren, Depassivierung ist aber leicht möglich.

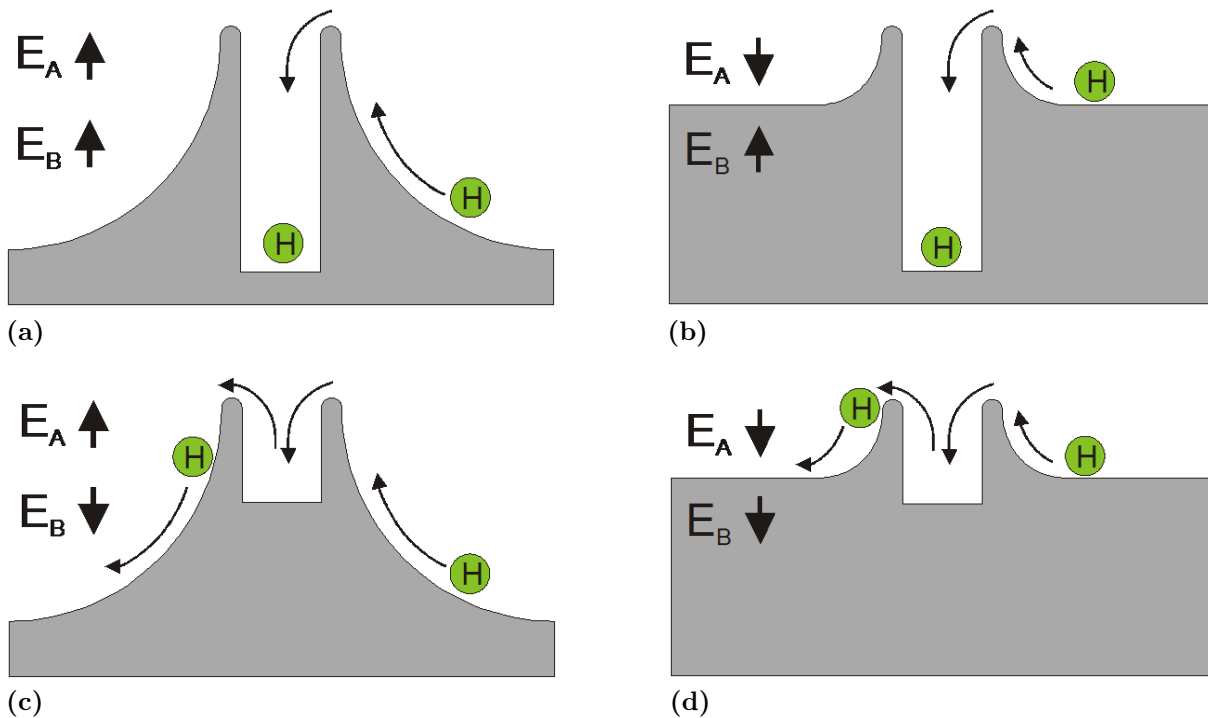


Abbildung 2.8 Veranschaulichung der Wasserstoffpassivierung verschiedener Defekttypen nach einem Potentialtopf-Modell aus [16].

2.4.2 Wasserstoffpassivierung durch PECVD-SiN_x:H

Im industriellen Standard-Herstellungsprozess von Solarzellen wird der Effekt der Wasserstoffpassivierung folgendermaßen genutzt: Die Antireflex- und Emitterpassivierschicht aus Siliziumnitrid (SiN_x) wird mit der PECVD-Methode (siehe Abschnitt 3.3.1) abgeschieden. Dabei wird aus den Prozessgasen Ammoniak und Silan Wasserstoff in die Siliziumnitrid-Schicht eingebaut, was oft durch die Schreibweise SiN_x:H verdeutlicht wird. Beim Feuern zur Ausbildung der siebgedruckten Kontakte auf Vorder- und Rückseite bei über

800°C wird der Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht freigesetzt und diffundiert in den Wafer ein. Dort kann er sich an Defekten anlagern und diese passivieren. Beim Feuern der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht werden aufgrund der hohen Temperaturen vor allem die Defekte mit hoher Aktivierungs- und Bindungsenergie, also tiefem Potentialtopf, passiviert werden (Abbildung 2.8a). Auch die Defekte mit hoher Aktivierungs- und niedriger Bindungsenergie (Abbildung 2.8c) können vom Wasserstoff erreicht werden. In diesem Fall ist jedoch eine Depassivierung beim Abkühlen des Wafers sehr wahrscheinlich.

2.4.3 Wasserstoffpassivierung durch MIRHP

Eine weitere Möglichkeit der Wasserstoffpassivierung, die in der Photovoltaik-Forschung genutzt wird, ist ein Temperatur-Schritt in einer Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff. Dieser Prozessschritt wird als Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma (MIRHP) bezeichnet. Dabei wird in einem Mikrowellenresonator mit Wasserstoffgas ein Plasma gezündet. Der dabei entstehende atomare Wasserstoff kann dann in einen Rohrofen geleitet werden und dort bei Temperaturen zwischen 300°C und 450°C in die dort befindlichen Wafer eindiffundieren. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich zum Beispiel in [4].

Durch die MIRHP-Behandlung können Defekte mit geringen Aktivierungsenergien passiviert werden (Abbildung 2.8b und Abbildung 2.8d). Im zweiten Fall ist jedoch die Depassivierung nach dem Abschalten der H-Quelle und dem anschließenden Entladen der Wafer aus dem heißen Ofen recht wahrscheinlich. Eine optimierte Wasserstoff-Passivierung ergibt sich aus der Kombination von Feuern der PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht und einer MIRHP-Behandlung (siehe [18]).

3 Technologie

3.1 Silizium-Herstellung

Allen Arten von Silizium für die Solarzellen-Produktion ist der erste Teil der Herstellung gemein. In einem Lichtbogenofen wird Quarzsand (SiO_2) unter Zugabe von Kohlenstoff zu metallurgischem Silizium reduziert. Dieses besitzt eine Reinheit von etwa 98%.

Das metallurgische Silizium wird über den Siemens-Prozess zu hochreinem Silizium gereinigt. Dabei reagiert zuerst pulverisiertes, metallurgisches Silizium in einem Wirbelbettreaktor bei über 600°C unter Zugabe von Salzsäure (HCl) zu Trichlorsilan (SiHCl_3), welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Anschließend wird das SiHCl_3 durch fraktionierte Destillation von Verunreinigungen getrennt. Dann wird das nun hochreine SiHCl_3 mit Wasserstoffgas versetzt und bei einer Temperatur von etwa 1000°C in einem Reaktor in Form von polykristallinen Siliziumstäben abgeschieden.

Diese Stäbe werden danach aufgeschmolzen, gegebenenfalls die Dotierung durch Zugabe von Bor angepasst und anschließend auf unterschiedliche Weise kristallisiert. Die dadurch entstehenden unterschiedlichen Materialqualitäten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.1.1 Monokristallines Silizium

Zur Herstellung von monokristallinem Si gibt es mehrere Verfahren. Für die Herstellung von Siliziumkristallen für die Solarzellenproduktion wird das Czochralski-Verfahren (Cz) verwendet, bei dem mit Hilfe eines Saat-Kristalls ein Einkristall aus der Si-Schmelze gezogen wird. Aufgrund höherer Löslichkeiten in der Schmelze im Vergleich zum Kristall werden besonders wenig Verunreinigungen eingebaut. Dieser Effekt, der die Herstellung von hochwertigem Silizium-Material erlaubt, wird als Segregation bezeichnet. Der Einkristall wird anschließend mit einer Drahtsäge, unter Verwendung von Partikeln aus Silizium-Carbid (SiC) als Abrasivmittel, in Wafer gesägt.

Vor allem in der Halbleiterindustrie werden Wafer aus Float-Zone-Silizium (FZ) verwendet. Bei dessen Herstellung wird ein polykristalliner Siliziumstab in Argon-Atmosphäre durch eine Induktions-Heizzone gezogen, dabei partiell aufgeschmolzen und unter Verwendung eines Saat-Kristalls monokristallin rekristallisiert. Durch den Effekt der Segregation reichern sich Verunreinigungen am Ende des Siliziumstabes an, welches anschließend ent-

fernt wird. Durch Wiederholen dieses Vorgangs entsteht ein sehr reiner Siliziumkristall. Wafer aus FZ-Si dienen deshalb in der Photovoltaik-Forschung oft als „perfektes“ Ausgangsmaterial für Referenz-Proben. So können neue Solarzellen-Prozesse verlässlich getestet werden. Für die großtechnische Produktion von Solarzellen ist FZ-Silizium allerdings zu teuer.

3.1.2 Multikristallines, blockgegossenes Silizium

Bei der Solarzellenherstellung am weitesten verbreitet ist multikristallines Silizium-Material, bei welchem das geschmolzene Silizium in einen Tiegel gegossen und über viele Stunden langsam abgekühlt wird. Dabei entsteht ein Block (Ingot), welcher aus vielen, in Größe und Orientierung unterschiedlichen, Kristalliten (Körnern) besteht. Anschließend wird der multikristalline Block mit einer Drahtsäge in Wafer gesägt. Dabei wird ein Teil des vorher aufwändig gereinigten Siliziums mit dem Abrasivmittel abgetragen und somit verschwendet.

Um wertvolles Material zu sparen werden in der Photovoltaikindustrie immer dünnere Wafer gesägt. Die Dicke des Sägedrahtes lässt sich jedoch nur sehr schwer weiter reduzieren, sodass der Anteil des Sägeverlusts heute bei etwa 50% liegt. Zudem sind sehr dünne Solarzellen bruchanfälliger und aufgrund der stärkeren Wölbung, welche vor allem beim Feuern der siebgedruckten Al-Rückseite durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten entsteht, schwieriger in Solarmodule zu verbauen.

3.1.3 Multikristallines Foliensilizium

Es gibt verschiedene Ansätze die Wafer direkt aus der Silizium-Schmelze zu ziehen. Auf diese Weise hergestelltes Material wird als Foliensilizium (silicon ribbon) bezeichnet. Vorteilhaft ist dabei, dass der aufwändige und kostenintensive Sägeschnitt bei der Wafer-Herstellung entfällt und nahezu alles hochreine Silizium genutzt werden kann. Eine Beschreibung des Herstellungsprozesses und der Eigenschaften von Foliensilizium-Materialien findet sich beispielsweise in [11], [9] und [5].

Als erstes Verfahren zur Herstellung von Foliensilizium wurde 1994 die EFG-Methode (Edge-defined Film-fed Growth) durch die Firma Schott Solar GmbH kommerzialisiert. Bei diesem Verfahren wird ein bis zu sieben Meter langer acht-, neun- oder zwölfseitiger Tubus (siehe Abbildung 3.1) langsam (1-2 cm/min) vertikal aus dem flüssigen Silizium gezogen. Die Form wird dabei durch Graphitplatten vorgegeben, zwischen denen das Silizium über Kapillarkräfte nach oben steigt und erstarrt (siehe Abbildung 3.2a). Durch den Abstand der Formteile, die Regelung der Temperatur in der Kristallisationszone und der Ziehgeschwindigkeit kann die Waferdicke auf die gewünschten 200 bis 300 μm angepasst werden. Schwankungen der beiden letztgenannten Parameter führen deshalb zu ungleichmäßig dicken Wafern und der charakteristischen Wellenstruktur quer zur Zugrichtung. Der

fertige Silizium-Tubus wird anschließend mit einem Laser in $125 \times 125 \text{ mm}^2$ große Wafer geschnitten (siehe Skizze 3.2b). EFG-Silizium hat herstellungsbedingt eine charakteristische Struktur mit langgezogenen, schmalen Kristalliten entlang der Zugrichtung (siehe Skizze 3.2c). Diese Körner sind zum Teil weniger als einen Millimeter breit.

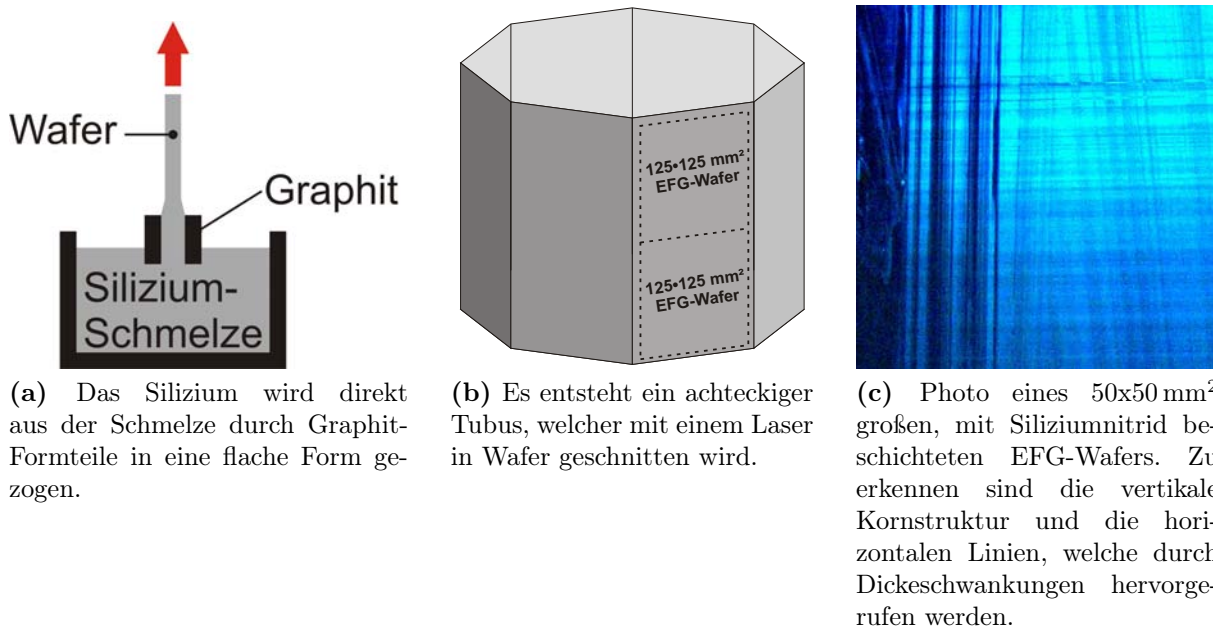
Durch diese Struktur und Verspannungen im Material, welche durch den extremen Temperaturgradienten bei der Herstellung entstehen, ist die Dichte an Kristalldefekten wie Korngrenzen und Versetzungen hoch. Durch die zusätzlich im Vergleich zu blockgegossenem Silizium erhöhte Konzentration an Verunreinigungen (vor allem Kohlenstoff, der unter anderem aus den Graphitformteilen stammt, mit einer Konzentration von etwa 10^{18} cm^{-3}), welche als Rekombinationszentren wirken, ergibt sich eine niedrigere und vor allem stark inhomogene Materialqualität. Diese führt zu geringeren Lebensdauern und niedrigeren Wirkungsgraden als bei Solarzellen aus blockgegossenem Silizium.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Folien-silizium ist das SR-Verfahren (String Ribbon), mit dem die Firma Evergreen Solar Wafer für Solarzellen herstellt. Bei diesem Verfahren werden im Abstand der späteren Waferbreite zwei Drähte vertikal aus der Silizium-Schmelze gezogen, zwischen denen sich aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Silizium eine „Haut“ bildet. Diese kristallisiert und kann anschließend in Wafer geschnitten werden.

Die Materialbeschaffenheit von SR- und EFG-Wafern ist aufgrund der ähnlichen Herstellungsmethode vergleichbar. Auch SR-Wafer weisen eine Kristallstruktur mit langgezogenen Körnern, relativ viele Kristalldefekte und eine hohe Kohlenstoffkonzentration auf.



Abbildung 3.1 Ofen zur Herstellung von EFG-Silizium. (Photo: RWE Schott Solar GmbH, Alzenau)



(a) Das Silizium wird direkt aus der Schmelze durch Graphit-Formteile in eine flache Form gezogen.

(b) Es entsteht ein achteckiger Tubus, welcher mit einem Laser in Wafer geschnitten wird.

(c) Photo eines $50 \times 50 \text{ mm}^2$ großen, mit Siliziumnitrid beschichteten EFG-Wafers. Zu erkennen sind die vertikale Kornstruktur und die horizontalen Linien, welche durch Dickschwankungen hervorgerufen werden.

Abbildung 3.2 Abbildungen zur Veranschaulichung der Herstellung von EFG-Silizium.

3.2 Waferreinigung

Um Oberflächenschäden zu entfernen, können die Wafer einer chemischen Politurätze (CP) unterzogen werden. Durch eine wässrige Lösung aus Salpetersäure (HNO_3), Essigsäure (CH_3COOH) und Flußsäure (HF) wird Silizium geätzt, indem es oxidiert und gleichzeitig das gebildete Siliziumoxid aufgelöst wird. Je nach Art und Tiefe der Oberflächenschädigung verbleiben die Wafer mehr oder minder lange in der Ätzlösung. Bei gesägten Wafern werden auf diese Weise auch die durch den Sägeschnitt verursachten Oberflächenschäden entfernt.

Alternativ zu dieser chemischen Politurätze kann auch eine heiße NaOH-Lösung verwendet werden, welche allerdings aufgrund der anisotropen Ätzwirkung eine rauere Oberfläche erzeugt.

Bevor die Emitterdiffusion durchgeführt wird, müssen die Wafer gründlich gereinigt werden. Das ist von großer Wichtigkeit, da sonst bei diesem Hochtemperaturschritt Verunreinigungen in den Wafer eindiffundieren können. Besonders Metalle, wie zum Beispiel Kupfer, sind stark diffusionsaktiv und erzeugen als Fremdatome im Silizium Energiezustände innerhalb der Bandlücke, welche die Rekombination erhöhen (siehe Abschnitt 2.2). Eine Möglichkeit der Waferreinigung, welche auch industriell genutzt wird, ist folgende: Die Wafer werden zuerst in eine 10-prozentige Salzsäurelösung (HCl) getaucht. Dabei werden metallische Verunreinigungen von der Waferoberfläche entfernt. Nach Abspülen der Salzsäurerückstände in deionisiertem Wasser (DI-Wasser) folgt ein Ätzschritt in 3-prozentiger Flußsäure (HF). Dabei werden die Wafer von der nativen Oxidschicht be-

freit, welche sich auf blankem Silizium bei Vorhandensein von Sauerstoff beziehungsweise in Wasser bildet. Danach werden die Wafer kurz in DI-Wasser abgespült und gelangen direkt in den Diffusionsofen zur Emitterbildung.

Eine weitere Möglichkeit der Waferreinigung ist die sogenannte **IMEC-** oder **Piranha-Reinigung**: Eine Lösung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (1:4) wird auf 80°C aufgeheizt. Darin wird die oberste Siliziumschicht mit potentiellen metallischen Verunreinigungen oxidiert und organische Verunreinigungen in CO₂ und H₂O umgewandelt. Nach Abspülen der Rückstände in DI-Wasser wird die Oxidschicht in verdünnter Flusssäure entfernt. Danach werden die Wafer nochmals kurz in DI-Wasser gespült.

Um die Wafer-Oberfläche besonders rein zu bekommen eignet sich die sogenannte **RCA-Reinigung** (entwickelt von der Radio Corporation of America, [20]), welche als Standard-Reinigung in der Halbleiterindustrie weit verbreitet ist. Bei dieser mehrstufigen nasschemischen Behandlung wird die Oberflächenschicht bei etwa 80°C oxidiert und anschließend das Siliziumoxid mit HF entfernt. Im ersten Schritt wird eine wässrige Lösung aus Ammoniak und Wasserstoffperoxid eingesetzt, welche in erster Linie Partikel und organische Verunreinigungen von der Waferoberfläche beseitigen soll. Zu beachten ist allerdings, dass die Ammoniaklösung auch das Silizium anätzt. Danach folgt ein Ätzschritt in verdünnter Flusssäure. Im zweiten Schritt wird eine wässrige Lösung mit Salzsäure und Wasserstoffperoxid verwendet. Diese Lösung kann potentielle anorganische Verunreinigungen, wie zum Beispiel Metallkontaminationen, entfernen. Danach wird das Siliziumoxid wieder mit HF entfernt. Wenn eine hochreine Siliziumoxidschicht auf dem Wafer verbleiben soll, kann der zweite Reinigungsschritt ohne anschließenden HF-Dip wiederholt werden.

3.3 Verfahren zur dielektrischen Passivierung von Oberflächen

3.3.1 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)

Die Methode der Plasma-unterstützten Gasphasenabscheidung (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, PECVD) wird in der Solarzellenherstellung vor allem zum Erzeugen der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht verwendet. Aus Silan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3) wird in einer Plasma-Kammer eine wasserstoffreiche Siliziumnitrid-Schicht ($\text{SiN}_x\text{:H}$, zum Beispiel $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:H}$) abgeschieden. Das Verhältnis Si:N kann durch Variation der Gasflüsse angepasst werden um den Brechungsindex (wichtig bei der Anwendung als Antireflexschicht) oder die Passivierqualität zu optimieren.

PECVD-Anlagen werden anhand ihrer Plasmaquelle unterschieden. Bei Anlagen mit direktem Plasma, wie der Anlage, welche für die meisten Proben dieser Arbeit verwendet wird, befinden sich die Wafer in einem Graphit-Boot und bilden selbst eine der beiden Plasma-Elektroden. Ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld beschleunigt die ionisierten Gasteilchen zwischen den Wafern. Dabei ist zu beachten, dass diese Ionen die Waferoberfläche beschädigen können. Im Gegensatz dazu werden bei Remote-Plasma-Anlagen die reaktiven Gase in einer separaten Plasmaquelle erzeugt und dann in die Prozesskammer geleitet. Bei dieser Methode befinden sich die Proben in einer Atmosphäre aus elektrisch neutralen Teilchen, was den an der Waferoberfläche verursachten Schaden minimieren soll.

3.3.2 Atomic Layer Deposition (ALD)

Atomic Layer Deposition (ALD) ist eine Technik, mit der sehr homogene Schichten verschiedener Materialien (vor allem Metalloxide und Metallnitride) aus der Gasphase auf ein festes Substrat abgeschieden werden können. Die Besonderheit, die diese Technik von anderen Gasphasenabscheidungsmethoden (zum Beispiel PECVD) unterscheidet, ist, dass die chemischen Reaktionen an der Oberfläche als Aufeinanderfolge (Zyklen) von selbstterminierenden Halbreaktionen ablaufen. Das bedeutet, dass die komplette Oberfläche mit einem ersten Reaktionsgas reagiert, danach jedoch auch bei weiterem Vorhandensein dieses Reaktionsgases die Schicht nicht weiter aufwächst. Erst nach Abpumpen des ersten und Einlass eines zweiten Reaktionsgases kann wieder eine Oberflächenreaktion stattfinden. Durch viele Wiederholungen wächst schließlich eine Schicht auf.

Diese Methode der Deposition hat mehrere Vorteile: Es können auch auf großen Flächen und auf unebenen Oberflächen (siehe [30]) extrem homogene Schichten abgeschieden werden, da die Homogenität des Gasflusses in der Prozesskammer weniger entscheidend ist als bei anderen Gasphasenabscheidungsmethoden. Außerdem kann über die Zahl der Zyklen die Dicke der abgeschiedenen Schicht sehr exakt gesteuert werden. Ein Nachteil ist

allerdings die lange Abscheidedauer, was neben den noch zu hohen Kosten für die Anschaffung der Anlage und der Reaktionsstoffe bisher den Einsatz in der Photovoltaik-Industrie verhindert hat.

Bei dieser Arbeit wird eine Al_2O_3 -Schicht mittels Plasma-unterstützter ALD auf Silizium-Oberflächen abgeschieden. Ein Vorteil dieser Methode ist die vergleichsweise niedrige Abscheidetemperatur, da so eine Schädigung des Silizium-Materials ausgeschlossen werden kann. Als chemische Ausgangsstoffe (Precursor) zur Erzeugung von Aluminiumoxid werden Sauerstoff und Tri-Methyl-Aluminium (TMA) verwendet. TMA ist eine Flüssigkeit mit hohem Dampfdruck, sodass schon bei Raumtemperatur ausreichend gasförmiger Precursor vorliegt, der direkt über ein Dosierventil in die Prozesskammer geleitet werden kann. Statt Plasma-unterstützter ALD kann auch thermische ALD mit Wasserdampf als Sauerstoffquelle betrieben werden (siehe [30] und [15]), was aber aufgrund geringerer Qualität der so erzeugten Schichten im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt wurde.

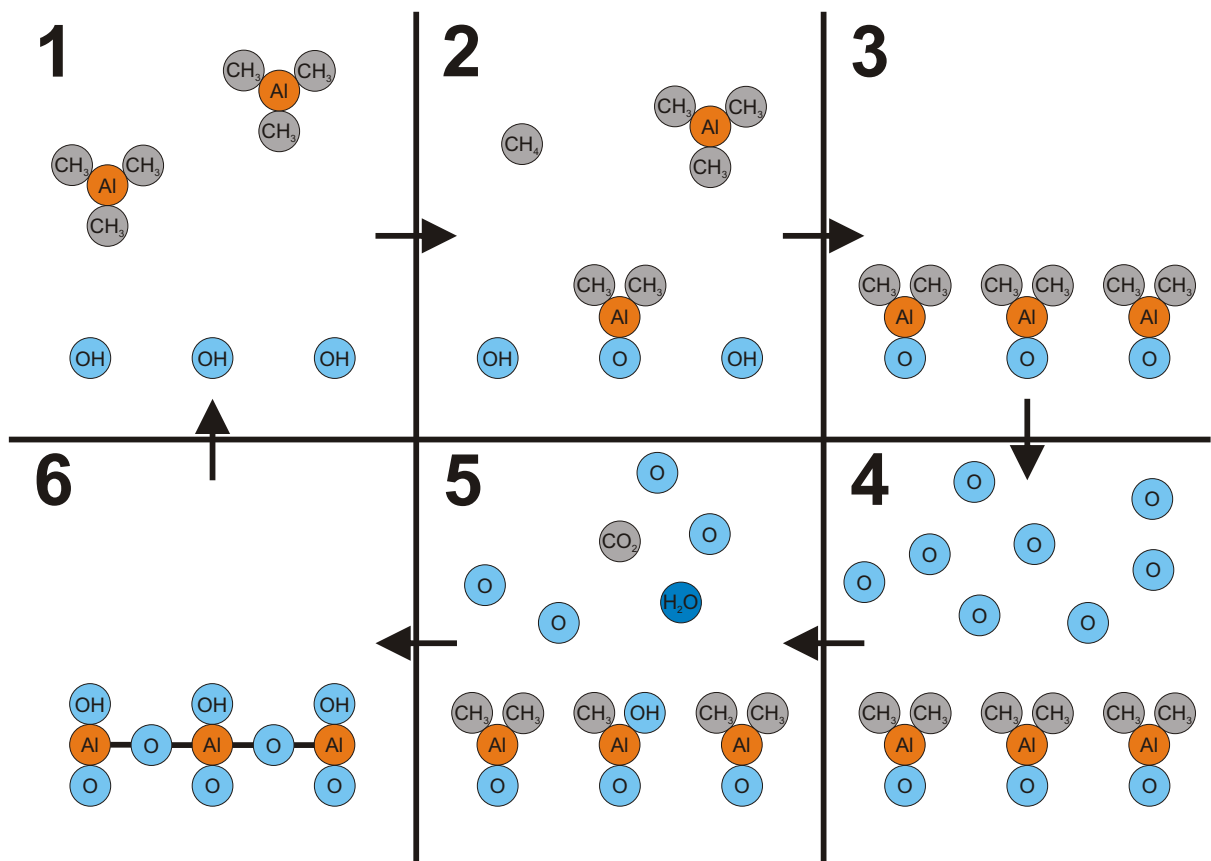
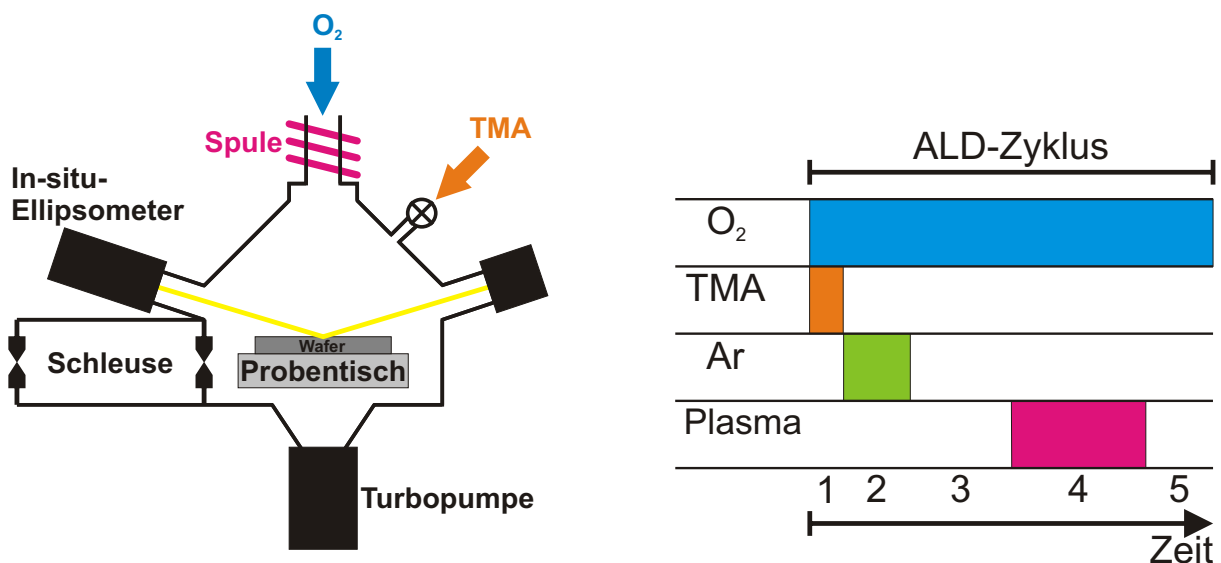


Abbildung 3.3 Chemische Reaktionen eines ALD-Zyklus der Al_2O_3 -Abscheidung.

Ein ALD-Zyklus bei der Abscheidung von Al_2O_3 läuft in folgenden Schritten ab (siehe Veranschaulichung in Abbildung 3.3):

1. TMA wird in die Prozesskammer eingeleitet, in welcher sich das Silizium-Substrat befindet. Dessen Oberfläche ist durch ein natives Siliziumoxid mit Hydroxyl-Gruppen (OH) abgesättigt.
2. Die TMA-Moleküle können mit den OH-Gruppen an der Wafer-Oberfläche reagieren. Dabei entstehen $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen und Methan (CH_4) wird abgespalten.
3. Wenn die gesamte Oberfläche mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen abgesättigt ist, kommt die Reaktion zum Erliegen. Die Restgase können abgepumpt werden.
4. Eine Remote-Plasma-Quelle bringt nun atomaren Sauerstoff in die Prozesskammer.
5. Dieser reagiert mit den Methyl-Gruppen an der Oberfläche unter Abspaltung von CO_2 und H_2O .
6. Nach erneutem Abpumpen bleiben OH-Bindungen auf der Aluminiumoxidschicht zurück, welche die Ausgangs-Oberfläche für den nächsten Zyklus bilden.

Die an der Universität Konstanz verwendete ALD-Anlage ist das Modell „FlexAL“ der Firma Oxford Instruments. Durch eine Schleuse wird die Probe über einen automatisierten Mechanismus in die Prozesskammer (siehe Abbildung 3.4a) eingebracht. Die Kammer selbst, welche durch eine Turbomolekularpumpe evakuiert wird, muss dabei nicht komplett belüftet und anschließend wieder abgepumpt werden. Das verkürzt die Beladezeit und vermeidet eine Verunreinigung der Kammer. In der Prozesskammer wird die Probe



(a) Aufbau der Prozesskammer der FlexAL von Oxford Instruments.

(b) ALD-Rezept zur Abscheidung von Al_2O_3 .

Abbildung 3.4 Skizzen zur Veranschaulichung der Al_2O_3 -Abscheidung.

auf einen beheizten Probenstisch abgelegt und abgewartet, bis die gewünschte Abscheidetemperatur (in der Regel etwa 200°C) erreicht ist. Dann beginnt der erste Zyklus der Abscheidung, welche nach folgendem Rezept abläuft (siehe Skizze 3.4b): Das Einlassventil für den Precursor wird geöffnet und TMA in die Kammer eingeleitet (1). Es folgt ein Argon-Spülschritt, bei welchem das überschüssige TMA entfernt wird (2). Dann wird der Sauerstoffgasdruck stabilisiert (3) und eine induktiv gekoppelte Remote-Plasma-Quelle oberhalb der Prozesskammer zündet ein Sauerstoffplasma (4). Zu beachten ist, dass Sauerstoff während des gesamten Zyklus in die Prozesskammer fließt, jedoch nur in diesem Schritt in Form von atomarem Sauerstoff reaktiv ist. Anschließend wird wieder gespült (5), und es beginnt der nächste Zyklus. Pro Zyklus wachsen so circa 0,12 nm Al_2O_3 auf. Eine 30 nm-Schicht erfordert etwa 260 ALD-Zyklen. Das Schichtwachstum kann mit Hilfe eines In-situ-Ellipsometers (Messmethode siehe 4.2) kontrolliert werden.

Das Ergebnis der kompletten Abscheidung ist eine Al_2O_3 -Schicht homogener Dicke auf dem kristallinen Silizium-Wafer. Zwischen Silizium und Al_2O_3 befindet sich eine circa 1,5 nm dicke SiO_2 -Schicht, die mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) sichtbar wird (siehe Abbildung 3.5). Diese kann sich schon vor der Abscheidung als natürliche oder nasschemisch erzeugte (siehe RCA-Reinigung, Abschnitt 3.2) Siliziumoxid-Schicht auf dem Wafer gebildet haben. Die SiO_2 -Schicht befindet sich jedoch auch auf Wafern, die vor der Abscheidung durch Eintauchen in Flusssäure (HF) vom natürlichen Oxid befreit werden (siehe [14]). Während der Aufheizphase vor Beginn der Abscheidung fließt Sauerstoff zur Stabilisierung des Gasdrucks in die Prozesskammer und kann ein neues Siliziumoxid bilden. In Abbildung 3.5 ist auch zu erkennen, dass die abgeschiedene Al_2O_3 -Schicht amorph ist.

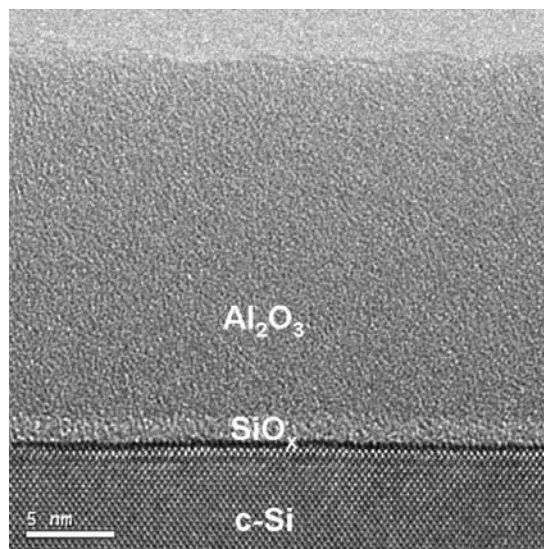


Abbildung 3.5 Hochauflösendes TEM-Bild einer 20 nm dicken Al_2O_3 -Schicht auf kristallinem Silizium. Sichtbar ist die etwa 1,5 nm dicke SiO_2 -Schicht an der Grenzfläche [14].

4 Messmethoden

4.1 Messung der Minoritätsladungsträger-Lebensdauer

In Abschnitt 2.2 wurden die Grundlagen zur Ladungsträger-Lebensdauer erläutert. In diesem Abschnitt werden die Methoden vorgestellt, mit denen im Rahmen dieser Arbeit effektive Lebensdauern gemessen werden. Allen gemeinsam ist die optische Anregung von Ladungsträgern. Diese werden mit der Überschussladungsträger-Konzentration (Δn für Elektronen) bezeichnet, welche zusätzlich zur Gleichgewichtsladungsträger-Konzentration n_0 auftritt. Wie in [21] gezeigt, können aus der Kontinuitätsgleichung für homogene Generation und verschwindende Oberflächenrekombination (Gleichung 4.1) Formeln für die Lebensdauer im quasi-stationären (Quasi Steady State, QSS) Grenzfall (Gleichung 4.3) und für die transiente Messung (Gleichung 4.4) erstellt werden:

$$\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = G - R = G - \frac{\Delta n(t)}{\tau_{\text{eff}}} \quad (4.1)$$

$$\Rightarrow \tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - d\Delta n(t)/dt} \quad (4.2)$$

$$\tau_{\text{eff, QSS}}(\Delta n) = \frac{\Delta n}{G} \quad (4.3)$$

$$\tau_{\text{eff, transient}}(\Delta n) = -\frac{\Delta n(t)}{d\Delta n(t)/dt} \quad (4.4)$$

Gemessen wird der exponentielle Abfall der Überschussladungsträgerdichte über die Zeit:

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp(-t/\tau_{\text{eff}}) \quad (4.5)$$

Im quasi-stationären Fall muss zudem die Generationsrate G bekannt sein.

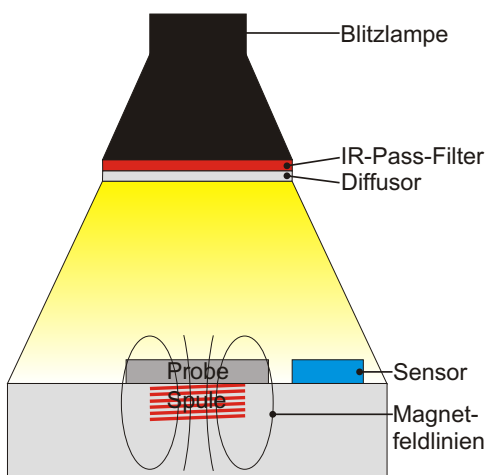
4.1.1 QSSPC und Transient-PCD

Bei dieser von Sinton [29] entwickelten, und in Forschung und Industrie weit verbreiteten, Methode werden durch eine Blitzlampe Ladungsträger im Silizium angeregt und dadurch dessen Leitfähigkeit erhöht (Photoleitfähigkeit). Unterhalb der Probe befindet sich eine Spule, die induktiv den dem Lichtblitz folgenden Abfall der Leitfähigkeit in der Probe registriert (siehe Abbildung 4.1a). Dies ermöglicht eine schnelle Messung der über die

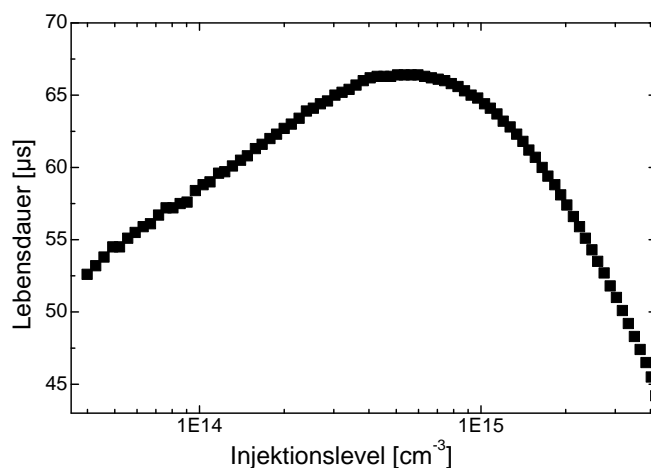
Proben-Fläche gemittelten Ladungsträger-Lebensdauer in Abhängigkeit vom Injektionslevel. Es gibt zwei verschiedene Betriebsmodi:

Im **QSS-Modus** wird ein langsam abklingender Blitz verwendet, sodass dessen Zeitkonstante (üblicherweise 2 ms) mindestens zehnmal größer als die effektive Lebensdauer der angeregten Ladungsträger im Silizium-Wafer ist. Die Probe befindet sich deshalb unter quasi-Gleichgewichts-Bedingungen. Die Überschussladungsträgerdichte ergibt sich aus der Leitfähigkeit. Allerdings muss zur Lebensdauerberechnung in diesem Modus (siehe Gleichung 4.3) die Generationsrate bestimmt werden. Über einen kalibrierten Sensor wird die momentane Lichtintensität aufgezeichnet. Diese kann unter Berücksichtigung der Absorption (Textur und Antireflexschicht) und der Waferdicke in die Generationsrate umgerechnet werden.

Im **Transient-Modus** wird ein im Verhältnis zum Abklingen der Leitfähigkeit sehr kurzer Blitz verwendet. Nach wenigen Mikrosekunden findet keine Generation mehr statt. Deshalb ist zur Berechnung der Lebensdauer keine Bestimmung der Generationsrate nötig. Der Transient-Modus kann für Proben mit Lebensdauern ab etwa $100 \mu\text{s}$ verwendet werden. Problematisch ist dabei allerdings die Messung von Proben, welche über die detektierte Fläche eine inhomogene Lebensdauer aufweisen (siehe dazu Experiment von Cuevas, [3] und [2]). Die Auswertung berücksichtigt fast ausschließlich Bereiche mit hohen Lebensdauerwerten, in welchen ein langsames Abklingen der Leitfähigkeit detektiert



(a) Schematischer Aufbau eines Messgerätes zur QSSPC- und Transient-PCD-Lebensdauerermessung.



(b) Typischer Verlauf der Lebensdauer über das Injektionslevel bei einer QSSPC-Messung eines Al_2O_3 -passivierten EFG-Wafers. Zu erkennen ist der Anstieg der Lebensdauer im niedrigen Injektionsbereich, in dem die SRH-Rekombination limitierend ist. Bei hoher Injektion fällt die Lebensdauer aufgrund von Auger-Rekombination wieder ab.

Abbildung 4.1 Abbildungen zur QSSPC- und Transient-PCD-Lebensdauerermessung.

wird. Sehr schlechte Bereiche - zum Beispiel verunreinigte Körner oder unpassivierte Stellen der Probe - tragen dagegen zum Zeitpunkt der Auswertung kaum mehr zur mittleren Leitfähigkeit bei. Im QSS-Modus ergibt sich dagegen ein Mittelwert über alle detektierten Wafer-Bereiche. Wird nur ein Wert für die Lebensdauer angegeben, so hat sich - abhängig vom Dotierniveau der Wafer - ein Injektionslevel von circa $1 \cdot 10^{15}$ Überschussladungsträger/cm³ durchgesetzt, da dies in etwa den realen Bedingungen unter Sonneneinstrahlung entspricht.

4.1.2 μ PCD

Mit der „Microwave detected Photo Conductance Decay“-Messmethode (μ PCD) wird wie mit der zuvor beschriebenen Transient-PCD-Messmethode der Abfall der Überschussladungsträgerdichte nach optischer Anregung gemessen, um daraus die Lebensdauer zu errechnen. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise und Anwendung dieser Messmethode findet sich in [22].

Der Wafer befindet sich bei der μ PCD-Messung in einem Mikrowellen-Resonator, bestehend aus einer Metallplatte im Probenstisch und einer Mikrowellenantenne (siehe Abbildung 4.2). Nach lokaler Anregung mit einem Laserpuls existieren kurzzeitig zusätzliche freie Ladungsträger im Wafer, welche für eine erhöhte Reflexion der Mikrowellen sorgen. Die Differenz in der Reflexion zwischen unbeleuchteter und beleuchteter Probe wird detektiert und in ein Spannungssignal umgewandelt. Dieses Spannungssignal, welches proportional zur Überschussladungsträgerdichte Δn ist, wird über einen voreingestellten Zeitbereich aufgezeichnet. Abbildung 4.3 zeigt eine solche Transiente in halblogarithmischer Darstellung. Aus dem linearen Fit ergibt sich über die Steigung die differentielle Lebensdauer wie folgt (aus Gleichung 4.5):

$$\frac{d(\ln \Delta n(t))}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{eff}}}$$

Diese Abhängigkeit gilt allerdings nicht für Zeitpunkte unmittelbar nach der Beleuchtung durch den Laser, wenn das Injektionslevel sehr hoch ist, sodass die ersten Messpunkte in der Auswertung nicht berücksichtigt werden.

Mit der μ PCD-Methode kann die effektive Lebensdauer orts aufgelöst gemessen werden, indem der Probenstisch über Schrittmotoren bewegt und so die ganze Probe abgerastert und gemessen wird. Die an den einzelnen Punkten gemessenen Lebensdauerwerte - je nach Signalstärke wird über unterschiedlich viele Messwerte gemittelt - können anschließend als farbkodiertes Bild der Probe dargestellt werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete μ PCD-Messgerät ist das Modell „WT2000“ der Firma Semilab (Aufbau ähnlich wie in Abbildung 4.2). Es besitzt zur Anregung der Ladungsträger eine Laserdiode, die Licht mit einer Wellenlänge von 904 nm emittiert. Das Laser-Licht wird über eine Glasfaser zur Probe geleitet. Die Intensität von Licht dieser Wellenlänge ist bei Absorption in Silizium in einer Tiefe von etwa $30\ \mu\text{m}$ auf $1/e$ abgefallen.

Es kann zusätzlich zur gepulsten Anregung durch den Laser ein kontinuierliches weißes Bias-Licht durch eine Halogenlampe erzeugt und ebenfalls durch eine Glasfaser auf die Probe geleitet werden. Dieses Bias-Licht soll dafür sorgen, dass sogenannte Trap-Niveaus (flache Störstellen) im Silizium abgesättigt sind, welche die gemessene Lebensdauer verfälschen können. Die Intensität des Bias-Lichts wird auf etwa eine Sonne eingestellt, was realen Bedingungen für eine Solarzelle unter Sonneneinstrahlung entspricht. Zu dieser kontinuierlichen Beleuchtung kommt die gepulste Anregung durch den Laser hinzu, deren Intensität im Idealfall kleiner als die Bias-Licht-Intensität ist.

Die Mikrowellen-Quelle kann je nach Probenbeschaffenheit auf eine Frequenz zwischen 10 und 10,5 GHz eingestellt werden. Ein Zirkulator trennt die an der Probe reflektierte von der eingestrahlten Mikrowellenstrahlung und leitet sie zu einem Detektor, welcher das Spannungssignal für die Auswertung liefert.

Die maximale Verfahrengenauigkeit der Schrittmotoren beträgt bei diesem Messgerät $62,5\ \mu\text{m}$. Diese ist aber nicht gleichbedeutend mit der Auflösung der Messung, da der durch den Laser beleuchtete Punkt etwa einen Millimeter breit ist. Der von der Mikrowelle erfasste Bereich ist noch deutlich größer.

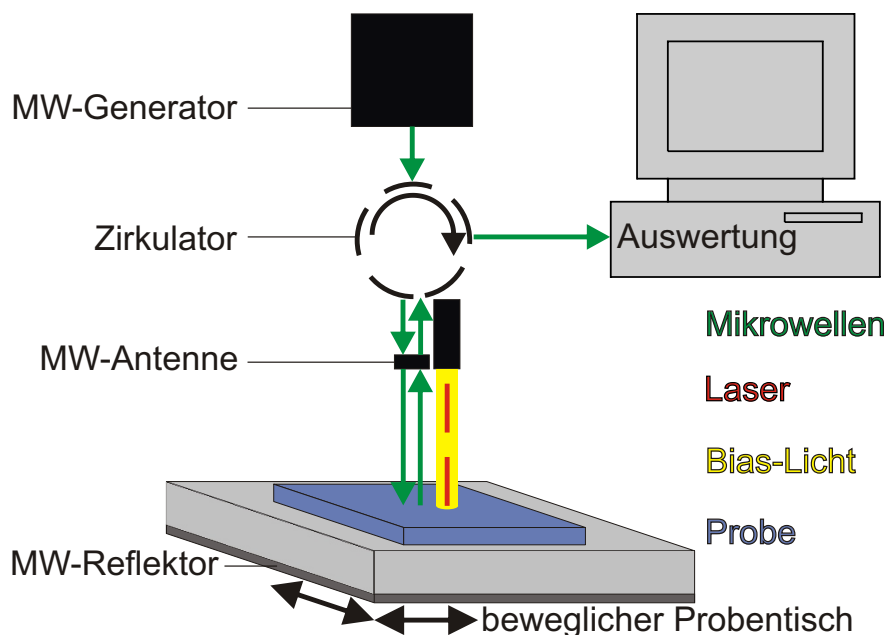


Abbildung 4.2 Aufbau eines μ PCD-Lebensdauer messgeräts, in Anlehnung an das verwendete Semilab WT2000.

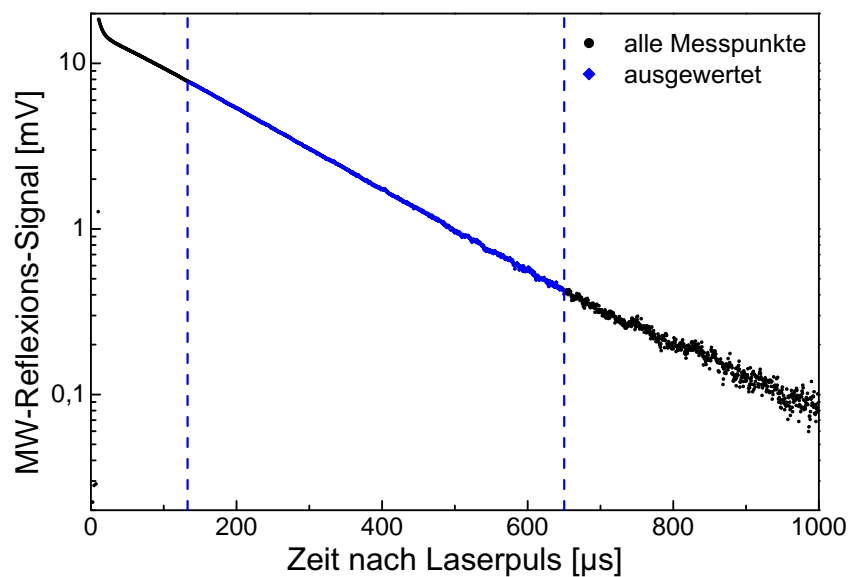


Abbildung 4.3 μ PCD-Transiente über den Zeitbereich von 1 ms in halblogarithmischer Darstellung. Nur die (1024) blau markierten Messpunkte werden zur Berechnung der Lebensdauer herangezogen. Der von der Auswertesoftware errechnete Lebensdauerwert beträgt in diesem Fall $178 \mu\text{s}$.

Anwendung der μ PCD-Messung auf EFG-Silizium

Bei der μ PCD-Messung von Proben aus EFG-Silizium ist die stark inhomogene Materialqualität dieser Wafer zu beachten. Beim Abrastern der Proben für die orts aufgelöste Messung werden Lebensdauerwerte zwischen wenigen Mikrosekunden und etwa einer Millisekunde gemessen. Diese Tatsache erfordert einige Überlegungen in Bezug auf eine zuverlässige Auswertung der Messdaten. Der Zeitbereich, in dem das Spannungssignal der reflektierten Mikrowellen aufgezeichnet wird, muss für die gesamte Messung festgelegt werden. Er sollte so eingestellt sein, dass die in Bereichen hoher Materialqualität aufgezeichnete Transiente innerhalb dieses Zeitbereichs ausreichend abklingt. Üblicherweise wird für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben ein Zeitbereich von 1 oder 2 ms eingestellt (siehe Abbildung 4.3).

Für jede Position auf dem Wafer wird eine Transiente mit 2048 Messpunkten aufgezeichnet (in den Abbildungen schwarz eingezeichnet). Der erste Auswertepunkt wird anschließend automatisch von der Software gewählt. Ab diesem Zeitpunkt werden 1024 Messpunkte in die Auswertung einbezogen (in den Abbildungen blau markiert).

Abbildung 4.4a zeigt, dass in Bereichen mit geringer Materialqualität bei einem eingestellten Zeitbereich von 2 ms nur wenige sinnvolle Messpunkte zur Verfügung stehen. Das Spannungssignal ist schon nach einem Bruchteil des Zeitbereichs abgeklungen und es wird vor allem Signalrauschen detektiert. In diesem Fall werden jedoch anschließend durch die

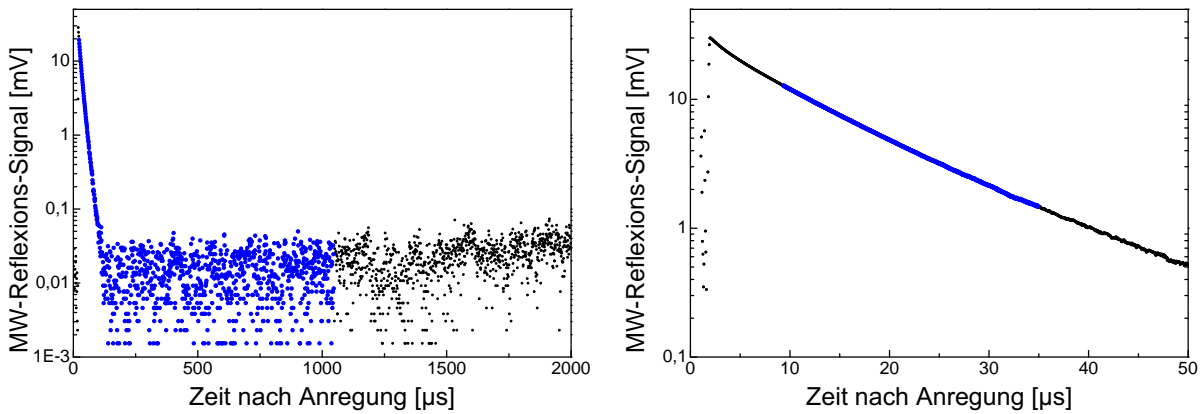
(a) Zeitbereich $2000 \mu\text{s}$. Lebensdauer $10,7 \mu\text{s}$.(b) Zeitbereich $50 \mu\text{s}$. Lebensdauer $10,3 \mu\text{s}$.

Abbildung 4.4 Transienten aus μPCD -Messungen mit verschiedenen Zeitbereichen der Auswertung an derselben Position auf einem EFG-Wafer. Die (1024) blau markierten Messpunkte stehen zur Berechnung der Lebensdauer zur Verfügung.

Auswertesoftware dementsprechend weniger Messpunkte für den Fit berücksichtigt, sodass trotzdem sinnvolle Lebensdauerwerte berechnet werden. Das zeigt der Vergleich mit einer Messung an derselben Position der Probe mit einem eingestellten Zeitbereich für die Auswertung von $50 \mu\text{s}$ (siehe Abbildung 4.4b). In diesem Fall wird der Zeitbereich durch die aufgezeichnete Transiente vollständig ausgefüllt und es können alle 1024 Auswertepunkte zur Berechnung der Lebensdauer berücksichtigt werden. Der ausgegebene Lebensdauerwert von $10,3 \mu\text{s}$ weicht jedoch kaum vom Wert der ersten Auswertung mit einem Zeitbereich von 2ms ($10,7 \mu\text{s}$) ab, was noch im Rahmen der Messgenauigkeit liegt. Das zeigt, dass auch Bereiche mit geringerer Lebensdauer mit einem großen eingestellten Zeitbereich der Auswertung zuverlässig gemessen werden können.

Einfluss der Beleuchtungsintensität bei der μPCD -Messung

Ein weiterer beachtenswerter Punkt ist, dass durch die Bestimmung des Lebensdauerwerts aus der Steigung der Transiente in halblogarithmischer Darstellung über einen großen Injektionsbereich gemittelt wird. Das exakte Injektionslevel der Auswertung ist dabei unbekannt. Ausgewertet wird allerdings in einem Injektionsbereich, in dem die Lebensdauer nahezu unabhängig vom Injektionslevel ist. In diesem Fall sollte in der halblogarithmischen Darstellung der Transiente eine Gerade ab dem ersten, automatisch gewählten, Auswertepunkt sichtbar sein (wie beispielsweise in Abbildung 4.3). Ist die Kurvenform eine andere, spricht dies für eine starke Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer. Für zuverlässige Messergebnisse sollten in diesem Fall die Einstellungen angepasst werden.

Aus den Messpunkten in Abbildung 4.3 kann nach Formel 4.4 (mit dem Mikrowellen-Reflexions-Signal als Δn) ein Verlauf der Lebensdauer über das Injektionslevel berechnet

werden (siehe Abbildung 4.5). Es ist zu erkennen, dass im Bereich der blau markierten Messpunkte, welche von der Auswertesoftware zur Berechnung des Lebensdauerwerts herangezogen werden, nur eine geringe Injektionsabhängigkeit vorliegt.

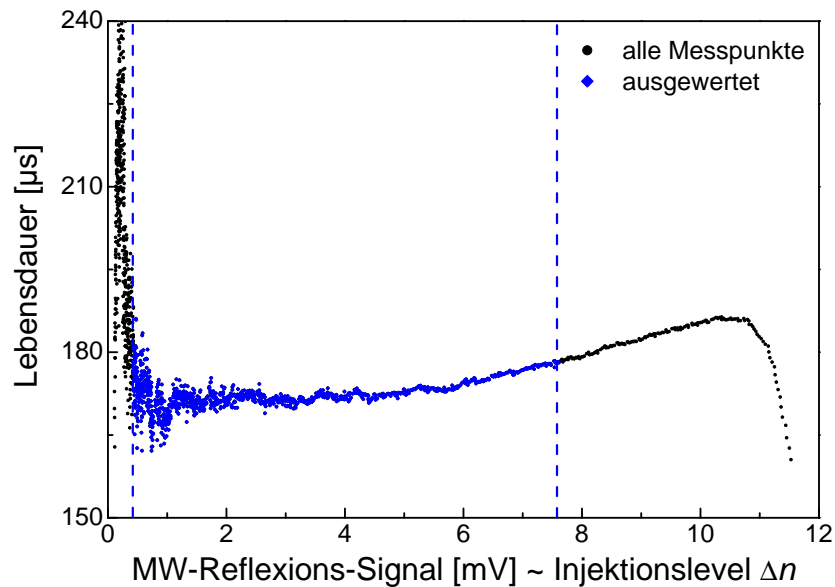


Abbildung 4.5 Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer bei einer μ PCD-Messung. Die Berechnung erfolgt mit den Messwerten aus Abbildung 4.3. Nur die (1024) blau markierten Messpunkte werden von der Auswertesoftware zur Berechnung des Lebensdauerwerts herangezogen.

Durch die Intensität des Bias-Lichts und die Laserleistung kann das maximal erreichte Injektionslevel verändert werden. In der orts aufgelösten μ PCD-Lebensdauerermessung eines Al_2O_3 -passivierten EFG-Wafers in Abbildung 4.6a sind drei Bereiche unterschiedlicher Lebensdauer markiert. Dort werden punktuelle Messungen bei verschiedener Laserleistung durchgeführt (siehe Abbildung 4.6b). Es ist zu erkennen, dass durch Erhöhung der Laserleistung die gemessene Lebensdauer ansteigt. Auch das optionale Bias-Licht steigert das Injektionslevel zusätzlich und kann dadurch zu höheren Lebensdauerwerten führen, was in den Bereichen guter Materialqualität (1 und 2) besonders deutlich erkennbar ist. Bei Verwendung des Bias-Lichts ist allerdings die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Laserleistung geringer, was im flacheren Kurvenverlauf sichtbar ist. Dadurch ist eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Messungen gewährleistet.

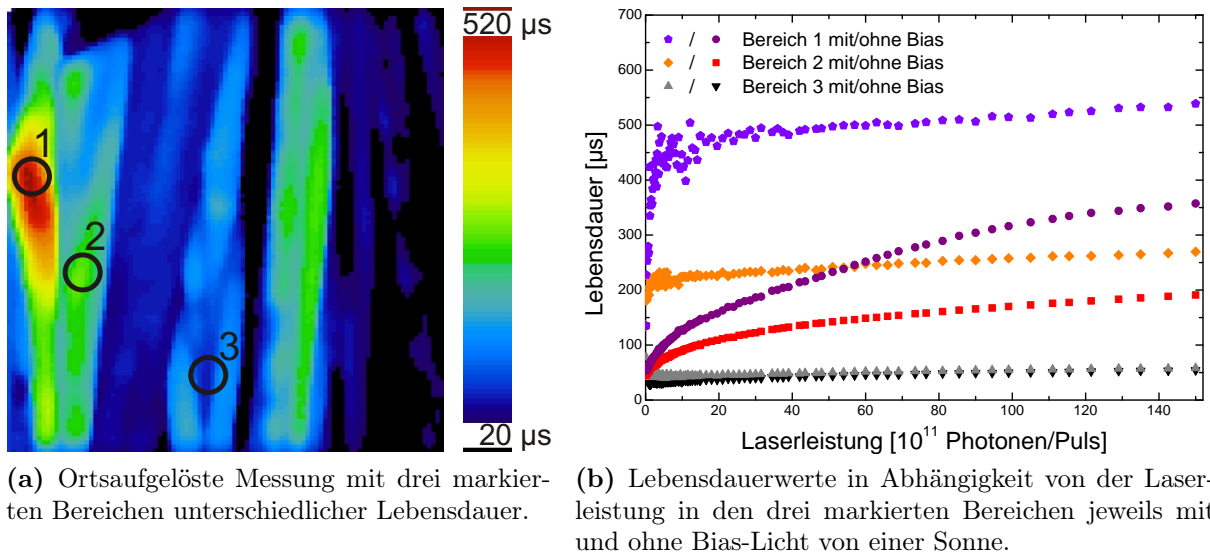


Abbildung 4.6 μ PCD-Lebensdauermessungen an einem Al_2O_3 -passivierten EFG-Wafer zur Untersuchung des Einflusses der Beleuchtungsintensität.

Auswirkung der Reflexionseigenschaften auf die gemessene Lebensdauer

Die Dichte der generierten Ladungsträger ist jedoch neben der Intensität des Bias-Lichts und der Laserleistung auch abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben. Werden Proben mit verschiedenen Passivierschichten gemessen, wirken diese als mehr oder weniger gute Antireflexschicht. Diese Tatsache muss beachtet werden, da sie einen zu untersuchenden Effekt überlagern kann.

Eine zusätzliche SiN_x -Schicht auf der Al_2O_3 -Passivierung kann zum Beispiel dazu führen, dass das Reflexionsminimum der Probe bei etwa 900 nm liegt, was gerade der Wellenlänge des Lasers entspricht. Dadurch wird, wie sich in Reflexionsmessungen zeigt, bei

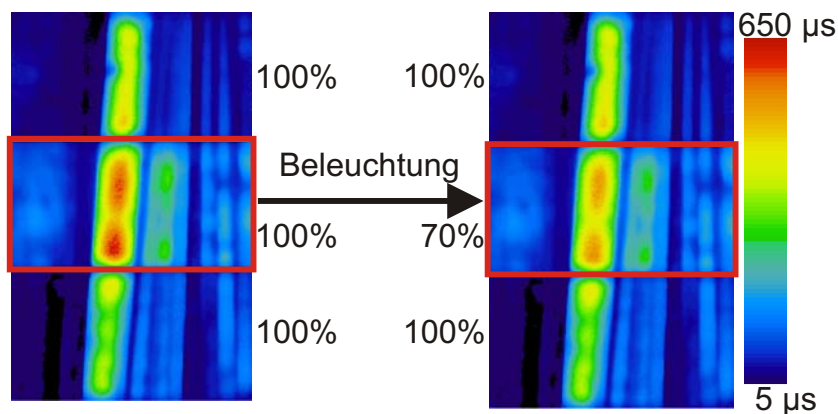


Abbildung 4.7 μ PCD-Lebensdauermessungen von drei EFG-Proben, passiviert mit einer 5 nm dicken Al_2O_3 -Schicht. Die mittlere Probe besitzt eine zusätzliche SiN_x :H-Schicht, welche die Lichteinkopplung erhöht. Links sind alle Proben mit derselben Beleuchtungsintensität gemessen. Rechts ist die Intensität bei der mittleren Probe auf 70% reduziert.

dieser Wellenlänge die Reflexion von 33% (blanker EFG-Wafer) auf 4% gesenkt. Dass dies nur einen geringen Einfluss auf die Lebensdauerwerte hat, zeigt ein Versuch mit EFG-Folgewafern, welche abwechselnd mit Al_2O_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiN}_x$ beschichtet sind. Zuerst werden alle Proben mit derselben Intensität des Bias-Lichts und derselben Laserleistung gemessen. Anschließend wird die Probe mit zusätzlicher SiN_x -Schicht mit nur 70% der Intensität des Bias-Lichts und 70% der Laserleistung gemessen, um den Einfluss der Antireflexschicht auszugleichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Lebensdauerwerte durch die Verringerung der Beleuchtungsintensität geringfügig sinken, der Effekt der besseren Passivierung der Proben mit zusätzlicher SiN_x -Schicht jedoch trotzdem noch deutlich sichtbar ist.

4.1.3 Photolumineszenz (PL)

Eine weitere Methode eine orts aufgelöste Information über die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer zu erhalten, bietet die Messmethode der Photolumineszenz (PL). Diese Methode ist wie die μPCD ebenfalls berührungsfrei und zerstörungsfrei. Mit Hilfe von LEDs werden Ladungsträger im Silizium angeregt. Eine Kamera, welche im infraroten Spektralbereich empfindlich ist, detektiert direkt die Band-Band-Rekombinationsstrahlung der Elektron-Loch-Paare. Dadurch wird ein orts aufgelöstes Signal aufgezeichnet, welches in erster Näherung proportional zur Überschussladungsträgerdichte und dadurch auch proportional zur Lebensdauer ist. Vorteil dieser Methode ist die hohe Auflösung und die kurze Messdauer von etwa einer Sekunde.

4.2 Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine optische Messmethode zur Bestimmung der Dicke und der optischen Konstanten dünner Schichten. Mit Hilfe dieser Messmethode können je nach Material Schichten mit Dicken von wenigen Nanometern charakterisiert werden. Die Ellipsometrie-Messung beruht auf der Polarisationsänderung ρ des Lichts bei der Reflexion an Schichtsystemen. Es werden die Amplitude ψ und die Phasenverschiebung Δ des reflektierten Lichts gemessen. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (4.6)$$

Zum Verständnis dieser Messmethode werden im Folgenden einige Aspekte der Wechselwirkung von Licht und Materie betrachtet: Der komplexe Brechungsindex ist definiert als $N = n + ik$, wobei der Realteil n der Brechungsindex und k der Extinktionskoeffizient ist. Dringt eine Lichtwelle in ein transparentes Medium ein, so verringert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit v gemäß $v = c_0/n$, wobei c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bezeichnet.

Absorbiert das Medium, so wird zusätzlich die Intensität $I(x)$ über die Strecke x abgeschwächt, was durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben wird:

$$I(x) = I(0)e^{-i\alpha x} \quad (4.7)$$

wobei $\alpha = 4\pi k/\lambda$ den Absorptionskoeffizienten und λ dabei die Wellenlänge bezeichnet. An jeder Grenzfläche zweier Medien findet Reflexion und Brechung statt. Der Vektor \vec{E} des elektrischen Feldes kann dabei in zwei Komponenten, parallel (p) und senkrecht (s) zur Einfallsebene, zerlegt werden, welche sich bei Reflexion und Transmission unterschiedlich verhalten. Dieser Sachverhalt wird durch die Fresnelschen Formeln beschrieben (siehe zum Beispiel [13]).

Die Ellipsometrie-Messung funktioniert nun folgendermaßen (siehe dazu auch Abbildung 4.8): Der über einen Polarisator linear polarisierte Ausgangslichtstrahl wird an der Probenoberfläche reflektiert und weist danach elliptische Polarisation auf (auf dieser Eigenschaft basiert der Name der Messmethode). Mit einem Analysator und Detektor wird die Änderung der Polarisation $\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta} = r_p/r_s$ aufgezeichnet. Dabei bezeichnet r_p den reflektierten Anteil mit \vec{E} parallel und r_s den Anteil mit \vec{E} senkrecht zu der Ebene, welche durch den einfallenden und reflektierten Lichtstrahl aufgespannt wird. Der Analysator rotiert, sodass je nach Stellung ein unterschiedliches Signal detektiert wird. ψ und Δ werden wellenlängenabhängig ausgegeben (siehe Abbildung 4.9).

Um daraus die optischen Konstanten der jeweiligen Schichten zu erhalten, wird zuerst ein Modell des Schichtsystems erstellt, in welches die erwarteten Werte für Schichtdicke und optische Konstanten eingehen. Daraus ergeben sich theoretische Werte für ψ und Δ .

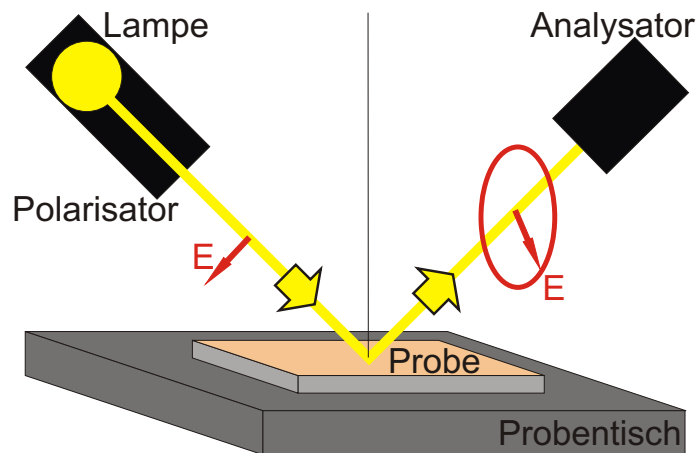


Abbildung 4.8 Schematischer Aufbau eines Ellipsometers.

Dieses Modell wird anschließend durch Variation mehrerer Parameter über einen Regressions-Algorithmus an die Messdaten angepasst, wodurch die tatsächlichen Werte für Schichtdicke und optische Konstanten erschlossen werden können. Bei transparenten Schichten kann oft für $n(\lambda)$ ein Cauchy-Modell mit den Parametern A , B und C benutzt werden:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (4.8)$$

Das verwendete Ellipsometer M-2000F der Firma Woollam (siehe [31]) besitzt eine 75 W Xenon-Bogenlampe als Lichtquelle, welche den Wellenlängenbereich von circa 250 nm bis 1000 nm abdeckt. Der typische Einfallswinkel bei der Messung beträgt 75° .

Bei Ellipsometrie-Messungen auf EFG-Silizium ist zu beachten, dass immer auf einem Korn gemessen werden muss. Die Wellenstruktur der Wafer sorgt aber dafür, dass der Lichtstrahl bei der Reflexion an der Oberfläche aufgeweitet wird. Durch Öffnen der Iris-Blende am Analysator des Ellipsometers kann jedoch die Intensität so weit erhöht werden, dass ein ausreichendes Messsignal detektiert wird.

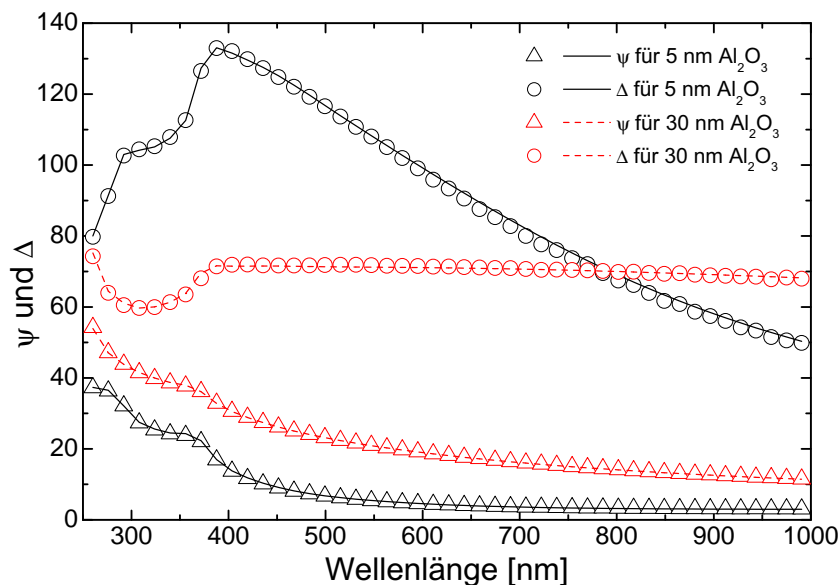


Abbildung 4.9 Ellipsometriedaten ψ und Δ für zwei verschiedene Al_2O_3 -Schichten auf Silizium, gemessen über den Wellenlängenbereich von 250 bis 1000 nm. Die Symbole zeigen jeweils die Messdaten, die durchgezogenen Linien das daran angepasste Modell.

4.3 Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

Mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) lassen sich Strukturen mit einer Größe von wenigen Nanometern auflösen. Bei dieser Art von Mikroskop werden in einer Hochvakuum-Kammer aus einer Kathode Elektronen emittiert, mit einer Hochspannung von einigen kV beschleunigt und über eine Elektronenoptik, bestehend aus elektrischen

und magnetischen Feldern, auf die Probenoberfläche gelenkt. Diese kann so mit dem Elektronenstrahl abgerastert werden. Die Primärelektronen dringen dabei ein Stück weit in die Probe ein und wechselwirken dort mit dem Material, wobei Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlung entstehen.

Über verschiedene Detektoren kann auf diese Weise ein Bild der Probe erzeugt werden. Ob der Kontrast durch Unterschiede in der Materialzusammensetzung oder durch die Oberflächentopographie zu Stande kommt, ist dabei von der Art und der Position des verwendeten Detektors abhängig. Die typischen Silizium-Proben dieser Arbeit müssen für REM-Aufnahmen nicht besonders präpariert werden. Materialien mit schlechter Leitfähigkeit werden dagegen mit einer Metall-Schicht bedampft, damit durch den Elektronenstahl aufgebrauchte Ladungen, welche durch Aufladungseffekte die Bildgebung verfälschen, abgeführt werden können.

Zusätzlich zur Detektion von Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen bietet das verwendete Gerät der Firma Zeiss die Methode der Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Mit dieser kann über die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung die chemische Zusammensetzung an der Probenoberfläche bestimmt werden.

5 Ergebnisse

5.1 Präparation von Lebensdauerproben

Um mit Hilfe von Lebensdauermessungen die Qualität der Oberflächenpassivierung zu untersuchen, werden symmetrische, beidseitig passivierte Teststrukturen hergestellt, welche als Lebensdauerproben bezeichnet werden.

Das Prozessdiagramm in Abbildung 5.1 stellt die grundlegenden Schritte der Probenpräparation aus FZ-Silizium dar: Aus runden FZ-Wafern, mit 150 mm Durchmesser, werden Proben mit 50 mm Kantenlänge ausgelasert. Die verwendeten Wafer sind etwa $500\ \mu\text{m}$ dick und weisen einen spezifischen Widerstand von $2\ \Omega\text{cm}$ auf, was einer Bor-Konzentration von etwa $7,2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ entspricht.

Die Proben werden wie in Abschnitt 3.2 beschrieben in NaOH oder CP-Lösung geätzt, um die beim Lasern entstandenen Schäden zu entfernen. Eine RCA-Reinigung entfernt potentielle Verunreinigungen von der Oberfläche.

Anschließend werden die Proben beidseitig passiviert, beispielsweise durch eine Al_2O_3 -Abscheidung mit anschließendem Annealschritt. Es folgt die Lebensdauermessung mit einer der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Methoden, wobei für FZ-Si, welches eine über den gesamten Wafer homogene Materialqualität aufweist, in der Regel eine Transient-PCD-Messung ausreichend ist.

Aufbauend auf diesen einfachen Prozess für FZ-Wafer können weitere Prozessschritte und andere Silizium-Materialien untersucht werden. In Abbildung 5.2 ist ein Prozessdiagramm für die Herstellung von Lebensdauerproben aus EFG-Silizium mit einem spezifischen Widerstand von üblicherweise $1\text{-}3\ \Omega\text{cm}$ dargestellt.



Abbildung 5.1 Prozessdiagramm für die Herstellung von Lebensdauerproben aus FZ-Si.

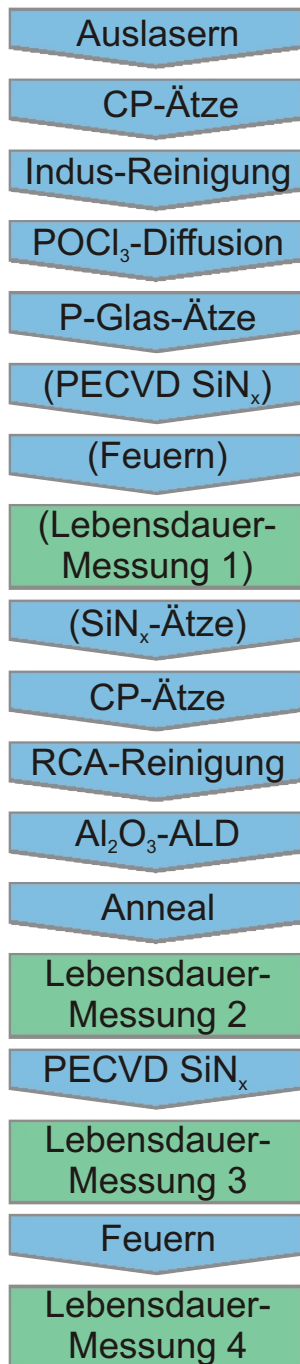


Abbildung 5.2 Prozessdiagramm für die Herstellung von Lebensdauerproben aus EFG-Si.

Im Unterschied zu FZ-Si werden hierbei einige zusätzliche Prozessschritte zur Verbesserung des Materials durchgeführt, welche auch im Solarzellen-Herstellungsprozess Anwendung finden.

Durch eine POCl₃-Diffusion, welche bei der Solarzellen-Fertigung den Emitter bildet, wird beidseitig Phosphor eindiffundiert. Während dieses Hochtemperaturschritts können Verunreinigungen durch das Silizium diffundieren, in der phosphorhaltigen Emitter-Schicht gebunden und so aus dem Kristallvolumen entfernt werden. Dieser Prozess, der auch bei der Solarzellen-Herstellung wirksam ist, wird als P-Gettern bezeichnet. Bei der Herstellung von Lebensdauerproben wird die Emitterschicht in einem CP-Ätzschritt wieder entfernt. Das EFG-Silizium kann anschließend durch Wasserstoffpassivierung weiter verbessert werden. Dazu wird auf die Proben beidseitig SiN_x:H abgeschieden und ein Feuerschritt durchgeführt, bei dem der Wasserstoff aus der SiN_x:H-Schicht in den Wafer eindiffundieren kann.

Zu diesem Zeitpunkt ist die Oberfläche durch das SiN_x:H passiviert und es kann eine erste Lebensdauerermessung durchgeführt werden. Besonders geeignet zur Charakterisierung der EFG-Proben mit inhomogener Materialqualität ist die orts aufgelöste Messmethode der μ PCD.

Nach Entfernen der SiN_x:H-Schicht in Flusssäure folgen dann RCA-Reinigung, Al₂O₃-Abscheidung und Anneal analog zur Präparation von FZ-Lebensdauerproben. Eine zweite μ PCD-Lebensdauerermessung zeigt schließlich die Qualität der Al₂O₃-Passivierung. Die Durchführung dieser beiden bisher genannten Lebensdauerermessungen erlaubt einen direkten Vergleich der verschiedenen Passivierschichten.

Weitere Prozessschritte, wie beispielsweise eine zusätzliche SiN_x:H-Schicht oder ein Feuerschritt, jeweils mit anschließender Lebensdauerermessung, können folgen. Dadurch kann deren Einfluss auf die Oberflächenpassivierung und auf das EFG-Material untersucht werden.

5.2 Detailuntersuchungen an Al_2O_3 -Oberflächen-Passivierschichten

In den folgenden Abschnitten sind verschiedene Experimente an Al_2O_3 -Oberflächen-Passivierschichten, Schichtsystemen und Prozessschritten zur Verbesserung des Silizium-Materials aufgeführt.

5.2.1 Schichtdickenuntersuchung

Bevor die oberflächenpassivierenden Eigenschaften von Al_2O_3 näher analysiert werden, wird zuerst die mit der ALD-Methode abgeschiedene Schicht als solche betrachtet. In Abbildung 5.3 ist eine REM-Aufnahme einer Bruchkante eines FZ-Wafers mit einer 118 nm dicken Al_2O_3 -Schicht gezeigt. Im Hintergrund des Bildes, welches in einem Winkel von 50° aufgenommen wurde, ist die homogene Al_2O_3 -Schicht zu erkennen. Im Vordergrund ist ein Bereich zu sehen, in dem beim Erzeugen der Bruchkante für die REM-Aufnahme die komplette Al_2O_3 -Schicht vom Silizium abgeplatzt ist, sodass dort die Waferoberfläche ohne Al_2O_3 zu sehen ist. Das deutet darauf hin, dass die Al_2O_3 -Schicht in sich stabil ist und sich bei starker mechanischer Beanspruchung als Ganzes an der Grenzfläche zum Silizium ablöst. Diese Eigenschaft ist für die Abschnitte 5.2.3 und 5.2.4 von Bedeutung.

Die EDX-Ergebnisse rechts in Abbildung 5.3 zeigen die chemische Zusammensetzung der Schicht (Bereich 1). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt höher als der

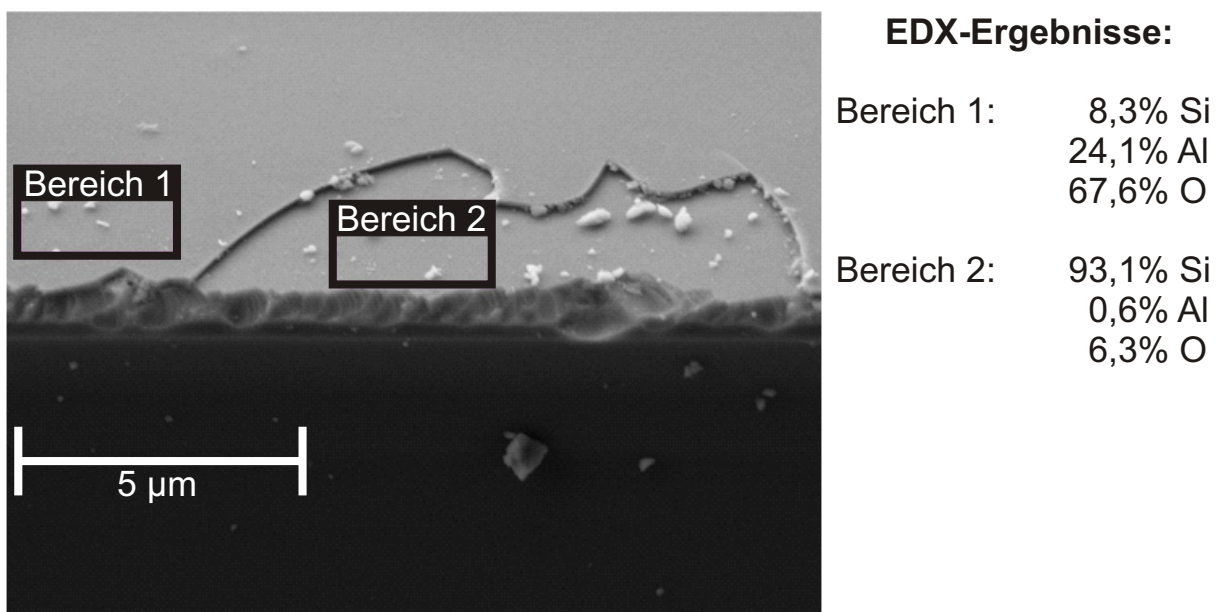


Abbildung 5.3 REM-Bild einer Al_2O_3 -Schicht (Bereich 1) auf FZ-Si, aufgenommen im Winkel von 50° . Beim Erzeugen der Bruchkante ist ein Teil der Al_2O_3 -Schicht abgeplatzt (Bereich 2). Rechts: EDX-Ergebnisse für die beiden markierten Bereiche.

von Aluminium ist. Die Stöchiometrie liegt jedoch nicht bei Al_2O_3 , was womöglich eine Adsorption von Sauerstoff aus der Luft als Ursache hat. In Bereich 2, wo das Al_2O_3 abgeplatzt ist, werden fast ausschließlich EDX-Signale für Si und O gemessen. Der detektierte Sauerstoff ist vermutlich auf das natürliche Oxid an der Waferoberfläche zurückzuführen.

Für die Passivierung mit Al_2O_3 ist eine geringe Schichtdicke ausreichend, da sich die Ladungen, welche für die Feldeffektpassivierung verantwortlich sind, an der Grenzfläche ausbilden (siehe beispielsweise [24]).

Um die Abhängigkeit der Passivierqualität von der Al_2O_3 -Schichtdicke zu untersuchen, werden zuerst FZ-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $2\ \Omega\text{cm}$ wie in Abbildung 5.1 dargestellt prozessiert und schließlich Lebensdauermessungen mit der Transient-PCD-Methode durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Im Anstieg der gemessenen, effektiven Lebensdauer zu dickeren Al_2O_3 -Schichten ist die zunehmende Passivierqualität erkennbar. Die 10 nm dicke Schicht scheint die Oberfläche besser zu passivieren als die 5 nm dicke Schicht. Bei 30 nm Schichtdicke ist die gemessene Lebensdauer noch etwas höher, es ist jedoch zu erkennen dass sich eine Sättigung einstellt. Auch die dicksten untersuchten Al_2O_3 -Schichten von 120 nm (in Abbildung 5.4 nicht gezeigt) liefern keine weitere Erhöhung der gemessenen Lebensdauer mehr, könnten jedoch für erhöhte mechanische und chemische Stabilität sorgen.

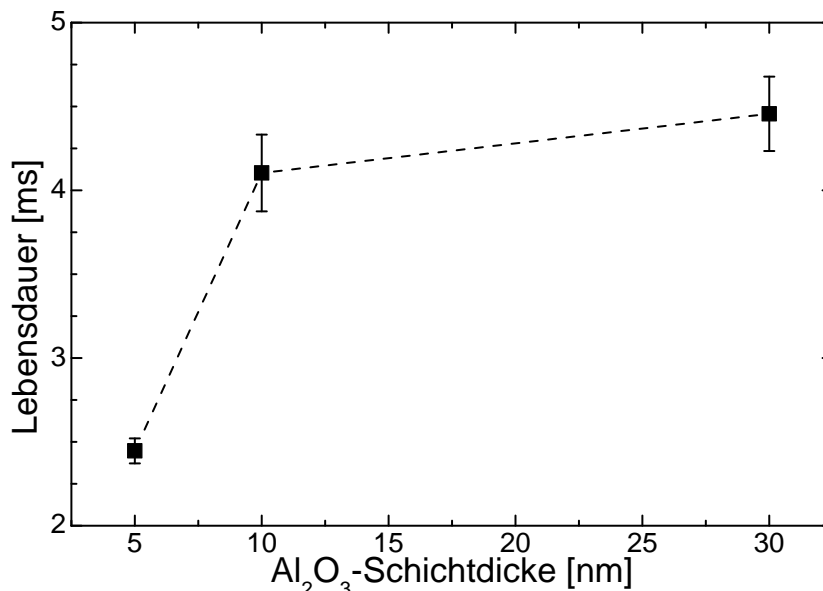


Abbildung 5.4 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse beidseitig mit Al_2O_3 passivierter $2\ \Omega\text{cm}$ -FZ-Wafer (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung bei je 4 Proben pro Schichtdicke. Die gestrichelte Linie dient nur der Orientierung.

5.2.2 Einfluss der Annealtemperatur

Damit die Al_2O_3 -Schicht ihre Passivierwirkung entwickelt muss die Probe nach der Abscheidung bei circa 400°C annealt werden. Durch den Annealschritt bilden sich zusätzliche ortsfeste negative Ladungen aus, welche die Feldeffektpassivierung bewirken. Die Flächendichte der Ladungen erhöht sich durch den Annealschritt von etwa 10^{11} cm^{-2} auf bis zu 10^{13} cm^{-2} [6].

Zusätzlich wird vermutlich die Dichte von Defekten an der Si- Al_2O_3 -Grenzfläche reduziert. Ohne den Annealschritt werden effektive Lebensdauern im einstelligen μs -Bereich gemessen (siehe beispielsweise linke Seite von Abbildung 5.7), was darauf schließen lässt, dass die Oberfläche unpassiviert ist.

Die Zeitspanne zwischen Al_2O_3 -Abscheidung und dem Annealschritt hat keinen Einfluss auf die Passivierwirkung. Auch wenn die Proben erst mehrere Wochen nach der Abscheidung annealt werden, werden vergleichbare Lebensdauerwerte gemessen.

Der Standard-Annealschritt wird in einem Rohrofen in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Wafer über Wärmestrahlung und Konvektion gleichmäßig erwärmt werden. Die Wafer befinden sich dabei für etwa 30 Minuten im Rohrofen, für den eigentlichen Annealvorgang scheinen auch kürzere Zeiten ausreichend zu sein, was sich in vergleichbaren Lebensdauerwerten nach einem Annealschritt von 20 Minuten zeigt.

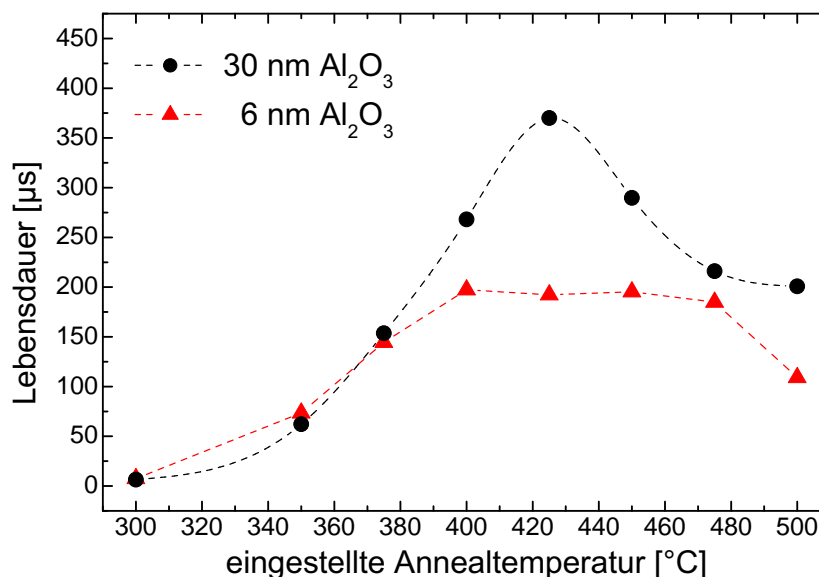


Abbildung 5.5 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) für $0,5\ \Omega\text{cm}$ -FZ-Proben mit beidseitig abgeschiedenem Al_2O_3 . Dieselben Proben werden mehrfach bei aufsteigender Temperatur für 30 Minuten in N_2 -Atmosphäre annealt. Die gestrichelten Verbindungslinien dienen nur zur Orientierung.

Um die optimale Annealtemperatur zu bestimmen werden zuerst FZ-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $0,5 \Omega\text{cm}$ wie in Abbildung 5.1 dargestellt prozessiert. Der Annealschritt wird zuerst bei einer eingestellten Temperatur von 300°C durchgeführt und eine Transient-PCD-Messung durchgeführt. Anschließend werden dieselben Proben bei aufsteigenden Temperaturen erneut jeweils 30 Minuten annealt. Nach jedem Annealschritt wird wieder eine Transient-PCD-Messung durchgeführt.

Der Lebensdauerverlauf über die Annealtemperatur (Abbildung 5.5) zeigt, dass eine Temperatur von 300°C noch keinen positiven Einfluss auf die Lebensdauer und somit auf die Passivierqualität hat. Bei höheren Temperaturen steigt die Lebensdauer an und erreicht für die 30 nm-Schicht ein Maximum bei einer eingestellten Temperatur von etwa 425°C . Die 6 nm-Schicht weist dagegen im Bereich von 400°C bis 475°C eine nahezu konstante Lebensdauer von annähernd $200 \mu\text{s}$ auf. Die Absolutwerte der Lebensdauerermessungen sind aufgrund der vergleichsweise hohen Dotierung und damit verbundenen niedrigeren Volumenlebensdauer der FZ-Proben geringer als bei den üblicherweise verwendeten FZ-Wafern mit einem spezifischen Widerstand von $2 \Omega\text{cm}$.

Bei höheren Temperaturen sinkt die Lebensdauer wieder ab, was darauf hindeutet, dass die Feldeffektpassivierung zerstört wird. Dabei ist zu beachten, dass die Annealschritte nacheinander an denselben Proben durchgeführt werden, sodass diese in der Summe sehr lange potentiell schädlichen Temperaturen ausgesetzt sind.

Deshalb wird der interessante Bereich um 425°C auch mit mehreren Proben, nach jeweils nur einem Annealschritt, untersucht. Dazu werden $2 \Omega\text{cm}$ -FZ-Wafer verwendet, welche

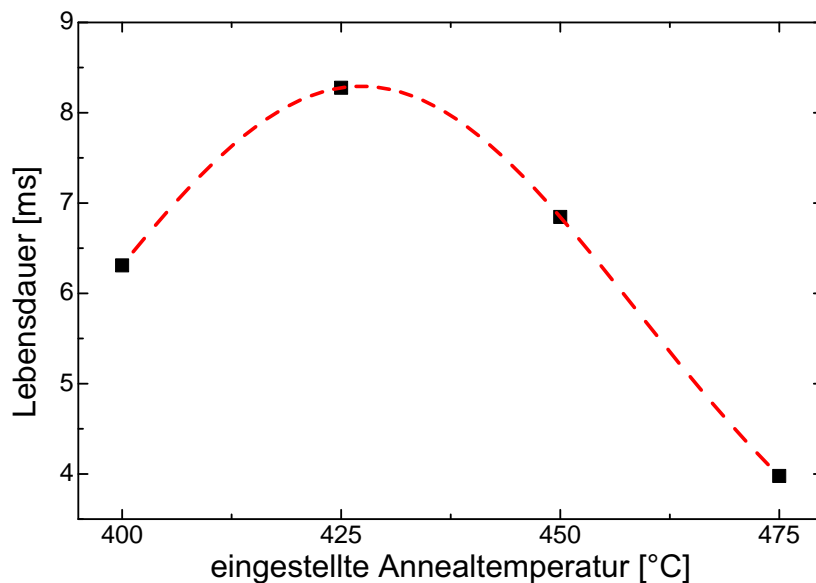


Abbildung 5.6 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) für vier vergleichbare $2 \Omega\text{cm}$ -FZ-Proben mit beidseitig 30 nm Al_2O_3 nach 30 Minuten N_2 -Anneal bei verschiedenen Temperaturen. Der Fit zeigt einen möglichen Kurvenverlauf.

zur optimalen Vergleichbarkeit gleichzeitig in derselben Abscheidung mit 30 nm Al_2O_3 beschichtet und dann bei unterschiedlichen Temperaturen annealt werden.

Die Transient-PCD-Messungen (siehe Abbildung 5.6) zeigen wieder ein Maximum bei einer eingestellten Temperatur von etwa 425°C , was darauf schließen lässt, dass nicht die Dauer, sondern einzig die Annealtemperatur für die Ausbildung der Al_2O_3 -Oberflächenpassivierung entscheidend ist.

Ein ähnlicher Trend ist auch bei μPCD -Messungen an EFG-Proben zu erkennen (siehe Abbildung 5.7), allerdings ist hier das Lebensdauermaximum bei 425°C nicht so stark ausgeprägt. Der Bereich guter Passivierung scheint sich über ein größeres Temperaturintervall zu erstrecken. Möglich ist bei den EFG-Proben auch eine Überlagerung von veränderter Oberflächen-Passivierqualität und internen Getter-Effekten. Diese können bei verschiedenen Körnern unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Womöglich läuft auch die Restrukturierung der Si- Al_2O_3 -Grenzfläche während des Annealschritts bei EFG-Proben aufgrund der unterschiedlichen Kristallorientierungen anders ab als bei FZ-Silizium.

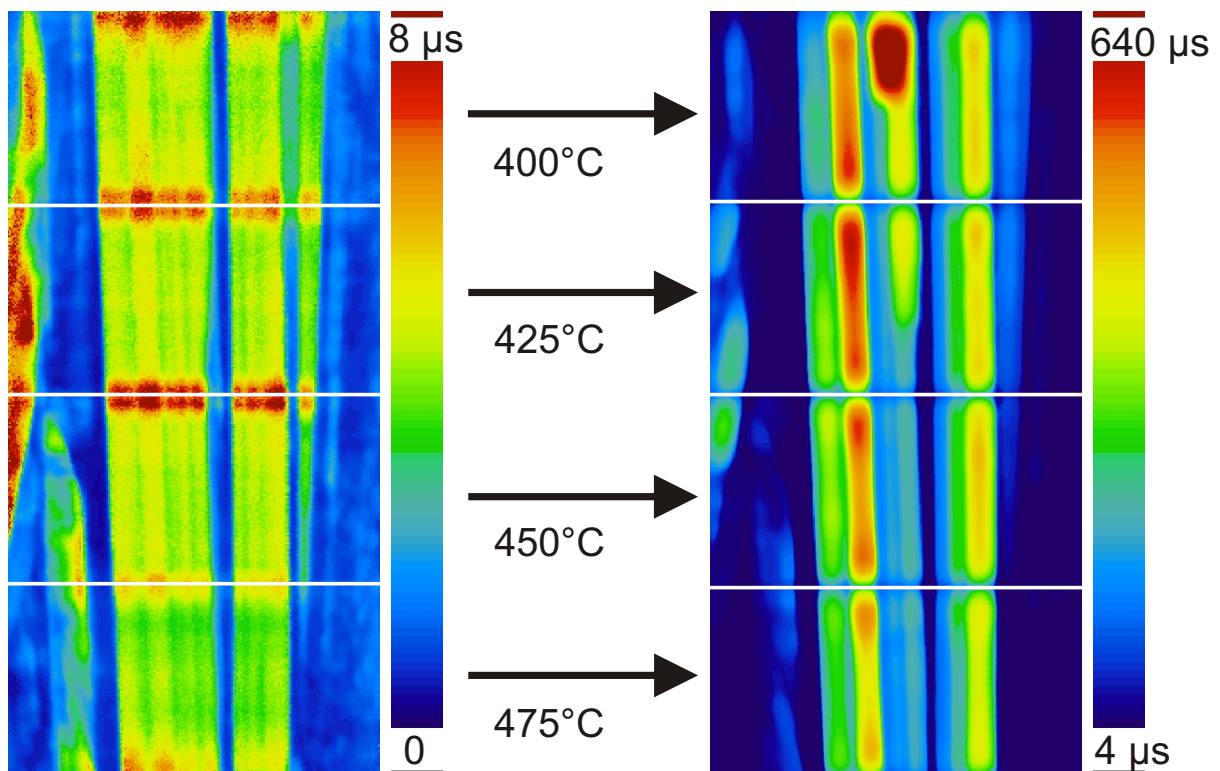


Abbildung 5.7 Ortsaufgelöste μPCD -Messungen von vier $25 \times 50\ \text{cm}^2$ großen EFG-Proben mit 30 nm beidseitig abgeschiedenem Al_2O_3 ; nach der Abscheidung (links) beziehungsweise nach 30 Minuten Anneal in N_2 bei verschiedenen Temperaturen (rechts).

5.2.3 Anneal in atomarem Wasserstoff

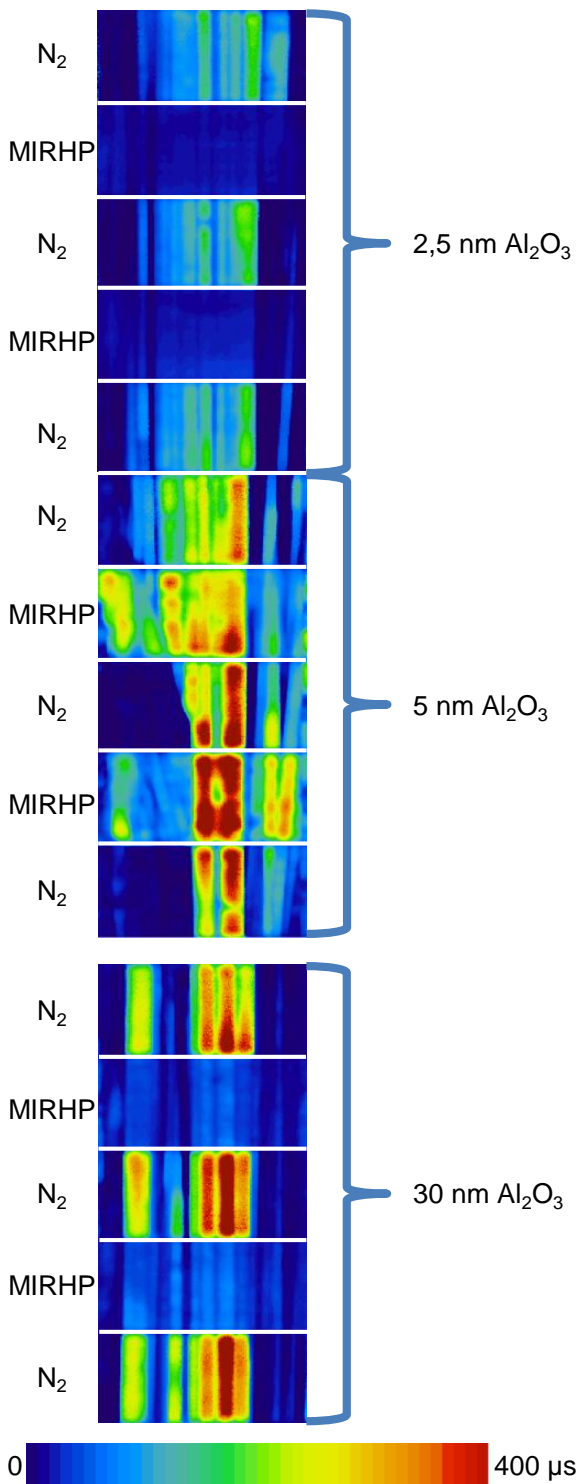


Abbildung 5.8 Ortsaufgelöste μ PCD-Lebensdauermessungen von beidseitig mit Al_2O_3 beschichteten EFG-Folgewafern. Der Annealschritt wird entweder in N_2 - oder H-Atmosphäre (MIRHP) durchgeführt.

Alternativ zum Standard-Annealschritt in Stickstoff wird ein Anneal in einer Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff untersucht. Dieser entspricht bis auf die Temperatur dem MIRHP-Schritt, welcher zur Wasserstoffpassivierung des Silizium-Materials und zum Sintern der Kontakte verwendet werden kann (siehe Abschnitt 2.4.3). Dabei ist zu untersuchen, welche Effekte der atomare Wasserstoff im Zusammenspiel mit der Al_2O_3 -Schicht verursacht. Denkbar sind:

- Beeinflussung der Oberflächen-Passivierung durch Effekte in der Al_2O_3 -Schicht oder an der Si- Al_2O_3 -Grenzfläche.
- Zusätzliche Passivierung des Kristallvolumens durch atomaren Wasserstoff, welcher die Al_2O_3 -Schicht durchdringen kann.

Um Al_2O_3 -Schichten verschiedener Dicke diesbezüglich zu untersuchen werden Lebensdauerproben aus $125 \times 125 \text{ mm}^2$ -EFG-Wafern hergestellt. Die Prozessierung erfolgt dabei ähnlich wie in Abbildung 5.2 dargestellt. Einziger Unterschied ist, dass die Ausgangswafer erst nach der Al_2O_3 -Abscheidung mit Hilfe eines Lasers in zehn $25 \times 50 \text{ mm}^2$ große Proben geschnitten werden. Jeweils fünf dieser Proben sind entlang der Kornorientierung relativ gut miteinander vergleichbar. Zum einen besitzen sie eine ähnliche Kornstruktur mit denselben, ausgedehnten Kristalliten, wodurch die Materialqualität zumindest entlang eines Kornes über mehrere Proben als weitest-

gehend homogen angenommen werden kann. Zum anderen wurden sie als $125 \times 125 \text{ mm}^2$ -Wafer derselben Vorbehandlung unterzogen und gleichzeitig mit der ALD beschichtet, was eine einheitliche Qualität der Al_2O_3 -Schicht gewährleistet.

Die jeweils erste, dritte und fünfte Probe wird anschließend in N_2 -Atmosphäre annealt, Proben 2 und 4 in atomarem Wasserstoff. Der halbstündige Anneal findet bei einer eingestellten Temperatur von 425°C statt. Danach werden unter Verwendung der μPCD -Messmethode orts aufgelöste Lebensdauerermessungen durchgeführt (siehe Abbildung 5.8). Dabei zeigt sich, dass nur die Proben mit einer etwa 5 nm dünnen Al_2O_3 -Schicht vom MIRHP-Schritt profitieren können. Bei dieser Schichtdicke weisen die in atomarem Wasserstoff annealten Proben eine höhere Lebensdauer auf als die in N_2 -Atmosphäre annealten. Bei noch dünneren (2,5 nm) oder dickeren Schichten wirkt sich der atomare Wasserstoff negativ auf die Lebensdauer aus.

Da dies auch bei Transient-PCD-Messungen an FZ-Referenzproben (Abbildung 5.9) festgestellt wird, kann geschlussfolgert werden, dass es sich um einen Effekt der Oberflächen-Passivierung in der Al_2O_3 -Schicht oder an der $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ -Grenzfläche handelt, da im FZ-Material keine Verbesserung im Kristallvolumen zu erwarten ist.

Bei den EFG-Proben mit einer 5 nm dünnen Al_2O_3 -Schicht und Anneal in atomarem Wasserstoff könnte diese zusätzlich vorhanden sein, da sich auch Gebiete niedriger Volumenlebensdauer signifikant verbessern.

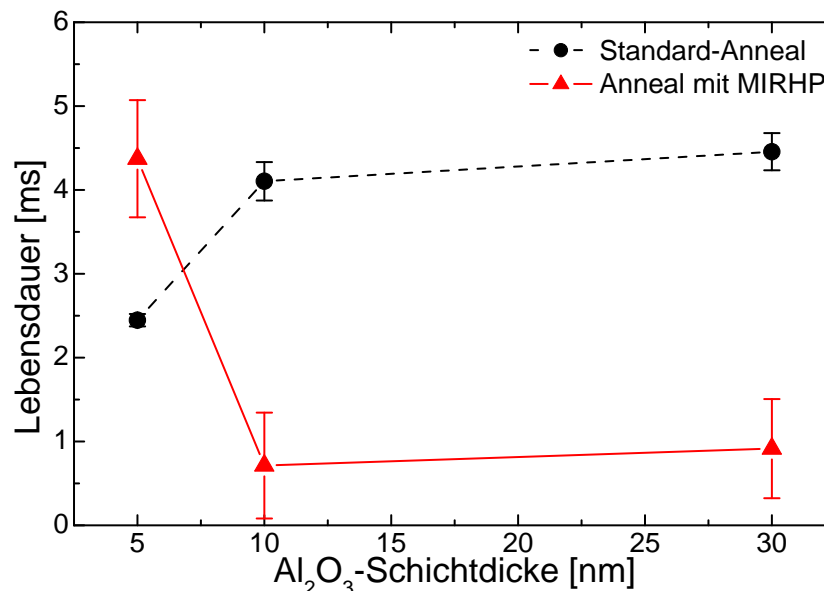


Abbildung 5.9 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse von FZ-Wafern mit verschiedenen Al_2O_3 -Schichtdicken (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Die Proben werden in N_2 -Atmosphäre (Standard) oder in atomarem Wasserstoff (MIRHP) annealt. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung bei je 4 (Standard) und 2 (MIRHP) Proben pro Schichtdicke. Die Linien dienen nur der Orientierung.

Die MIRHP-annealten FZ-Proben mit 10 nm und 30 nm dicken Al_2O_3 -Schichten in Abbildung 5.9 erreichen nur etwa ein Fünftel des Lebensdauerwertes der in N_2 -Atmosphäre annealten.

Wird statt einer Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff molekularer Wasserstoff (H_2) verwendet, so lässt sich kein Unterschied zum standardmäßig verwendeten N_2 -Anneal feststellen. Das lässt darauf schließen, dass die Eindiffusion in die Al_2O_3 -Schicht, welche bei atomarem Wasserstoff besonders hoch sein sollte, von entscheidender Bedeutung ist.

In Abbildung 5.10 sind μPCD -Lebensdauerermessungen von EFG-Proben mit einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 5 nm nach mehreren aufeinanderfolgenden Annealschritten dargestellt. Dabei werden dieselben Proben abwechselnd in N_2 -Atmosphäre und in atomarem Wasserstoff annealt. Der positive Einfluss des MIRHP-Anneals ist hier deutlich zu erkennen. Wird nach einem MIRHP-Anneal ein weiterer Anneal in N_2 -Atmosphäre durchgeführt (Proben 2 und 4), so sinkt die gemessene Lebensdauer wieder ab. Das lässt sich durch die Ausdiffusion des zuvor eingebrachten Wasserstoffs erklären. Vor allem die Bereiche mit zuvor hoher Lebensdauer verschlechtern sich, was auf eine geringere Qualität der Oberflächenpassivierung hindeutet. Durch einen erneuten MIRHP-Anneal kann die Lebensdauer wieder verbessert werden, wenn auch nicht ganz auf das Ausgangsniveau.

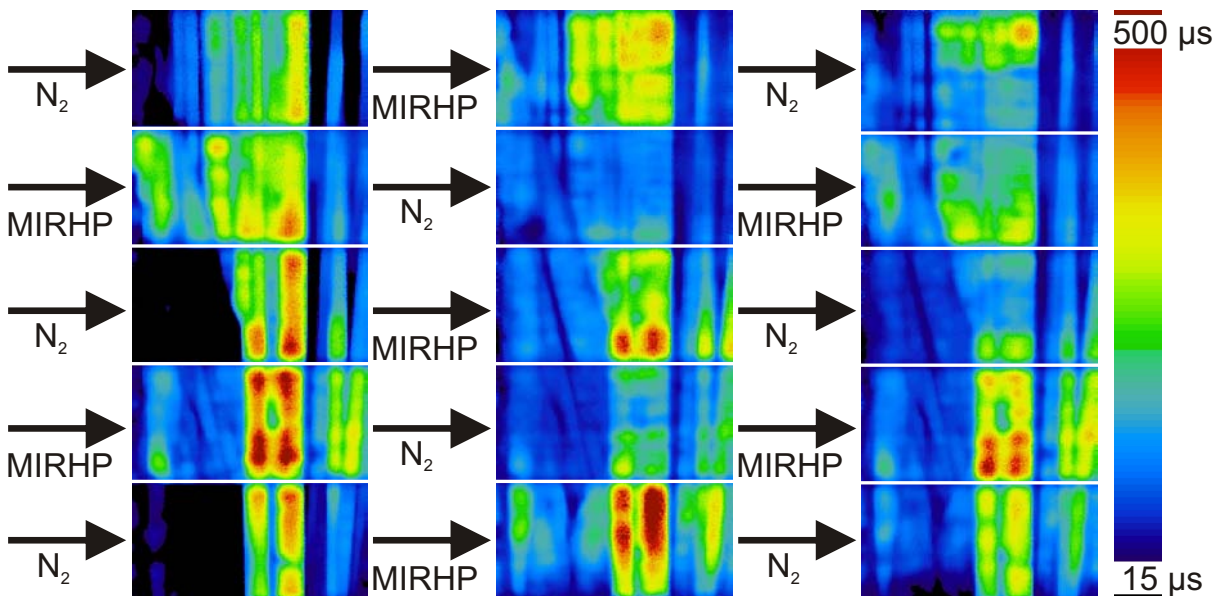


Abbildung 5.10 μPCD -Lebensdauerermessungen von fünf EFG-Folgewafern, beidseitig passiviert mit einer 5 nm dicken Al_2O_3 -Schicht. Es werden an denselben Proben abwechselnd Annealschritte in N_2 -Atmosphäre und in atomarem Wasserstoff durchgeführt.

Bei Proben 1, 3 und 5 beginnt der Mehrfach-Anneal mit einem Anneal in N_2 -Atmosphäre. In den μPCD -Messungen ist zu erkennen, dass manche Bereiche zunächst Lebensdauerwerte von weniger als $15\ \mu\text{s}$ erreichen. Nach dem MIRHP-Anneal erfahren besonders diese Bereiche eine deutliche Verbesserung, welche durch den nächsten Annealschritt in N_2 -Atmosphäre nicht mehr komplett rückgängig gemacht wird.

Die gleiche Untersuchung wird auch mit FZ-Proben durchgeführt, welche nach jedem Annealschritt mit der Transient-PCD gemessen werden (siehe Abbildung 5.11). Auch hier zeigt sich, dass bei der 5 nm dicken Schicht der positive Effekt des atomaren Wasserstoffs auf die Oberflächenpassivierung durch einen Anneal in N_2 -Atmosphäre rückgängig gemacht werden kann. Ein anschließender MIRHP-Anneal verbessert die Lebensdauerwerte wieder. Das Ausgangsniveau wird jedoch nicht mehr erreicht. Bei den 10 nm und 30 nm dicken Schichten führt schon der erste MIRHP-Anneal zu einem drastischen Einbruch der Lebensdauerwerte. Ein sich daran anschließender Anneal in N_2 -Atmosphäre lässt die Lebensdauer unverändert. Das deutet darauf hin, dass in diesem Fall die Oberflächenpassivierung irreversibel zerstört ist.

Die Schädigung dickerer Al_2O_3 -Oberflächen-Passivierschichten durch einen Annealschritt in atomarem Wasserstoff ist auch an PL-Messungen von FZ-Proben, welche mit 30 nm Al_2O_3 passiviert sind, zu erkennen (siehe Abbildung 5.12). Die in N_2 -Atmosphäre anneal-te Probe (Abbildung 5.12a) weist ein deutlich höheres PL-Signal auf als die in atomarem

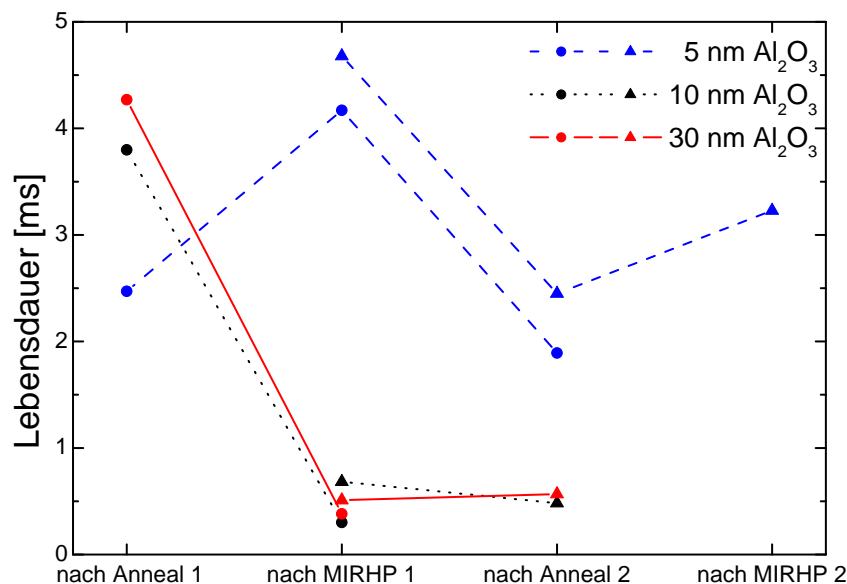


Abbildung 5.11 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse von FZ-Wafern mit verschiedenen Al_2O_3 -Schichtdicken (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$). Die Proben werden abwechselnd in N_2 -Atmosphäre und in atomarem Wasserstoff annealt. Die Verbindungslinien zeigen an, welche Messpunkte zur selben Probe gehören.

Wasserstoff annealte (Abbildung 5.12b). Zu beachten ist dabei die unterschiedliche Skalierung der beiden Messungen. Außerdem ist das PL-Signal im Fall der in atomarem Wasserstoff annealten Probe sehr inhomogen.

In Ellipsometermessungen wird deutlich, dass sich beim MIRHP-Anneal etwas in der Al_2O_3 -Schicht verändern kann (siehe Abbildung 5.13). Die gemessenen Ellipsometriparameter ψ und Δ weichen deutlich von denen der in N_2 -Atmosphäre annealten Proben ab. Allein bei der 5 nm dicken Schicht ist kein Unterschied zu erkennen. Die durch den MIRHP-Anneal veränderten Ellipsometriparameter ψ und Δ deuten auf eine dickere Al_2O_3 -Schicht und/oder einen geringeren Brechungsindex hin.

Bei Betrachtung der Oberflächen der durch den atomaren Wasserstoff geschädigten Proben mit einem optischen Mikroskop (Abbildungen 5.14a und 5.14c) fallen sofort kleine Bläschen von einigen μm Größe auf, welche bei den N_2 - und H_2 -annealten Proben und auch bei sehr dicken Al_2O_3 -Schichten (Abbildung 5.14e) nicht auftreten.

An Bruchkanten derselben Proben wurden REM-Aufnahmen durchgeführt (Abbildung 5.14b, 5.14d und 5.14f). Diese zeigen, dass im Bereich der Bläschen die in sich stabile Al_2O_3 -Schicht komplett von der Silizium-Oberfläche abgelöst ist. Dadurch ist die Oberflächenpassivierung lokal zerstört, was die niedrigen Lebensdauerwerte dieser Proben erklärt. Bei der dicksten Al_2O_3 -Schicht (Abbildung 5.14f) ist die Schicht über die gesamte Bruchkante homogen und weist keine Aufwölbungen auf.

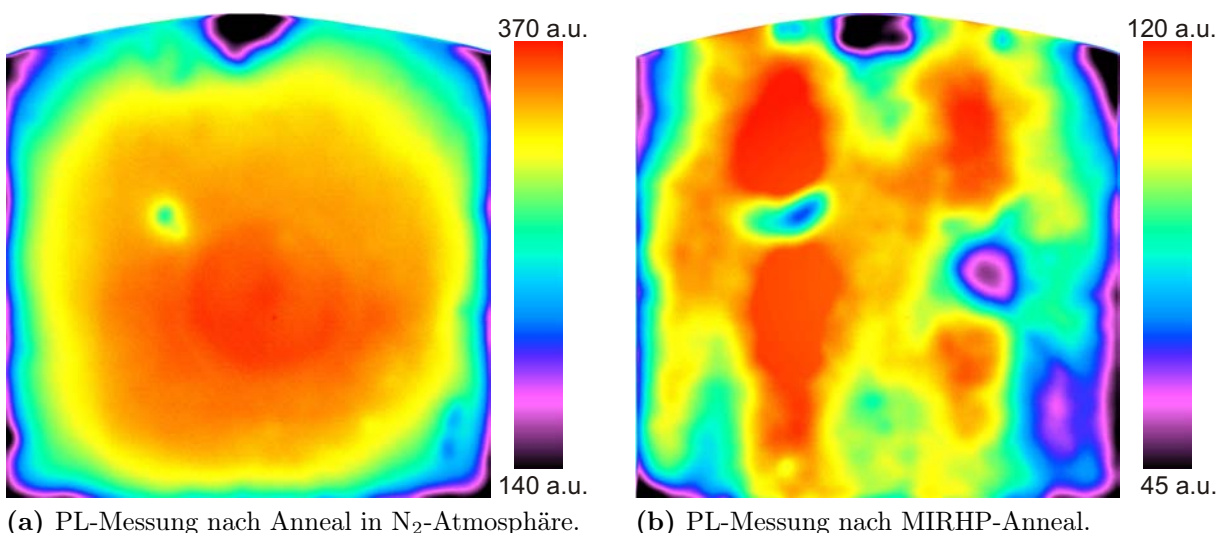


Abbildung 5.12 PL-Messungen von beidseitig mit 30 nm Al_2O_3 passivierten $2\ \Omega\text{cm}$ -FZ-Wafern in willkürlichen Einheiten der Photonendichte. Nach einem Anneal in N_2 -Atmosphäre ist das PL-Signal über die Probe ziemlich homogen (a). Ein Annealschritt in atomarem Wasserstoff führt dagegen zu einem niedrigeren PL-Signal (andere Skalierung) und starken Inhomogenitäten (b).

Eine Erklärung der Bläschenbildung durch atomaren Wasserstoff könnte folgende sein: Atomarer Wasserstoff könnte die Al_2O_3 -Schicht durchdringen, sich an der Grenzfläche anlagern und durch eine nicht genauer bekannte Reaktion Bläschen bilden. Es könnte zum Beispiel sein, dass dabei die reduzierende Wirkung von Wasserstoff entscheidend ist und womöglich Al_2O_3 zu Al und H_2O reagiert. Der Wasserdampf könnte dann - außer bei sehr dünnen, womöglich nicht komplett geschlossenen Schichten - nicht mehr entweichen und würde die Al_2O_3 -Schicht von der Silizium-Oberfläche ablösen. Dass sich sehr dicke Schichten nicht verändern, könnte darauf schließen lassen, dass in diesem Fall weniger atomarer Wasserstoff die Al_2O_3 -Schicht durchdringen und die Grenzfläche erreichen kann.

Eine weitere Hypothese für die Bläschenbildung könnten Verspannungen zwischen der Al_2O_3 -Schicht und dem Silizium-Substrat sein. Der atomare Wasserstoff könnte in die Al_2O_3 -Schicht eingebaut werden und diese dadurch „aufblähen“. Wenn dadurch die Verspannung zu groß wird, könnte sich die komplette Schicht aufwölben und von der Silizium-Oberfläche ablösen. Bei sehr dicken Schichten könnten sich womöglich die Spannungen in der Schicht selbst besser verteilen und dadurch ein Aufwölben verhindern.

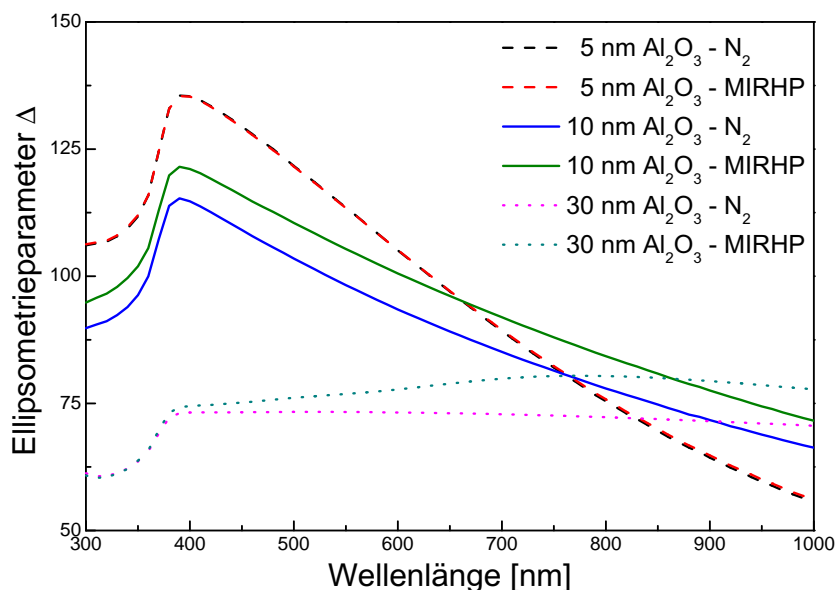
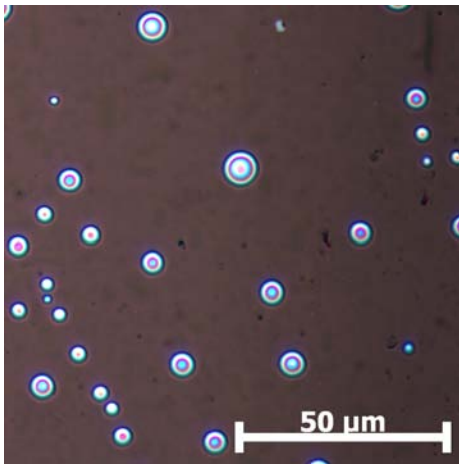
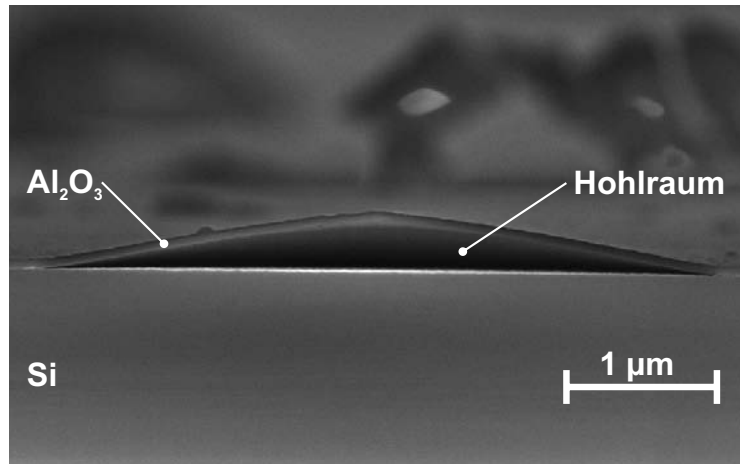


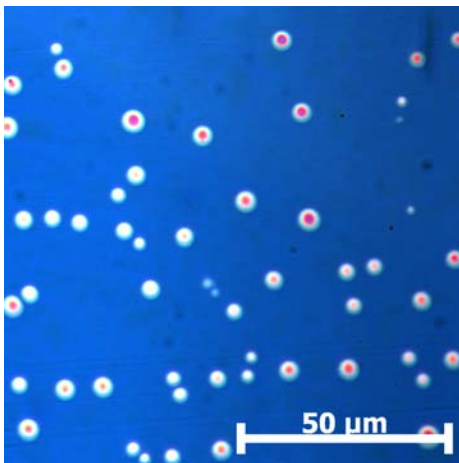
Abbildung 5.13 Ellipsometriedaten für Al_2O_3 -Schichten annealt in N_2 und MIRHP.



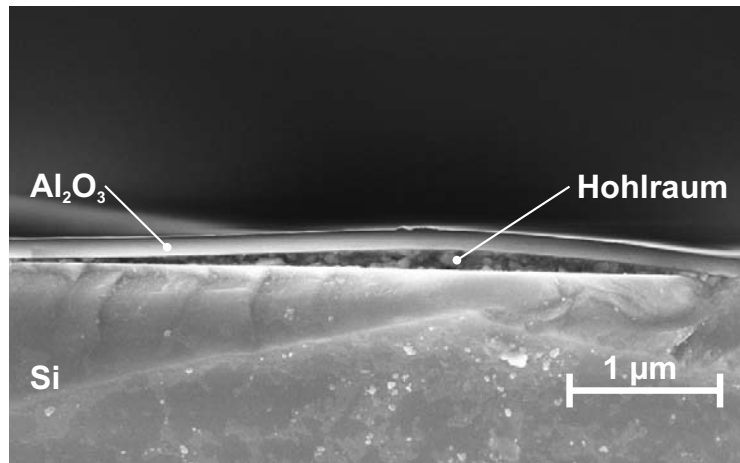
(a) 58 nm Al₂O₃-Schicht



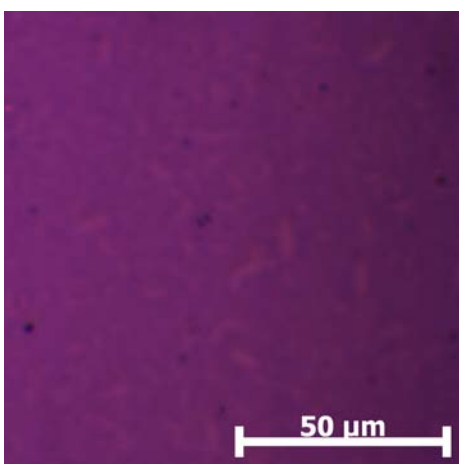
(b) 58 nm Al₂O₃-Schicht



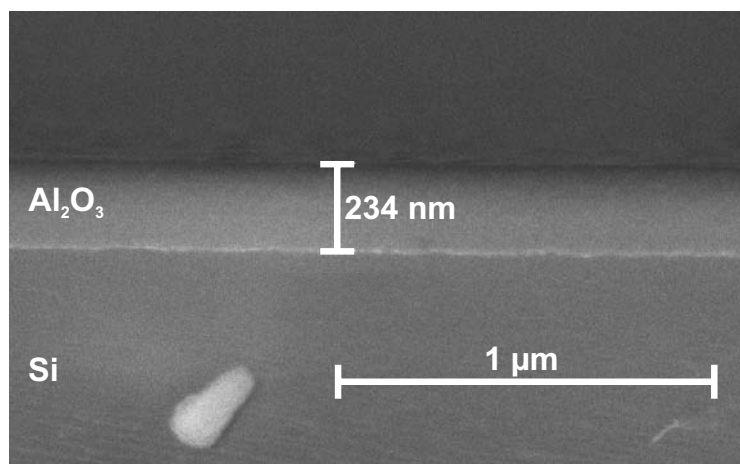
(c) 118 nm Al₂O₃-Schicht



(d) 118 nm Al₂O₃-Schicht



(e) 234 nm Al₂O₃-Schicht



(f) 234 nm Al₂O₃-Schicht

Abbildung 5.14 Bläschen in der Al₂O₃-Schicht nach einem Annealschritt in atomarem Wasserstoff. Links: Lichtmikroskop-Aufnahmen von FZ-Oberflächen mit verschiedenen dicken Al₂O₃-Schichten. Rechts: REM-Aufnahmen von Bruchkanten derselben Proben.

5.2.4 Einfluss einer zusätzlichen SiN_x :H-Schicht

Um die Rückseitenpassivierung widerstandsfähiger zu machen, kann zusätzlich auf das Al_2O_3 eine PECVD- SiN_x :H-Schicht abgeschieden werden. Dazu wird zuerst eine Direkt-Plasma-PECVD-Anlage verwendet. Über die Abscheidedauer wird die Schichtdicke auf etwa 70 bis 90 nm eingestellt. Eine REM-Aufnahme eines solchen Schichtsystems ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Bei einer SiN_x :H-Abscheidetemperatur von circa 400°C ist zu erwarten, dass die durch die Al_2O_3 -Schicht erzeugte Feldeffektpassivierung keinen Schaden erleidet. Die SiN_x :H-Abscheidung bei dieser Temperatur kann sogar den Al_2O_3 -Annealschritt ersetzen, was mit FZ-Lebensdauerproben mit einem

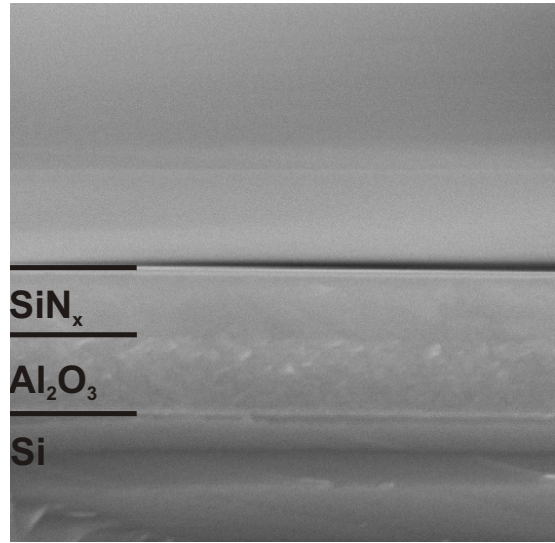
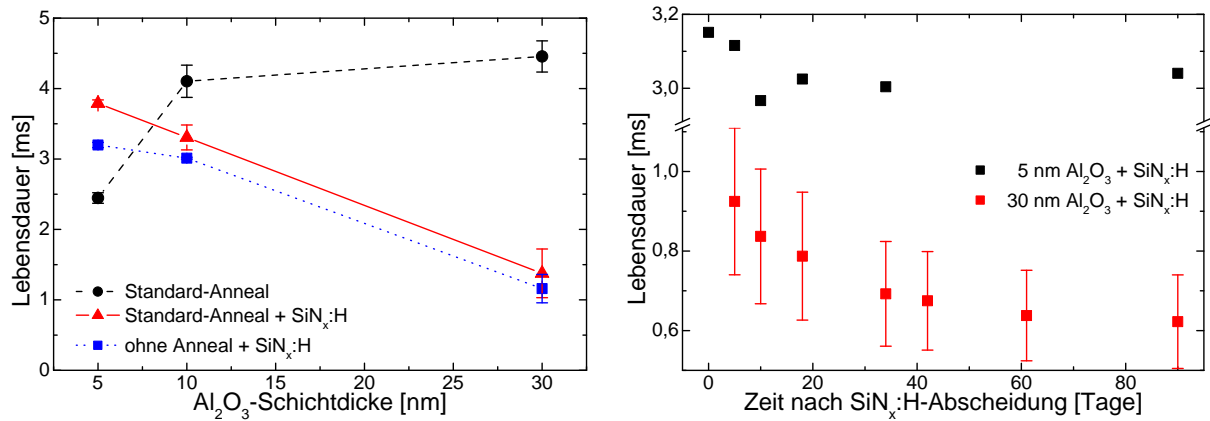


Abbildung 5.15 REM-Aufnahme einer FZ-Bruchkante mit 118 nm dicker Al_2O_3 -Schicht (1000 ALD-Zyklen) und zusätzlich 92 nm dicker SiN_x :H-Schicht.

spezifischen Widerstand von $2 \Omega\text{cm}$ anhand der mit der Transient-PCD gemessenen Lebensdauer gezeigt wird (siehe Abbildung 5.16a). Die Proben, die direkt nach der Al_2O_3 -Abscheidung zusätzlich mit SiN_x :H beschichtet werden, erreichen nur geringfügig niedrigere Lebensdauerwerte als die Proben, die zuvor noch in N_2 -Atmosphäre annealt werden.

Im Folgenden wird untersucht, wie sich Al_2O_3 und SiN_x :H gegenseitig beeinflussen. Dass im Al_2O_3 - SiN_x :H-Schichtsystem das Al_2O_3 für die Passivierung verantwortlich ist, zeigt sich an FZ-Lebensdauerproben mit einem spezifischen Widerstand von $2 \Omega\text{cm}$ welche ausschließlich mit der SiN_x :H-Schicht passiviert sind. Diese erreichen nach der Abscheidung nur Lebensdauerwerte von 360 bis $380 \mu\text{s}$, während Al_2O_3 -passivierte Proben Lebensdauerwerte von mehreren Millisekunden aufweisen können.

Ein denkbarer Effekt im Zusammenspiel von Al_2O_3 und SiN_x :H ist eine Aufhebung der beiden Feldeffektpassivierungen, da Al_2O_3 negative feste Ladungen, SiN_x :H dagegen positive feste Ladungen ausbildet. Dies sollte aber - wenn überhaupt - bei dünnen Al_2O_3 -Schichten der Fall sein, bei denen sich das SiN_x :H (und damit dessen Feldeffekt) recht nahe an der Si- Al_2O_3 -Grenzfläche befindet. Gerade diese Schichtsysteme mit einer Al_2O_3 -Dicke von nur 5 nm zeigen aber in Verbindung mit SiN_x :H hohe Lebensdauerwerte (siehe Abbildung 5.16a). Die Werte sind sogar höher als bei den standardmäßig in N_2 -Atmosphäre annealten Proben. Das deutet darauf hin, dass hier wie beim MIRHP-Anneal ein positiver Einfluss durch eingebrachten Wasserstoff vorliegt, welcher während der SiN_x :H-Abscheidung in die



(a) Vergleich der Lebensdauerwerte für verschiedene Al₂O₃-Schichtdicken und zusätzliches SiN_x:H. (b) Degradation der Lebensdauerwerte der Proben mit 5 und 30 nm Al₂O₃ und 80 nm SiN_x:H.

Abbildung 5.16 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) von Al₂O₃-passivierten FZ-Wafern mit einem spezifischen Widerstand von $2 \Omega \text{ cm}$ teilweise mit einer zusätzlichen, 80 nm dicken PECVD-SiN_x:H-Schicht. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung zu den Mittelwerten von 2 bis 6 Proben pro Messpunkt.

Al₂O₃-Schicht beziehungsweise bis zur Si-Al₂O₃-Grenzfläche diffundieren kann. Auch der Einfluss der Al₂O₃-Schichtdicke ist ähnlich wie beim MIRHP-Anneal, denn die 10 nm dicke Al₂O₃-Schicht erreicht in Kombination mit der SiN_x:H-Schicht geringere Lebensdauerwerte als nach dem Standard-Anneal in N₂-Atmosphäre. Bei der 30 nm dicken Al₂O₃-Schicht ist dieser Unterschied noch gravierender, die Passivierung durch die Al₂O₃-Schicht scheint durch die zusätzliche SiN_x:H-Schicht zerstört zu werden. Zusätzlich zu den niedrigen Lebensdauerwerten nach der SiN_x:H-Abscheidung zeigt sich bei diesen Proben auch eine zeitliche Degradation der Lebensdauerwerte (siehe Abbildung 5.16b). Bei Pro-

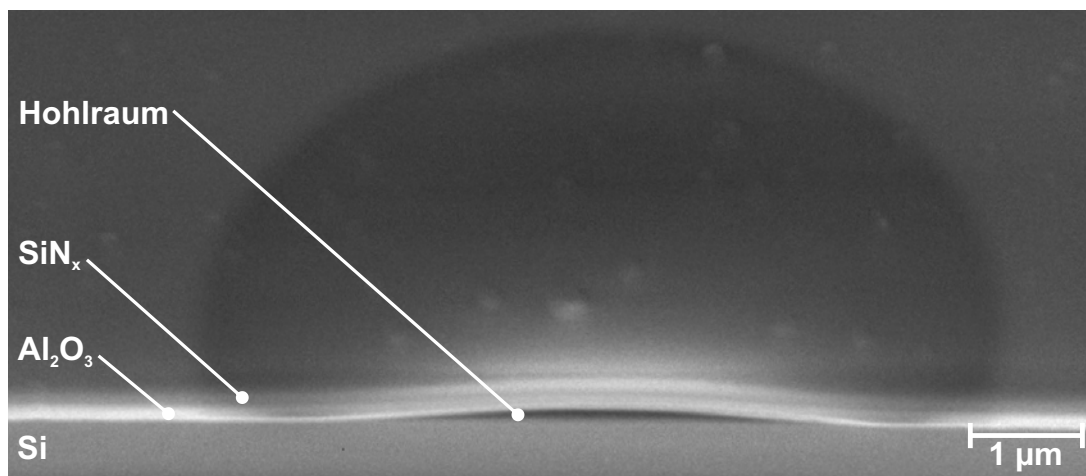


Abbildung 5.17 REM-Aufnahme einer lokal abgelösten Schicht aus 118 nm Al₂O₃ und 92 nm SiN_x:H. Die FZ-Probe wurde an dieser Stelle mit einem fokussierten Ionenstrahl geschnitten um einen Querschnitt durch das Bläschen zu erzeugen.

ben mit 5 nm Al_2O_3 und $\text{SiN}_x\text{:H}$ ist in den ersten Tagen ebenfalls eine Verringerung der Lebensdauerwerte zu beobachten. Danach scheinen sich die Lebensdauerwerte aber auf einem hohen Niveau zu stabilisieren, sodass auch nach mehreren Monaten noch nahezu dieselben Werte gemessen werden.

Bei dicken Al_2O_3 -Schichten führt die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung nachweislich zur Bildung von Bläschen, welche das komplette Schichtsystem ablösen (siehe Abbildung 5.17). Mit Hilfe von Licht- und Elektronenmikroskop können diese Ablösungen sichtbar gemacht werden. Die Strukturen sind ähnlich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Bläschen (siehe Abbildung 5.14), welche beim Anneal der Al_2O_3 -Schicht in einer Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff entstehen. Diese beiden Effekte könnten dieselbe Ursache haben, da in beiden Fällen atomarer Wasserstoff bei etwa 400°C auf die Proben einwirkt.

Der Einfluss der zusätzlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht auf die Lebensdauer wird auch auf EFG-Wafern untersucht. Diese werden wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben präpariert. Vergleichbare Folgewafer werden dann abwechselnd in N_2 -Atmosphäre annealt oder stattdessen mit einer Direkt-Plasma-PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht beschichtet. Die μPCD -Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die zusätzliche $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung sowohl die Lebensdauer verbessern als auch verschlechtern kann. Bei der 7,5 nm dicken Al_2O_3 -Schicht zeigt die vierte Probe, welche durch die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung annealt wurde, die höchste Lebensdauer.

Zum einen sind die gemessenen Lebensdauerwerte in Bereichen mit guter Materialqualität höher als bei den benachbarten, in N_2 -Atmosphäre annealten Proben. Das deutet darauf hin, dass, wie auch bei den FZ-Proben mit 5 nm Schichtdicke, eine verbesserte Oberflächenpassivierung erreicht wird.

Zum anderen sind auch die Bereiche geringerer Materialqualität verbessert. Dort ist vermutlich während der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abschei-

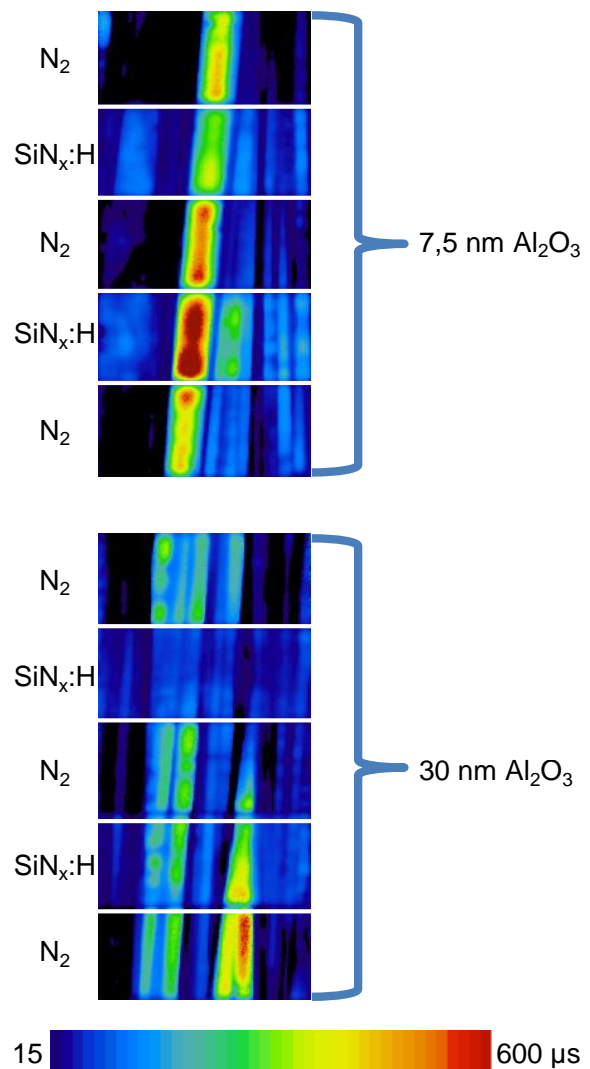


Abbildung 5.18 Ortsaufgelöste μPCD -Lebensdauerermessungen von EFG-Wafern mit beidseitig Al_2O_3 , teilweise mit zusätzlicher $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht statt Anneal in N_2 .

dung Wasserstoff durch die Al_2O_3 -Schicht in das Kristallvolumen eindiffundiert und hat dort Defekte passiviert. Die zweite Probe mit 7,5 nm Al_2O_3 -Schichtdicke und $\text{SiN}_x\text{:H}$ zeigt dies ebenfalls. Bei dieser Probe erreicht jedoch der Bereich höchster Materialqualität eine geringere Lebensdauer als bei den benachbarten, in N_2 -Atmosphäre annealenden Proben. Das weist auf eine schlechtere Oberflächenpassivierung hin. In Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop können bei dieser Probe wiederum Bläschen im Al_2O_3 - $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichtsystem nachgewiesen werden, welche eine Erklärung für die schlechte Passivierqualität liefern. Bei den Proben mit einer 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht und $\text{SiN}_x\text{:H}$ ist nur der positive Effekt einer H-Passivierung des Kristallvolumens auf die Bereiche besonders schlechter Materialqualität zu erkennen. Auch hier könnten die mit Hilfe eines Lichtmikroskops sichtbaren Bläschen die Ursache für eine schlechte Oberflächenpassivierung sein. Es ist jedoch nicht geklärt, von welchen Parametern, außer der Al_2O_3 -Schichtdicke, das Entstehen oder Ausbleiben dieser Bläschen abhängt.

An den μPCD -Lebensdauerergebnissen von drei EFG-Folgewafern in Abbildung 5.19 ist zu erkennen, dass tatsächlich während der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung Wasserstoff durch die dünne Al_2O_3 -Schicht in das Kristallvolumen eindiffundieren und dort Defekte passivieren kann. Bei der ersten Messung (links) sind die höheren Lebensdauerwerte der mittleren Probe mit zusätzlich zur 7,5 nm dicken Al_2O_3 -Schicht aufgetragenen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht zu erkennen. Danach werden bei allen drei Wafern die dielektrischen Schichten in HF abgeätzt und eine IMEC-Reinigung mit anschließender chemischer Passivierung mit Iod-Ethanol-Lösung (siehe Abschnitt 2.3.1) durchgeführt. Eine erneute μPCD -Lebensdauerermessung (rechts) zeigt nahezu dieselben Unterschiede in den Lebensdauerwerten wie vor Abätzen der dielektrischen Schichten.

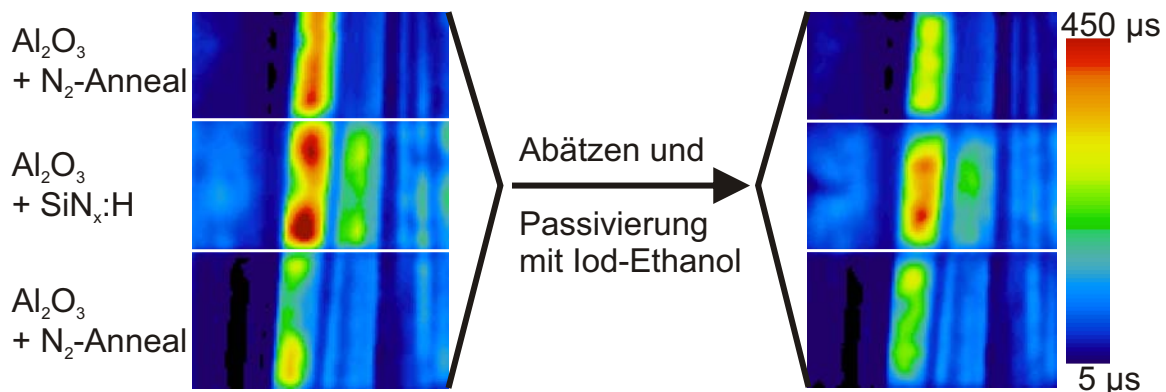


Abbildung 5.19 μPCD -Lebensdauerergebnisse von drei EFG-Proben. Links: passiviert mit 7,5 nm Al_2O_3 , die mittlere Probe mit zusätzlicher $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Rechts: nach Abätzen der dielektrischen Schichten und chemischer Passivierung mit Iod-Ethanol-Lösung.

Da die Iod-Ethanol-Passivierung bei allen drei Proben die gleiche Passivierqualität liefern sollte, kann geschlussfolgert werden, dass bei der mittleren Probe eine Passivierung des Kristallvolumens durch Eindiffusion von Wasserstoff während der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung stattgefunden hat.

In einem weiteren Experiment wurde auf eine bereits annealte Al_2O_3 -Schicht eine $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht mit der Remote-Plasma-PECVD-Anlage der Universität Konstanz abgeschieden. Neben dem Vorteil geringerer Schädigung durch das Plasma wurde zusätzlich eine niedrigere Abscheidetemperatur gewählt, um so thermische Spannungen im Schichtsystem zu minimieren.

Die μPCD -Lebensdauermessungen nach der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung zeigen trotzdem sowohl für 5 nm als auch für 30 nm dicke Al_2O_3 -Schichten (siehe Abbildung 5.20) eine deutliche Verschlechterung der Lebensdauerwerte.

Werden die Proben jedoch anschließend noch einmal für 30 Minuten bei etwa 400°C annealt, übersteigt die gemessene Lebensdauer bei beiden Schichtdicken sogar das Ausgangsniveau der Messung vor der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung. Dieser Anneal scheint nach Abscheidungen mit der Remote-Plasma-PECVD-Anlage der Universität Konstanz nötig zu sein. Bei der für die vorherigen Proben verwendeten Direkt-Plasma-PECVD-Anlage und einer Abscheidetemperatur von 400°C findet dieser Anneal sofort nach der Abscheidung statt, da die Proben sich dort noch einige Minuten im Prozessrohr befinden, während dieses mit Stickstoff gespült und anschließend belüftet wird.

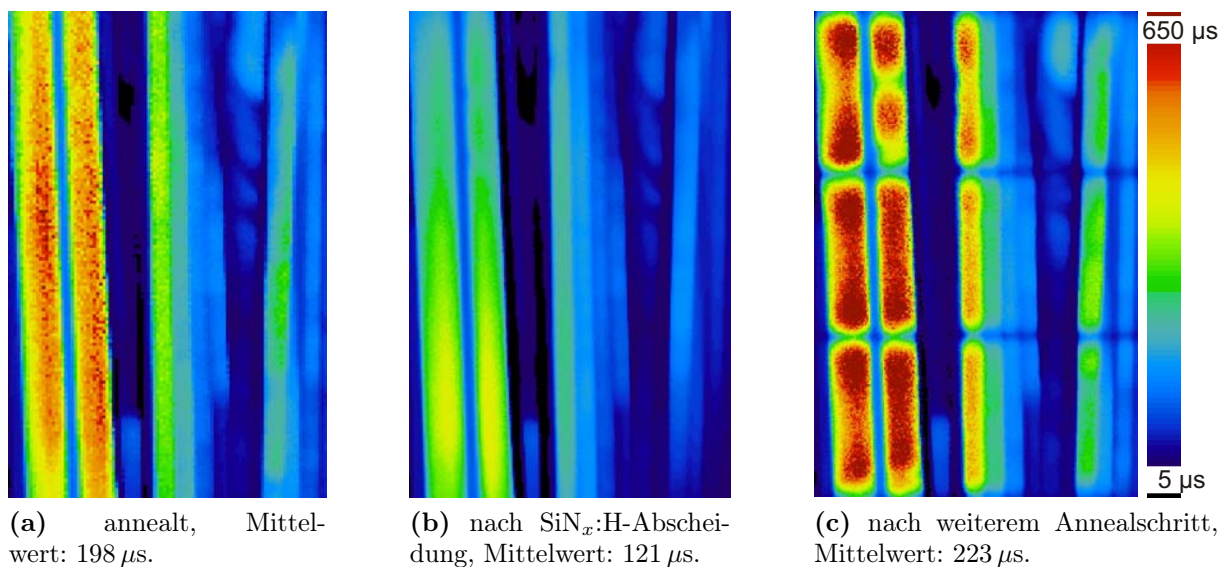


Abbildung 5.20 μPCD -Lebensdauermessungen eines $25 \times 75 \text{ mm}^2$ großen EFG-Wafers, beidseitig mit $30 \text{ nm Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichtet. Vor dem zweiten Anneal wurde der Wafer in $25 \times 25 \text{ mm}^2$ große Stücke gelasert, was in 5.20c die beiden waagerechten Linien schlechter Lebensdauer erzeugt, die auch den arithmetischen Mittelwert verringern.

5.2.5 Feueruntersuchungen

Ein wichtiger Punkt bei der Integration dielektrischer Rückseitenpassivierschichten in einen Industrie-Solarzellen-Prozess ist die Temperaturstabilität beim Feuern der Kontakte bei über 800°C . Der in dieser Arbeit angewendete Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess vermeidet dagegen diesen Schritt. Trotzdem werden Untersuchungen angestellt, wie sich die Lebensdauer durch einen solchen Feuerschritt verändert. Zum einen kann die durch die annealte Al_2O_3 -Schicht erzeugte Feldeffektpassivierung durch den Hochtemperaturschritt zerstört werden. Zum andern könnte bei Proben mit zusätzlicher $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht beim Feuern atomarer Wasserstoff in den Wafer diffundieren und dort Defekte passivieren. Der Feuerschritt findet in einem Gürtelofen statt, das bedeutet, dass die Wafer auf einem Metallgürtel durch mehrere Heizzonen fahren. Durch intensive Infrarot-Strahlung werden die Wafer erwärmt, erreichen für wenige Sekunden die Peaktemperatur und kühlen danach wieder ab. Um die tatsächliche Wafer-Temperatur zu bestimmen, wird mit Hilfe von Thermo-Elementen und einem eingekapselten Gerät zur Datenerfassung (Data-Logger) ein zeitabhängiges Temperaturprofil des Wafers beim Durchlaufen des Feuerofens aufgenommen.

Ein solches Temperaturprofil für $25 \times 50 \text{ mm}^2$ große EFG-Wafer und eine eingestellte Peak-Temperatur von 860°C ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine texturierte Oberfläche für eine erhöhte Wärmeeinkopplung sorgt, da diese Wafer in kürzerer Zeit aufgeheizt werden und eine um etwa 90°C höhere Peak-Temperatur erreichen als die Wafer mit untexturierter Oberfläche. Eine $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht hat dagegen kaum einen Einfluss auf das Temperaturprofil.

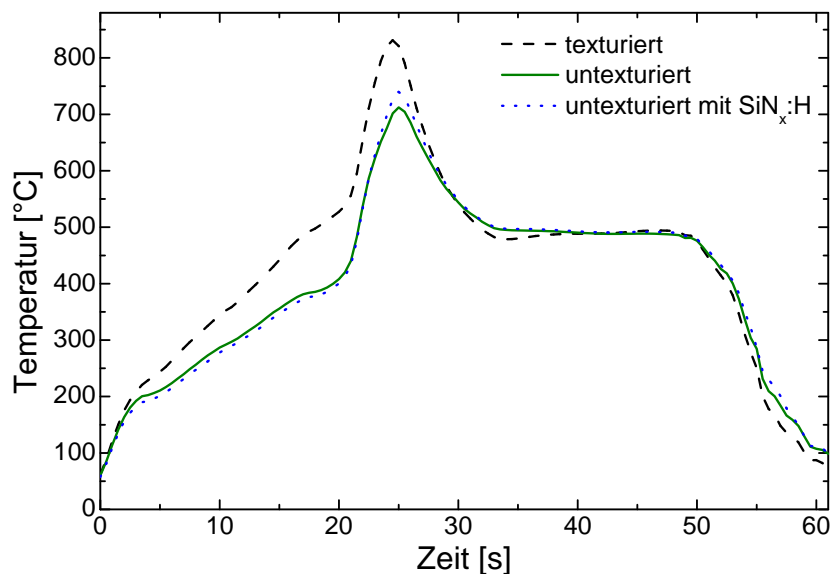


Abbildung 5.21 Feuerofenprofile für $25 \times 50 \text{ mm}^2$ große EFG-Wafer mit verschiedenen Oberflächen und bei einer eingestellten Peak-Temperatur von 860°C .

Mit Al_2O_3 passivierte FZ-Lebensdauerproben mit einem spezifischen Widerstand von $2\ \Omega\text{cm}$ zeigen nach mehreren Feuerschritten bei aufsteigenden Temperaturen jeweils eine geringere Lebensdauer bei der Transient-PCD-Messung (siehe Abbildung 5.22). Diese Verschlechterung durch den Feuerschritt scheint relativ unabhängig davon zu sein, ob die Probe zuvor in N_2 -Atmosphäre oder in atomarem Wasserstoff annealt wird.

Auch die Al_2O_3 passivierten Proben mit einer zusätzlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht zeigen diesen Abfall in der gemessenen Lebensdauer. Das deutet darauf hin, dass die Verringerung der Lebensdauerwerte durch den Feuerschritt nicht durch Eindiffusion von Verunreinigungen verursacht wird, denn in diesem Fall würde die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht einen Schutz bieten. Dieselbe $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht als alleinige Passivierung ohne Al_2O_3 wird durch die Feuerschritte verbessert. Die Lebensdauerwerte steigen von etwa $360\ \mu\text{s}$ auf $550\ \mu\text{s}$.

Der Einfluss eines Feuerschrittes auf die Lebensdauer wird auch an EFG-Proben untersucht. Es werden wieder jeweils 5 vergleichbare $25 \times 50\ \text{mm}^2$ große Proben verwendet. Diese werden mit verschiedenen dicken Al_2O_3 -Schichten passiviert, mit einer zusätzlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht versehen und anschließend Lebensdauermessungen mit der μPCD durchgeführt. Dann werden die Proben bei verschiedenen Temperaturen gefeuert und erneut gemessen. Die μPCD -Ergebnisse von Proben mit einer $5\ \text{nm}$ dicken Al_2O_3 -Schicht und zusätzlicher Direkt-Plasma-PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Bei allen Proben zeigt sich in Bereichen hoher Materialqualität eine Verschlechterung der Lebensdauerwerte durch den Feuerschritt. Dabei ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit festzustellen.

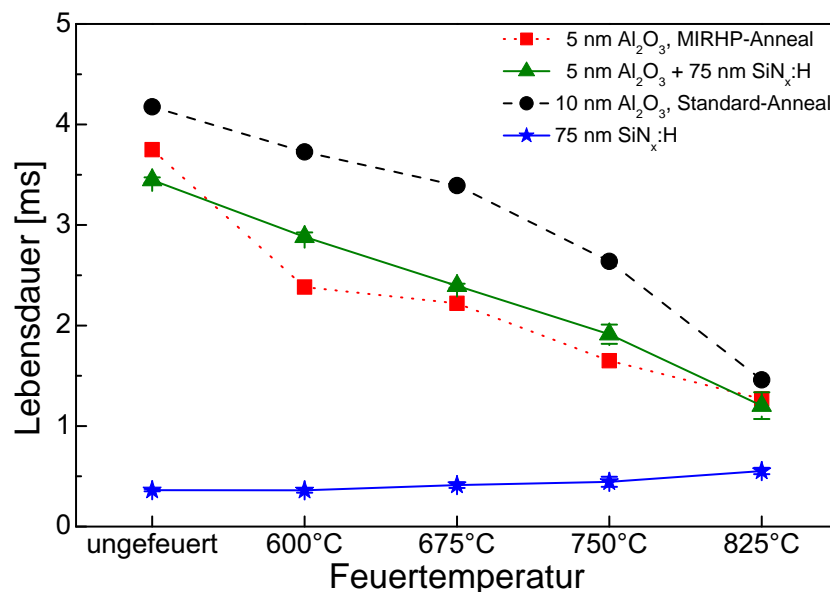


Abbildung 5.22 Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse von FZ-Lebensdauerproben nach aufeinanderfolgenden Feuerschritten bei aufsteigenden Temperaturen (Injektionslevel $1 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$).

Proben, welche bei einer eingestellten Temperatur von 620°C oder 720°C gefeuert werden, weisen danach nur geringfügig niedrigere Lebensdauerwerte als davor auf. Höhere Feuertemperaturen (800°C, 860°C und 900°C) beschädigen die Al_2O_3 -Passivierung deutlich, was besonders in Bereichen hoher Materialqualität sichtbar wird.

In Bereichen, welche aufgrund geringerer Materialqualität schon vor dem Feuern niedrigere Lebensdauerwerte aufweisen, ist der Einfluss des Feuerschrittes gering. Das kann daran liegen, dass die Qualität der Oberflächenpassivierung bei der geringeren Materialqualität in diesen Bereichen des EFG-Siliziums auch nach dem Feuern nicht limitierend ist. Außerdem könnten sich die beiden Effekte schlechterer Oberflächenpassivierung und besserer Passivierung im Kristallvolumen (durch Freisetzung von atomarem Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht während des Feuerschrittes) aufheben.

In Abbildung 5.24 ist ein Ausschnitt eines Bereichs hoher Materialqualität der μPCD -Ergebnisse von Proben mit einer 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht dargestellt. Die Proben, bei denen nach Abscheidung der zusätzlichen Remote-Plasma-PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht ein weiterer Annealschritt durchgeführt wurde, sind dieselben wie in Abbildung 5.20. Die Lebensdauerwerte nach dem Feuerschritt zeigen eine starke Abhängigkeit von der eingestellten Peak-Temperatur. Die bei 720°C gefeuerte Probe weist nahezu dieselbe Lebensdauer wie vor dem Feuerschritt auf. Der Feuerschritt bei einer eingestellten Peak-Temperatur von 860°C ist dagegen sehr schädlich.

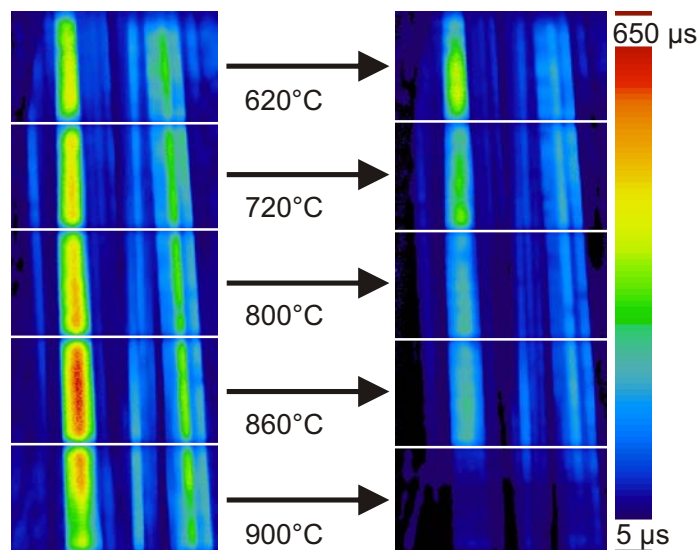


Abbildung 5.23 μPCD -Lebensdauerergebnisse von EFG-Proben mit einer 5 nm dicken Al_2O_3 -Schicht und zusätzlicher Direkt-Plasma-PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Links ist die Lebensdauer nach der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung, rechts nach einem anschließenden Feuerschritt bei unterschiedlichen eingestellten Peak-Temperaturen dargestellt.

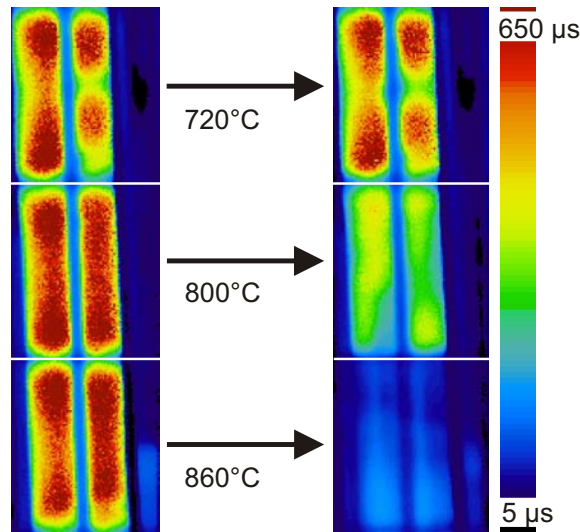


Abbildung 5.24 Ausschnitt aus μPCD -Lebensdauerergebnissen von EFG-Proben mit einer 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht und zusätzlicher Remote-Plasma-PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Links ist die Lebensdauer vor, rechts nach einem Feuerschritt bei unterschiedlichen eingestellten Peak-Temperaturen dargestellt.

5.2.6 Chemische Stabilität von Al_2O_3

Im Hinblick auf die Herstellung von Silizium-Solarzellen mit Al_2O_3 als Rückseitenpassivierung ist es wichtig zu wissen, welche Chemikalien Al_2O_3 angreifen. Um dies zu untersuchen, wird auf mehreren FZ-Proben einseitig eine etwa 250 nm dicke Al_2O_3 -Schicht abgeschieden. Die Schichtdicke wird mit dem Ellipsometer exakt gemessen. Dann werden die Proben unterschiedlichen Chemikalien ausgesetzt und anschließend wieder die Schichtdicke bestimmt. Aufgrund der hohen Ausgangsschichtdicke kann dieser Vorgang mehrfach wiederholt werden um eine genauere Ätzrate zu ermitteln.

Flusssäure (HF) ätzt Al_2O_3 am stärksten. Deshalb werden die Proben zwischen den Messschritten nur jeweils 10 s einer schwach-konzentrierten HF-Lösung (1,5-prozentig) ausgesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Aus der Steigung des linearen Fits kann direkt die Ätzrate abgelesen werden, welche bei einer nicht annealten Al_2O_3 -Schicht etwa 1,1 nm/s beträgt. Eine annealte Al_2O_3 -Schicht ist etwas beständiger gegenüber HF, was zu einer Ätzrate von circa 0,8 nm/s führt. Durch die kurzen Zeitintervalle kann der Wert der Ätzrate verfälscht werden, da zum einen die Oberfläche jedesmal von neuem mit HF benetzt wird bevor der Abtrag beginnt, zum anderen kann der Ätzvorgang beim anschließenden Spülen in DI-Wasser weiter andauern. Dass der zweite der beiden genannten Effekte entscheidender ist und den ersten überkompensiert, zeigt eine weitere, nicht annealte Probe, welche in nur zwei Schritten von jeweils zwei Minuten abgeätzt wird. Die Ätzrate liegt hier bei circa 0,9 nm/s und damit um 0,2 nm/s geringer als bei der vergleichbaren Probe mit Ätzschritten von 10 s.

In 37-prozentiger Salzsäure (HCl) wird die Al_2O_3 -Schicht bei Raumtemperatur kaum angegriffen. Erst ein Erwärmen der Lösung führt zu einer nennenswerten Ätzrate. Dies muss beispielsweise beachtet werden, wenn eine aufgedampfte Al-Schicht mit HCl entfernt werden soll, die darunterliegende Al_2O_3 -Schicht aber möglichst wenig geschädigt werden soll (siehe Abschnitt 5.3).

In einem weiteren Versuch wird getestet ob die Al_2O_3 -Schicht von den Chemikalien angegriffen wird, welche bei den Photolithographie-Schritten des Hocheffizienz-Solarzellen-Prozesses der Universität Konstanz zum Einsatz kommen. Zuerst wird die Al_2O_3 -Schicht der Lösung ausgesetzt, die zum Entwickeln des Photolacks nach dem Belichten verwendet wird. Ellipsometriemessungen zeigen dass diese Lösung auf NaOH-Basis die Schicht anätzt, worin sich der amphotere Charakter von Al_2O_3 zeigt. Innerhalb von fünf Minuten, was die übliche Zeitspanne zum Entwickeln des Photolacks ist, werden etwa 12 nm der Al_2O_3 -Schicht abgeätzt. Deshalb muss für die Herstellung von Solarzellen in diesem Prozess (siehe Abschnitt 5.4) eine relativ dicke Al_2O_3 -Schicht von etwa 30 nm Dicke abgeschieden werden. Alternativ kann auf das Al_2O_3 eine Schutzschicht gegen die Entwicklerlösung aufgebracht werden. Dazu eignet sich beispielsweise PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ (siehe Abschnitt 5.2.4).

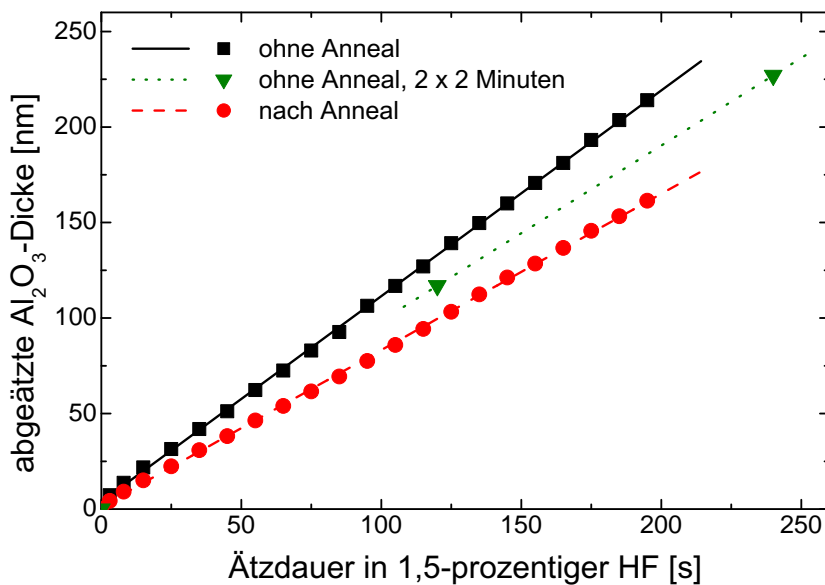


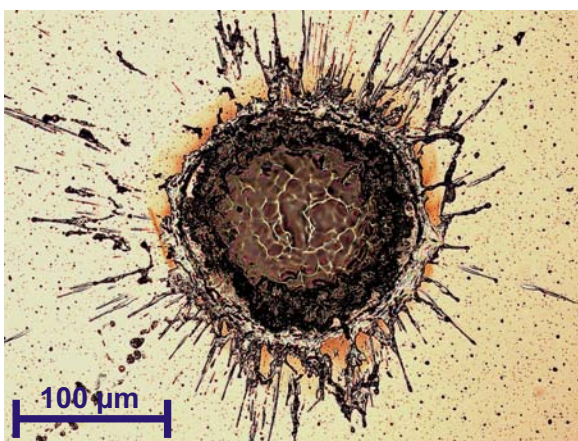
Abbildung 5.25 Ellipsometriemessungen der Al_2O_3 -Schichtdicke zur Bestimmung der Ätzrate in einer schwach-konzentrierten HF-Lösung.

5.3 Laser Fired Contacts (LFCs)

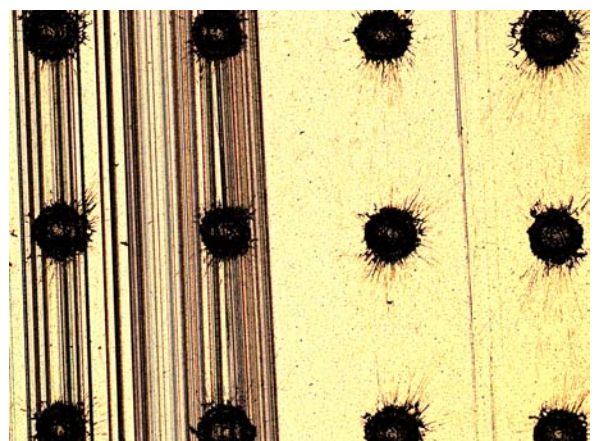
Bei dem in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Hocheffizienz-Solarzellenprozess der Universität Konstanz wird ein Rückseitenkontakt über Laser-gefeuerte Punktkontakte (Laser Fired Contacts, LFCs) hergestellt. Dabei wird zunächst auf die dielektrische Rückseiten-Passivierschicht mit einem Elektronenstrahl-Verdampfer ganzflächig Aluminium aufgedampft. Dann wird diese Schicht punktweise mit einzelnen Laserpulsen aufgeschmolzen und mit dem darunterliegenden Silizium kontaktiert (siehe Abbildung 5.26a).

Die Abstände der Kontaktpunkte können variiert werden, typischerweise liegen sie zwischen 0,5 mm und 1 mm (siehe Abbildung 5.26b). Da am Punktkontakt die dielektrische Passivierschicht zerstört ist, auch wenn sich möglicherweise lokal ein Al-BSF ausbilden kann, lassen große Abstände ein Maximum an passivierter Fläche intakt und ermöglichen so eine hohe offene Klemmspannung der fertigen Solarzelle. Geringe Abstände hingegen sorgen für einen kleinen Serienwiderstand und damit hohen Füllfaktor, beziehungsweise hohen Strom am Betriebspunkt maximaler Leistung (Maximum Power Point, MPP) der Solarzelle. Gerade bei Materialien mit höherem spezifischen Widerstand im Kristallvolumen sind kleinere Abstände aufgrund der geringeren Querleitfähigkeit zu bevorzugen. Es gilt für jedes Material einen Kompromiss zu finden. Bei den EFG-Proben wird ein leicht asymmetrisches Laser-Muster verwendet, um den höheren Widerstand quer zu den Korngrenzen zu berücksichtigen.

Um den Einfluss der LFCs auf die Lebensdauer zu untersuchen, werden Al_2O_3 -passivierte Lebensdauerproben aus FZ- und EFG-Si einseitig mit Aluminium bedampft und mit



(a) Einzelner LFC auf FZ-Si. Der Innendurchmesser des Kontaktpunktes beträgt etwa $90\ \mu\text{m}$, der Durchmesser mit Rand circa $150\ \mu\text{m}$. Spritzer von erstarrtem Material reichen noch weiter nach außen.



(b) EFG-Probe mit LFCs. Im linken Bereich sind sehr schmale Körner sichtbar, während rechts nur ein einziger Kristallit vorliegt. Die Abstände der Kontaktpunkte sind 0,6 mm entlang beziehungsweise 0,5 mm quer zu den Korngrenzen.

Abbildung 5.26 Lichtmikroskopaufnahmen von LFCs.

LFCs versehen. Schon beim Aufdampfen des Aluminiums kommt es zu einer Schädigung der Proben. Diese ist beispielsweise im Vergleich der mit der μ PCD gemessenen effektiven Lebensdauerwerte an EFG-Proben vor (siehe Abbildung 5.27a) und nach dem Aufdampf-Schritt (siehe Abbildung 5.27b) erkennbar. Ob die dafür verantwortlichen Defekte in der Al_2O_3 -Schicht und/oder im Silizium-Material entstehen, lässt sich mit dieser Untersuchung allerdings nicht feststellen.

Der zum Aufdampfen des Aluminiums verwendete Elektronenstrahlverdampfer beschleunigt Elektronen mit einer Hochspannung von 8 kV, welche das Aluminium aus einem Tiegel aufschmelzen und verdampfen. Dabei entsteht Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung der Elektronen), welche die Ursache für die Schädigung der Proben sein könnte.

Die Wirksamkeit eines Annealschritts in atomarem Wasserstoff zum Ausheilen der Strahlungsschäden wird durch μ PCD-Lebensdauermessungen an denselben EFG-Proben gezeigt (siehe Abbildung 5.27c). Der Annealschritt wird mit denselben Parametern durchgeführt wie beim Hocheffizienz-Solarzellenprozess, bei dem dieser Schritt gleichzeitig dem Sintern der Kontakte dient.

Lebensdauermessungen nach dem Erzeugen der LFCs zeigen den Einfluss der dadurch verursachten punktuellen Schädigung. Nach Abätzen der Aluminiumschicht in HCl können die Proben auch wieder mit der Transient-PCD gemessen werden, was zuvor aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Metall-Rückseite nicht möglich ist. Dabei wird vorausgesetzt, dass

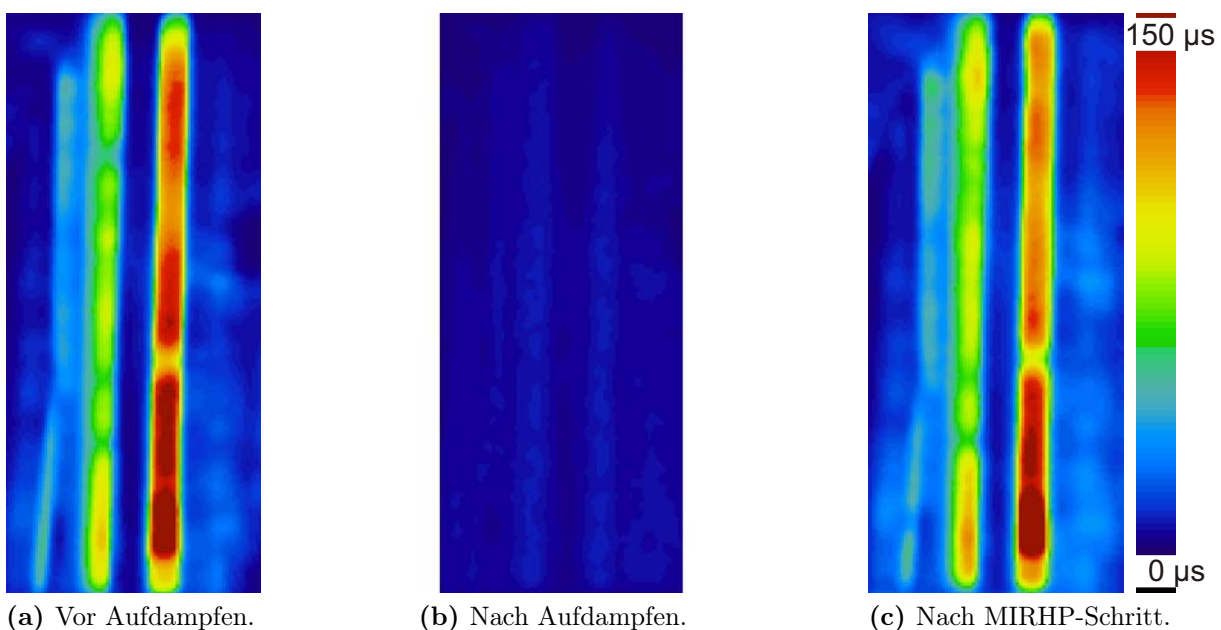
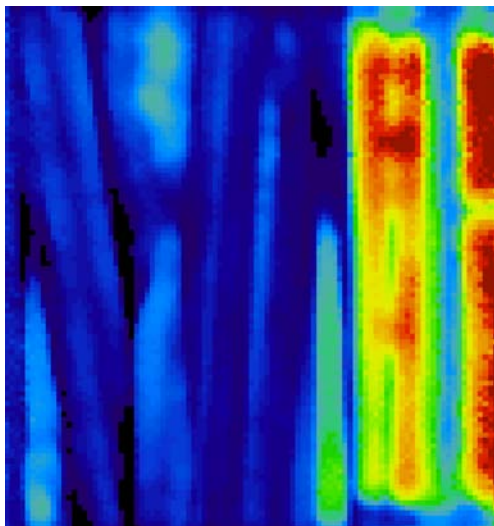


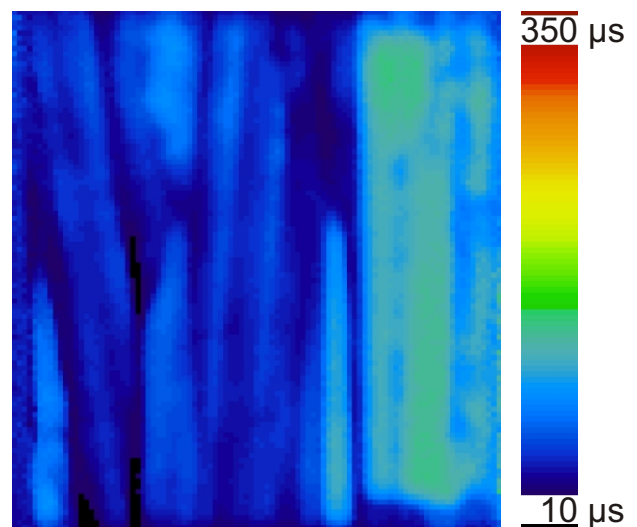
Abbildung 5.27 Ausschnitte aus μ PCD-Lebensdauermessungen an einem Al_2O_3 -passivierten EFG-Wafer zur Untersuchung der Schädigung durch Aufbringen einer Al-Schicht mit einem Elektronenstrahlverdampfer.

die HCl-Lösung nur das metallische Aluminium angreift, das Al_2O_3 dagegen nicht. Mit Hilfe von Ellipsometrie-Messungen kann gezeigt werden, dass die Al_2O_3 -Schicht in HCl nur unwesentlich dünner wird, was jedoch keine Aussage über eine eventuelle Verschlechterung der Passivierung, zum Beispiel durch Unterätzung an den Kontaktpunkten, erlaubt. Aus dem Vergleich der Lebensdauerwerte vor und nach dieser Prozessfolge kann der Einfluss der LFCs abgeschätzt werden. Die FZ-Proben, welche vor dem Al-Aufdampfen Transient-PCD-Lebensdauerwerte von 3 ms beziehungsweise 8 ms erreichen, weisen nach dem Lasern mit LFC-Abständen von 0,9 mm noch eine effektive Lebensdauer von etwas über $900 \mu\text{s}$ auf. Dieser Wert entspricht einer Diffusionslänge für Elektronen von circa 1,8 cm und damit dem doppelten LFC-Abstand. Interessant ist, dass die Lebensdauer nach Erzeugen der LFCs unabhängig von der Ausgangslebensdauer zu sein scheint. Das lässt darauf schließen, dass im Bereich hoher Lebensdauerwerte der durch die LFCs geschädigte Bereich limitierend ist.

Bei den μPCD -Messungen an EFG-Proben (Abbildung 5.28) ist eine Verschlechterung durch den LFC-Prozess in den Bereichen sichtbar, in denen zuvor eine hohe Lebensdauer gemessen wird. Körner mit Lebensdauerwerten von wenigen μs verändern sich dagegen gar nicht. Das zeigt, dass nur bei Körnern mit einer hoher Volumenlebensdauer eine Schädigung durch LFCs von Bedeutung ist, sei es durch Erzeugung von Defekten an der Oberfläche oder im Kristallvolumen.



(a) μPCD -Messung einer $50 \times 50 \text{ mm}^2$ großen, Al_2O_3 -passivierten EFG-Probe. Der Mittelwert beträgt $93 \mu\text{s}$.



(b) μPCD -Messung derselben Probe nach zusätzlich Aluminium-Aufdampfen, LFCs-Lasern, Anneal und Aluminium-Abätzen. Der Mittelwert ist durch diese Prozessschritte auf $57 \mu\text{s}$ gesunken.

Abbildung 5.28 μPCD -Lebensdauermessungen an einem Al_2O_3 -passivierten EFG-Wafer zur Untersuchung der Schädigung durch LFCs.

5.4 Hocheffizienz-Solarzellen mit Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung

Der Hocheffizienz-Solarzellenprozess, welcher in Abschnitt 2.1.3 vorgestellt wird, wird zunächst auf Wafer aus FZ-Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $0,5 \Omega\text{cm}$ angewendet. Dabei soll untersucht werden wie die dielektrische Rückseitenpassivierung mit Al_2O_3 am besten in den Solarzellenprozess integriert werden kann und ob diese alle nach der Abscheidung stattfindenden Prozessschritte unbeschadet übersteht.

In Abbildung 5.29 ist die interne Quanteneffizienz (IQE) von fünf $20 \times 20 \text{ mm}^2$ großen Solarzellen wellenlängenabhängig dargestellt (obere Kurven). Die rot gepunktete Kurve zeigt den Verlauf der Reflektivität exemplarisch für eine Probe (ohne Doppelantireflexschicht). Die Rückseite der Zellen ist mit $7,5 \text{ nm}$ Al_2O_3 passiviert und mit einer zusätzlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht geschützt.

Die gestrichelten Linien zeigen die IQE-Werte einer ersten Messung nach einem zehnmütigen Kontaktsinterschritt in N_2 -Atmosphäre. Im langwelligen Bereich ist zu erkennen, dass alle fünf Solarzellen geringe, wenn auch unterschiedliche, IQE-Werte aufweisen.

Die durchgezogenen Linien geben die IQE-Kurven nach einem zusätzlichen MIRHP-Schritt von 40 Minuten wieder.

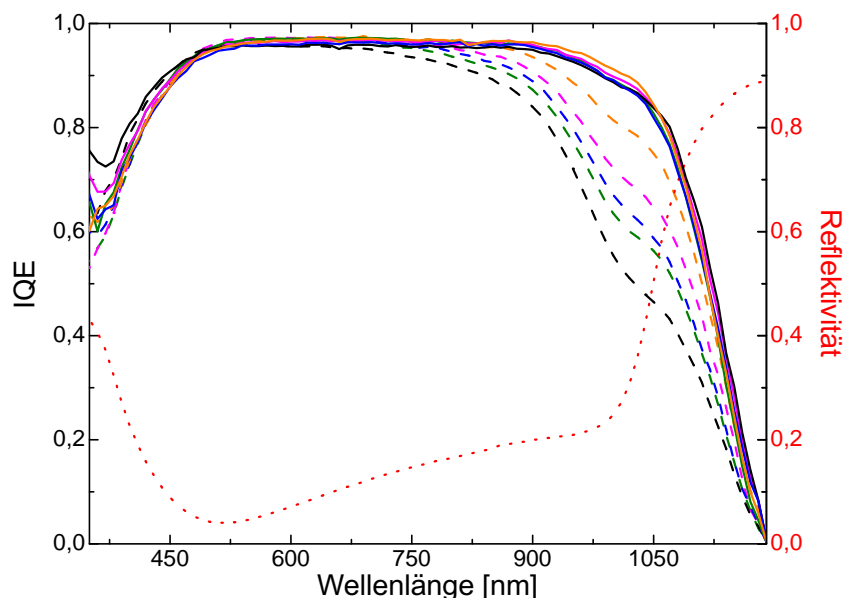


Abbildung 5.29 Messergebnisse der IQE von fünf FZ-Solarzellen mit $7,5 \text{ nm}$ dicker Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung und zusätzlicher $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Die gestrichelten Kurven zeigen die Werte vor, die durchgezogenen Linien nach einem MIRHP-Schritt. Die rot gepunktete Linie gibt die Wellenlängenabhängigkeit der Reflektivität wieder.

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch diesen Prozessschritt für die IQE-Werte im langwelligeren Bereich ab etwa 700 nm eine entscheidende Verbesserung erzielt wird. Das deutet darauf hin, dass die Rückseitenpassivierung, welche beim Aufdampfen der Kontakte mit dem Elektronenstrahlverdampfer geschädigt wurde, dann wieder ausgeheilt ist.

In Abbildung 5.30 sind Füllfaktor und offene Klemmspannung für Solarzellen mit verschiedenen LFC-Abständen (siehe Abschnitt 5.3) dargestellt. Es zeigt sich, dass wie zu erwarten kleine Abstände zu einer guten Kontaktierung und einem damit verbundenen hohen FF führen. Große Abstände ermöglichen hingegen eine bessere Rückseitenpassivierung und damit ein höheres V_{oc} . Ein LFC-Abstand von 0,8 mm scheint einen guten Kompromiss zu bieten.

Um die Qualität der Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung an fertigen Solarzellen zu untersuchen werden diese mit Referenz-Solarzellen verglichen.

Die Solarzellen mit Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung werden wie in Abschnitt 2.1.3 dargestellt prozessiert. Zusätzlich wird zum Schluss eine Schicht aus Magnesiumfluorid (MgF_2) aufgedampft, welche zusammen mit der PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht eine Verringerung der Reflektivität ermöglicht (Doppelantireflexschicht).

Als Referenz dienen Solarzellen, die wie in der industriellen Fertigung (siehe Abschnitt 2.1.2) als Rückseitenpassivierung ein durch Siebdruck einer Aluminium-Paste mit anschließendem Feuerschritt erzeugtes Al-BSF aufweisen. Die Al-Paste selbst wird allerdings

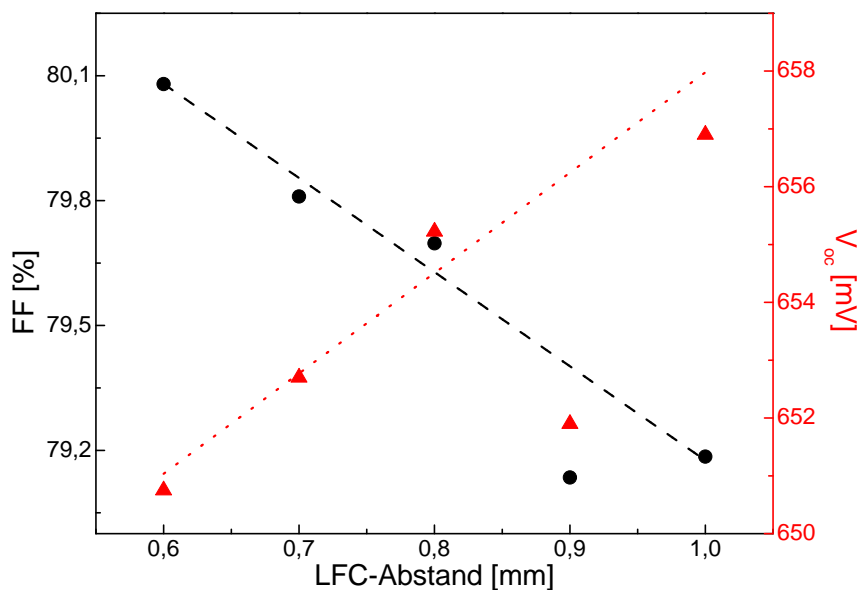


Abbildung 5.30 Einfluss des LFC-Abstands auf FF und V_{oc} .

anschließend in HCl entfernt und eine reine Al-Schicht aufgedampft, welche einen besseren elektrischen Kontakt ermöglicht. Ansonsten werden die Referenz-Solarzellen identisch zu den Solarzellen mit Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung prozessiert.

In Tabelle 5.1 sind die Mittelwerte der IV-Daten dieser Solarzellen dargestellt. Die J_{sc} -Werte unterscheiden sich um etwa 3 mA/cm^2 . Diese Differenz ist allerdings hauptsächlich auf die bessere Lichteinkopplung aufgrund der Doppelantireflexschicht der Proben mit Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung zurückzuführen. Außerdem sorgt bei diesen Proben das aufgedampfte Aluminium für eine erhöhte interne Reflexion, sodass die IQE im langwelligen Bereich und damit ebenfalls J_{sc} verbessert wird.

Die hohe Qualität der Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung zeigt sich jedoch in den V_{oc} -Werten. Mit $658 \pm 1,8 \text{ mV}$ erreichen die Solarzellen mit Al_2O_3 -passivierter Rückseite ein um etwa 19 mV höheres V_{oc} als die Referenz-Solarzellen mit Al-BSF. Hiervon muss allerdings noch etwa 1 mV abgezogen werden, da die Doppelantireflexschicht der Proben mit Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung auch einen geringen Einfluss auf V_{oc} hat.

| Rückseite | FF [%] | J_{sc} [mA/cm^2] | V_{oc} [mV] | η [%] |
|---------------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------|----------------|
| Al-BSF | $80,8 \pm 0,4$ | $35,1 \pm 0,3$ | $639 \pm 1,6$ | $18,1 \pm 0,1$ |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{LFCs}$ | $79,7 \pm 0,4$ | $38,1 \pm 0,3$ | $658 \pm 1,8$ | $20,0 \pm 0,2$ |

Tabelle 5.1 Vergleich der IV-Daten von Solarzellen aus FZ-Si mit Al-BSF (Mittelwerte über 12 Proben), beziehungsweise Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung und LFCs (Mittelwerte über 4 Proben mit ähnlichen LFC-Abständen).

Die Anwendung des Hocheffizienz-Solarzellen-Prozesses auf EFG-Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $1 \Omega\text{cm}$ zeigt, dass auch auf diesem Material hohe Wirkungsgrade erreicht werden können. In Tabelle 5.2 sind die IV-Ergebnisse der besten EFG- und FZ-Solarzelle dargestellt (beide mit Doppelantireflexschicht).

Die Rückseite der EFG-Solarzelle ist mit $10 \text{ nm Al}_2\text{O}_3$ passiviert und mit einer zusätzlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht versehen, deren Abscheidung unter Verwendung der PECVD-Methode für eine Verbesserung der Passivierung des Kristallvolumens sorgen kann (siehe Abbildung 5.19 in Abschnitt 5.2.4). Die Abstände der LFCs sind $0,6 \text{ mm}$ entlang beziehungsweise $0,5 \text{ mm}$ quer zu den Korngrenzen. Trotz dieser geringen Abstände scheint die Qualität der Rückseitenpassivierung hoch zu sein, was sich in der für Solarzellen aus EFG-Material sehr hohen offenen Klemmspannung von 630 mV zeigt.

Bei der besten Solarzelle aus FZ-Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $0,5 \Omega\text{cm}$ besteht die Rückseitenpassivierung aus einer 30 nm dick abgeschiedenen Al_2O_3 -Schicht ohne zusätzliche $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Die Al_2O_3 -Schichtdicke in der fertigen Solarzelle ist deshalb geringer, da in diesem Fall durch die Entwicklerlösung beim Photolithographie-Prozess ein

Teil der Al_2O_3 -Schicht abgeätzt wird (siehe Abschnitt 5.2.6). Die LFCs weisen 1 mm Abstand auf, was aufgrund des geringeren spezifischen Widerstands dieses FZ-Siliziums von $0,5 \Omega\text{cm}$ trotzdem einen FF von knapp 80% und somit eine gute Kontaktierung ermöglicht.

| Material | FF [%] | J_{sc} [mA/cm^2] | V_{oc} [mV] | η [%] |
|----------|--------|--------------------------------------|---------------|------------|
| EFG | 78,1 | 36,9 | 630 | 18,1 |
| FZ | 79,5 | 38,3 | 660 | 20,1 |

Tabelle 5.2 IV-Daten der besten nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Hocheffizienz-Solarzellenprozess hergestellten Solarzellen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden dielektrische Schichten zur Oberflächenpassivierung von kristallinem, p-dotiertem Silizium untersucht, welche die Effizienz zukünftiger Solarzellen entscheidend steigern können. Schwerpunkt war hierbei die Anwendung einer Passivierschicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) auf kostengünstiges, multikristallines EFG-Foliensilizium.

Zu detaillierten Untersuchungen der Passivierqualität wurden Silizium-Scheiben (Wafer) mit der Methode der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) beidseitig mit Al_2O_3 passiviert und die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer als entscheidende Messgröße bestimmt. Mit den Messmethoden der μPCD und Photolumineszenz konnte die Lebensdauer orts aufgelöst abgebildet werden.

Um die optimale Temperatur für den zur Aktivierung der Feldeffektpassivierung nötigen Anneal-Schritt zu ermitteln wurden Proben in Stickstoff-Atmosphäre Temperaturen zwischen 300°C und 500°C ausgesetzt. Dabei stellte sich heraus, dass erst ab etwa 350°C ein Einfluss auf die gemessene Lebensdauer festzustellen ist, bei einer eingestellten Temperatur von 425°C die höchsten Werte erreicht wurden und noch höhere Temperaturen schädlich waren.

Da rekombinationsaktive Defekte in multikristallinem Silizium durch atomaren Wasserstoff passiviert werden können, wurde untersucht, wie sich dieser in Verbindung mit den Prozessschritten zur Oberflächenpassivierung mit Al_2O_3 verhält. Durch einen Anneal-Schritt in einer Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff wurde im Labor gezeigt, dass die Eindiffusion von Wasserstoff in die Al_2O_3 -Schicht einen signifikanten Einfluss auf deren Passivierqualität hat. Dabei wurde bei Proben mit Al_2O_3 -Schichtdicken zwischen 2,5 nm und 250 nm ein äußerst unterschiedliches Verhalten festgestellt. Schichten von etwa 5 nm Dicke profitieren von diesem Prozessschritt besonders und erreichen deutlich höhere Lebensdauerwerte als nach Anneal in Stickstoff-Atmosphäre. Vermutlich wird bei diesem reversiblen, auch auf hochreinem FZ-Silizium nachgewiesenen Effekt, die Si- Al_2O_3 -Grenzfläche verbessert. Zudem sind speziell sehr dünne Passivierschichten aufgrund der kürzeren Abscheidendauer und des geringeren Materialaufwands für einen zukünftigen Einsatz in der Photovoltaik-Industrie interessant. Bei dickeren Schichten kann der Wasserstoff hingegen zu einer erheblichen Verschlechterung der Oberflächenpassivierung führen. Mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde nachgewiesen, dass sich die Al_2O_3 -Schicht dabei teilweise in Form von Bläschen komplett von der Si-Oberfläche abgelöst hatte.

Industriell relevant ist das Einbringen von Wasserstoff durch eine PECVD-Siliziumnitrid-Schicht ($\text{SiN}_x\text{:H}$), welche bei Solarzellen standardmäßig als Antireflex- und Emitterpassivierschicht eingesetzt wird. Diese wurde bei einer Temperatur von etwa 400°C auf das Al_2O_3 abgeschieden und konnte nach Optimierung der Prozessparameter den zusätzlichen Anneal-Schritt ersetzen. Es wurde gezeigt, dass zumindest die Passivierqualität der 2,5 nm bis 10 nm dünnen Al_2O_3 -Schichten durch diesen Prozessschritt verbessert werden können und ihr hohes Lebensdauerniveau auch über einen Beobachtungszeitraum von über 90 Tagen stabil ist. Zudem sind diese dünnen Schichten für Wasserstoff durchlässig, sodass dieser während der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung in das Kristallvolumen eindiffundieren kann, was nach Abätzen der Passivierschicht an erhöhten Lebensdauerwerten erkennbar war. Dickere Schichten waren erneut von der Problematik der Bläschenbildung betroffen. Um endgültig zu klären von welchen zusätzlichen Faktoren die Entstehung der Bläschen abhängig ist, sind weitere Experimente mit unterschiedlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten nötig.

Da Al_2O_3 amphoteren Charakter hat, kann es sowohl von Säuren als auch von alkalischen Lösungen angegriffen werden, was mit Hilfe von Ellipsometriemessungen nachgewiesen wurde. Deshalb ist die Funktion der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht als mechanischer und chemischer Schutz für die Al_2O_3 -Schicht bei der Solarzellen-Herstellung von großer Bedeutung.

Um den Einfluss des bei der Integration der Al_2O_3 -Rückseitenpassivierung in einen Industrie-Solarzellen-Prozess wichtigen Kontakt-Feuerns zu untersuchen, wurden Proben in einem Gürtelofen einem vergleichbaren Temperaturprofil ausgesetzt. Bei eingestellten Peak-Temperaturen von 620°C , 720°C , 800°C , 860°C und 900°C zeigte sich, dass die Temperaturstabilität der Passivierung nur bis zum Feuerschritt bei 720°C gewährleistet war. Auch durch punktuelle Rückseitenkontakte, welche beispielsweise unter Verwendung eines gepulsten Lasers erzeugt werden können, wird die Passivierschicht zumindest lokal geschädigt. Mit der Transient-PCD-Methode wurde auf FZ-Si eine Verringerung der mittleren Lebensdauer von etwa 3 ms auf immer noch respektable $900\ \mu\text{s}$ gemessen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen auf Basis von Lebensdauermessungen wurden anschließend genutzt um die Al_2O_3 -Schicht als Rückseitenpassivierung in einen Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess zu integrieren. Der an der Universität Konstanz verwendete Prozess ist speziell für die Anwendung auf multikristallines Silizium angepasst. Die Al_2O_3 -Abscheidung mit der Methode der ALD bietet hierbei gegenüber einer thermischen Oxidation bei über 900°C zusätzlich den Vorteil, dass eine Temperatur von etwa 400°C ausreichend ist, sodass das Silizium-Substrat keinem potentiell schädlichen Hochtemperaturschritt ausgesetzt werden muss.

Auf EFG-Silizium wurde mit diesem Solarzellen-Prozess bei einer $20\times 20\ \text{mm}^2$ großen Laborzelle ein Wirkungsgrad von 18,1% erreicht, was vergleichbar ist mit den bis heute besten Solarzellen mit thermischem Siliziumoxid. Durch Optimierung anderer Prozessschritte, wie beispielsweise der Emitterdiffusion, ist eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrads für Solarzellen aus EFG-Silizium zu erwarten.

Ergebnisse dieser Arbeit werden als Vortrag mit dem Titel *Al₂O₃ Rear Surface Passivation for Silicon Ribbon Solar Cells* bei der 25th EU PVSEC 2010 in Valencia veröffentlicht.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Sonnenspektrum unter AM1.5 Bedingungen. | 3 |
| 2.2 | Prozessdiagramm eines industriellen Herstellungsprozesses für Solarzellen. . . | 5 |
| 2.3 | Aufbau einer Industrie-Solarzelle. | 5 |
| 2.4 | Hocheffizienz-Solarzellen-Prozess für multikristallines Foliensilizium. | 6 |
| 2.5 | Aufbau einer Hocheffizienz-Solarzelle. | 7 |
| 2.6 | Veranschaulichung der Rekombinationsmechanismen im Energiediagramm. | 9 |
| 3.1 | Photo eines Ofens zur Herstellung von EFG-Silizium. | 19 |
| 3.2 | Abbildungen zur Veranschaulichung der Herstellung von EFG-Silizium. | 20 |
| 3.3 | Chemische Reaktionen eines ALD-Zyklus der Al_2O_3 -Abscheidung. | 23 |
| 3.4 | Skizzen zur Veranschaulichung der Al_2O_3 -Abscheidung. | 24 |
| 3.5 | TEM-Bild einer Al_2O_3 -Schicht auf kristallinem Silizium. | 25 |
| 4.1 | Abbildungen zur QSSPC- und Transient-PCD-Lebensdauerermessung. | 28 |
| 4.2 | Aufbau eines μPCD -Lebensdauerermessgeräts. | 30 |
| 4.3 | μPCD -Transiente in logarithmischer Darstellung. | 31 |
| 4.4 | Transienten aus μPCD -Messungen mit verschiedenen Auswertebereichen. | 32 |
| 4.5 | Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer bei einer μPCD -Messung. | 33 |
| 4.6 | μPCD -Lebensdauerermessungen in Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität. | 34 |
| 4.7 | μPCD -Lebensdauerermessungen bei unterschiedlicher Beleuchtungsintensität. | 34 |
| 4.8 | Schematischer Aufbau eines Ellipsometers. | 36 |
| 4.9 | Ellipsometriedaten für zwei verschiedene Al_2O_3 -Schichten. | 37 |
| 5.1 | Prozessdiagramm für die Herstellung von Lebensdauerproben aus FZ-Si. | 39 |
| 5.2 | Prozessdiagramm für die Herstellung von Lebensdauerproben aus EFG-Si. | 40 |
| 5.3 | REM-Bild und EDX-Ergebnisse einer Al_2O_3 -Schicht auf FZ-Si. | 41 |
| 5.4 | Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse - verschiedene Al_2O_3 -Schichtdicken. | 42 |
| 5.5 | Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse - mehrfacher Al_2O_3 -Anneal. | 43 |
| 5.6 | Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse - verschiedene Annealtemperaturen. | 44 |
| 5.7 | μPCD -Lebensdauerermessungen - verschiedene Annealtemperaturen. | 45 |
| 5.8 | μPCD -Lebensdauerermessungen nach N_2 - und H-Anneal. | 46 |
| 5.9 | Transient-PCD-Lebensdauerermessungen nach N_2 - und H-Anneal. | 47 |
| 5.10 | μPCD -Lebensdauerermessungen - abwechselnd N_2 - und H-Anneal. | 48 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.11 | Transient-PCD-Lebensdauerermessungen - abwechselnd N ₂ - und H-Anneal. | 49 |
| 5.12 | PL-Messungen zum Anneal in atomarem Wasserstoff. | 50 |
| 5.13 | Ellipsometriedaten für Al ₂ O ₃ -Schichten annealt in N ₂ und MIRHP. | 51 |
| 5.14 | Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von Bläschen in der Al ₂ O ₃ -Schicht. | 52 |
| 5.15 | REM-Aufnahme einer FZ-Bruchkante mit Al ₂ O ₃ - und SiN _x :H-Schicht. | 53 |
| 5.16 | Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse für Al ₂ O ₃ - und SiN _x :H-Schichten. | 54 |
| 5.17 | REM-Aufnahme eines Bläschens im Al ₂ O ₃ - SiN _x :H-Schichtsystem. | 54 |
| 5.18 | μPCD-Lebensdauerermessungen von EFG-Wafern mit Al ₂ O ₃ und SiN _x :H. | 55 |
| 5.19 | μPCD-Lebensdauerermessungen der Passivierung im Kristallvolumen. | 56 |
| 5.20 | μPCD-Lebensdauerergebnisse - Al ₂ O ₃ und kaltes SiN _x :H. | 57 |
| 5.21 | Feuerofenprofile für EFG-Wafer mit verschiedenen Oberflächen. | 58 |
| 5.22 | Transient-PCD-Lebensdauerergebnisse nach mehreren Feuerschritten. | 59 |
| 5.23 | μPCD-Lebensdauerermessungen - Einfluss eines Feuerschritts auf 5 nm Al ₂ O ₃ | 60 |
| 5.24 | μPCD-Lebensdauerermessungen - Einfluss eines Feuerschritts auf 30 nm Al ₂ O ₃ | 61 |
| 5.25 | Bestimmung der Ätzrate von Al ₂ O ₃ in schwach-konzentrierter HF-Lösung. | 62 |
| 5.26 | Lichtmikroskopaufnahmen von LFCs. | 63 |
| 5.27 | μPCD-Lebensdauerermessungen - Schädigung durch Al-Aufdampfen. | 64 |
| 5.28 | μPCD-Lebensdauerermessungen zum Einfluss der Schädigung durch LFCs. | 65 |
| 5.29 | IQE vor und nach einem MIRHP-Schritt. | 66 |
| 5.30 | Einfluss des LFC-Abstands auf FF und V _{oc} | 67 |

Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Aberle. *Crystalline Silicon Solar Cells - Advanced Surface Passivation and Analysis*. Centre for Photovoltaic Engineering, University of New South Wales, Sydney, 1999.
- [2] A. Cuevas. *Lifetime studies of multicrystalline silicon*. NREL Conference, Colorado, 1998.
- [3] A. Cuevas, M. Stocks, D. Macdonald, and R. Sinton. *Applications of the Quasi-Steady-State Photoconductance Technique*. 2nd World PVSEC, Vienna, 1998.
- [4] G. Dietsche. *Wasserstoffpassivierung von Solarzellen aus Folien-Silizium*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2002.
- [5] P. K. Geiger. *Vertikal gezogene multikristalline Si-Folien für die Photovoltaik*. Dissertation, Universität Konstanz, 2003.
- [6] J. J. H. Gielis, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. *Negative Charge and Charging Dynamics in Al_2O_3 Films on Si Characterized by Second-harmonic Generation*. Journal of Applied Physics 104, 073701, 2008.
- [7] S. Glunz. *Stand und Perspektiven der Photovoltaikforschung*. 69. Jahrestagung der DPG, 2005.
- [8] A. Götzberger. *Sonnenenergie: Photovoltaik*. Teubner, 1997.
- [9] M. Green. *Silicon Solar Cells*. Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, Sydney, 1995.
- [10] D. Groetschel, J. Junge, M. Kaes, A. Zuschlag, and G. Hahn. *Plasma Texturing and its Influence on Surface Passivation*. 23rd EU PVSEC, Valencia, 1534-1536, 2008.
- [11] G. Hahn. *Solarzellen aus Folien-Silizium*. Physik unserer Zeit 1, 20-27, 2004.
- [12] R. N. Hall. *Electron-Hole Recombination in Germanium*. Physical Review 87, 387, 1952.
- [13] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg, 2009.

- [14] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. *Ultralow Surface Recombination of c-Si Substrates Passivated by Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al₂O₃*. Applied Physics Letters 89, 042112, 2006.
- [15] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. *Silicon Surface Passivation by Atomic Layer Deposited Al₂O₃*. Journal of Applied Physics 104, 044903, 2008.
- [16] J. Junge. *Wasserstoff-Passivierung in EFG-Foliensilizium*. Silicon Forest, 2008.
- [17] M. Kaes, G. Hahn, and A. Metz. *Progress in Hydrogenation of Multicrystalline Silicon Solar Cells*. 21st EU PVSEC, Dresden, 679-683, 2006.
- [18] M. Kaes, G. Hahn, T. Pernau, and A. Metz. *Towards Stable 18% EFG High Efficiency Solar Cells - Improved Cell Process Using Bulk Hydrogenation via PECVD SiN*. 20th EU PVSEC, Barcelona, 1063-1066, 2005.
- [19] P. Karzel. *Wasserstoffpassivierung von multikristallinem Silizium - Untersuchung der Bindungsenergien von Wasserstoff an Defekten*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2008.
- [20] W. Kern and D. Puotinen. *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology*. RCA Review 187, 1970.
- [21] H. Nagel, C. Berge, and A. G. Aberle. *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*. Journal of Applied Physics 86, 6218-6221, 1999.
- [22] T. Pernau. *Lebensdauerbestimmung und Ortsaufgelöste Messung der Quantenausbeute an Kristallinem Silizium*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1999.
- [23] R. Petres. *Untersuchungen der Passivierung von p⁺-Siliziumoberflächen für die Herstellung von p⁺n-Silizium solarzellen*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2005.
- [24] P. Saint-Cast, D. Kania, M. Hofmann, J. Benick, J. Rentsch, and R. Preu. *Very low surface recombination velocity on p-type c-Si by high-rate plasma-deposited aluminum oxide*. Applied Physics Letters 95, 151502, 2009.
- [25] J. Schmidt. *Atomic-Layer-Deposited Aluminum Oxide for the Surface Passivation of High-Efficiency Silicon Solar Cells*. 33rd IEEE, San Diego, 2008.
- [26] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, and S. Glunz. *Laser-Fired Rear Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 10, 29-34, 2002.

- [27] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons Inc., 2006.
- [28] W. Shockley and W. T. Read. *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons*. Physical Review 87, 835-842, 1952.
- [29] R. A. Sinton. *Quasi-Steady-State Photoconductance, A New Method For Solar Cell Material And Device Characterization*. 25th PVSEC, Washington, D.C., 457-460, 1996.
- [30] J. L. van Hemmen, S. B. S. Heil, J. Klootwijk, F. Roozeboom, C. J. Hodson, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. *Plasma and Thermal ALD of Al₂O₃ in a Commercial 200nm ALD Reactor*. Journal of the Electrochemical Society 154, 165-169, 2007.
- [31] J. A. Woollam. *M-2000F Spectroscopic Ellipsometer Manual*. 2009.
- [32] P. Würfel. *Physics of Solar Cells*. WILEY-VCH, 2005.

Erklärung

1. Ich versichere hiermit, dass ich die anliegende Arbeit mit dem Thema

„Untersuchung von dielektrischer Rückseitenpassivierung für EFG-Solarzellen“

selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Falle durch Angaben der Quelle, auch der benutzten Sekundärliteratur, als Entlehnung kenntlich gemacht.

2. Diese Arbeit wird nach Abschluss des Prüfungsverfahrens der Universitätsbibliothek Konstanz übergeben und ist durch Einsicht und Ausleihe somit der Öffentlichkeit zugänglich. Als Urheber der anliegenden Arbeit stimme ich diesem Verfahren zu.

Konstanz, den 06.Juli 2010

Jan Ebser

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Hilfe diese Diplomarbeit erst möglich gemacht haben, insbesondere bei:

- Prof. Dr. Giso Hahn für die Vergabe des interessanten Themas, die große Hilfsbereitschaft und die unglaublich nette Art, mit der er die Arbeitsgruppe leitet.
- Prof. Dr. Paul Leiderer für die spontane Übernahme der Zweitkorrektur.
- Johannes Junge für die Betreuung, die Einführung in die Solarzellen-Prozessierung, die vielen SiN_x:H-Abscheidungen und die Herstellung der Hocheffizienz-Solarzellen.
- Dr. Sven Seren fürs Korrekturlesen und die Hilfe beim wissenschaftlichen Schreiben.
- Dr. Barbara Terheiden für die konstruktiven Tipps zum Verfassen der Diplomarbeit und die strukturierte Planung von Experimenten.
- Sabine Graf, Yvonne Schiele und Daniel Sommer für die angenehme Atmosphäre im Büro, viele interessante Diskussionen, erholsame Aktivitäten nach Feierabend und die Ermunterung wenn es ab und zu nicht so gut lief.
- Thomas Lüder für anregende Diskussionen und Hilfe mit der ALD.
- Philipp Karzel für die Unterstützung bei den μ PCD-Messungen.
- Sebastian Joos für die schnelle Hilfe bei diversen Computerproblemen.
- Annika Zuschlag und Jörg Bernhard für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen.
- Sibylle Ohl, Lisa Rothengaß, Barbara Rettenmaier, Joachim Ruck, Florian Mutter und Christian Gründler für ihre unkomplizierte Hilfe in allen technischen Fragen.
- Sabine Groß-Buitenwerf für die große Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten.
- allen KollegInnen, die mit ihrer Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft den Alltag in dieser Arbeitsgruppe so angenehm machten.
- allen Freunden, die mir immer wieder neue Motivation gaben.
- meinen Eltern und Geschwistern, die mir dieses Studium ermöglicht und mich die ganze Zeit über unterstützt und aufgemuntert haben.