

DYNAMISCHES MAGNETRON-SPUTTERVERFAHREN
ZUR VORDERSEITENMETALLISIERUNG KRISTALLINER SILICIUM-
SOLARZELLEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Technischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg im Breisgau

angefertigt am
Fraunhofer-Institut für
Solare Energiesysteme (ISE)

vorgelegt von
Dirk Reinwand

Dezember 2011
Freiburg im Breisgau

Dekan: Prof. Dr. Bernd Becker

Hauptreferent: Prof. Dr. Eicke Weber

Koreferent: Prof. Dr. Holger Reinecke

Datum der Prüfung: 19. März 2012

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufbau der Arbeit.....	2
2	Grundlagen	5
2.1	Ausgangsmaterial Silicium	5
2.2	Prinzip der Solarzelle	6
2.2.1	Strom-/ Spannungskennlinie.....	8
2.2.2	Verlustmechanismen	12
2.2.2.1	Optische Verluste.....	12
2.2.2.2	Rekombinationsverluste	13
2.2.2.3	Ohmsche Verluste.....	19
2.2.2.4	Der Metall-Halbleiterkontakt.....	19
2.3	Die Sputterdeposition	22
2.3.1	Allgemeine Eigenschaften des Plasmas	22
2.3.2	Wechselwirkungen des Sputter-Plasmas	25
2.3.3	Teilchenbombardement des Substrats	27
2.3.4	Morphologie dünner Schichten	30
2.3.5	DC-Magnetron-Sputteranlage	31
3	Charakterisierung dünner, gesputterter Schichten	35
3.1	Ausgangssituation	35
3.2	Grundlagen der Charakterisierungsmethoden.....	36
3.2.1	Die Rasterelektronenmikroskopie	36
3.2.2	Die Rasterkraftmikroskopie.....	37
3.2.3	Wirbelstrom- und Vier-Spitzenmethode	39
3.2.4	Die Röntgenfluoreszenz	40
3.3	Struktur gesputterter Schichten	43
3.4	Prozesshomogenität.....	45
3.5	Schichtdickenbestimmung	47
3.5.1	Ausgangssituation.....	47
3.5.2	Vorauswahl Referenzmethode.....	48

3.5.3	Indirekte Bestimmung über Schichtwiderstand	51
3.5.3.1	Spezifischer Widerstand gesputterter Schichten	52
3.5.3.2	Einfluss des Substrates und der Oberfläche	55
3.5.3.3	Berührungslose und kontaktierende Messung im Vergleich... ..	57
3.5.3.4	Genauigkeit der ermittelten Schichtdicke.....	59
3.5.4	Schichtdickenbestimmung durch Röntgenfluoreszenz	62
3.5.4.1	Versuchsübersicht.....	63
3.5.4.2	Ergebnis mit dem X-Strata	63
3.5.4.3	Mehrschichtsysteme mit unterschiedlichem Substrataufbau ..	69
3.6	Randeinfluss durch Substrathalter.....	71
3.6.1	Entwicklung Substrathalter zur vollflächigen Beschichtung	71
3.6.2	Untersuchung der Schichtdickenabnahme	73
3.7	Kapitelzusammenfassung.....	75

4 Einfluss des Magnetron-Sputterverfahren auf die Grenzflächen-Störstellendichte

4.1	Problemstellung.....	79
4.2	Wärmefluss und Energieeintrag.....	79
4.2.1	Grundlagen zur Bestimmung des Energieeintrages	81
4.2.2	Statische Messung	87
4.2.2.1	Ergebnis der statischen Messung.....	92
4.2.3	Dynamisches Temperaturprofil	94
4.2.4	Bestimmung des Ionenenergieeintrages	100
4.2.5	Ergebnis	113
4.3	Kurzweilige Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren	114
4.3.1	Ausgangssituation.....	114
4.3.2	Zielsetzung und Vorgehensweise	117
4.3.3	Diodenstrommessung	118
4.3.3.1	Grundlagen.....	118
4.3.3.2	Durchführung der Experimente	125
4.3.4	Ergebnis	142
4.3.5	Flat-Field-Spektroskopie	143
4.3.5.1	Grundlagen und Messaufbau	143
4.3.5.2	Spektrumsbestimmung	146

4.3.6	Ergebnis	149
4.4	Lebensdauer SiO ₂ -passivierter Teststrukturen.....	150
4.4.1	Probenpräparation.....	150
4.4.2	Durchführung der Experimente	152
4.4.2.1	Experiment A – Ungeschützte Proben.....	152
4.4.2.2	Experiment B - Einsatz vollflächiger Strukturierungen	154
4.4.2.3	Experiment C – Variation der Photolackdicke	156
4.5	Bestimmung der Grenzflächen-Störstellendichte	158
4.5.1	Probenpräparation.....	159
4.5.2	Durchführung der Experimente	161
4.5.2.1	Metallabscheidung auf Siliciumdioxid.....	161
4.5.2.2	Substratvorbehandlung mit Lack.....	162
4.6	Kapitelzusammenfassung.....	163
5	Herstellung hocheffizienter Solarzellen mit gesputterten Kontakten .	167
5.1	Prozessübersicht zur Herstellung	167
5.2	Zellergebnisse.....	170
5.3	Serienwiderstandsbestimmung.....	174
5.4	Spezifischer Kontaktwiderstand.....	175
5.5	Kapitelzusammenfassung.....	178
6	Zusammenfassung.....	181
A	Anhang	187
A1	Symbole.....	187
A2	Abkürzungen	189
A3	Verhalten mit Quarzglas.....	190
A4	Veröffentlichungen.....	191
A5	Patente	192
A6	Literaturverzeichnis.....	192
A7	Danksagung.....	205

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Photovoltaik gewann in den letzten Jahren und Jahrzehnten immer größere Bedeutung als wichtige Form der Stromerzeugung für die Zukunft. Besonders in Verbindung mit den aktuellen Ereignissen in Fukushima (2011) wurde die Notwendigkeit einer alternativen Form der Stromerzeugung auf drastische Weise von der Mehrheit der Bevölkerung erkannt.

Wurde in den letzten Jahren häufig das Augenmerk auf kostengünstige Verfahren zur Herstellung kristalliner Silicium-Solarzellen gelegt, zeigt sich nun ein Trend zur verstärkten Wirkungsgradsteigerung unter der Nutzung hocheffizienter Solarzellenkonzepte, welche bisher häufig nur im Labormaßstab hergestellt werden. Dies beinhaltet vornehmlich die Entwicklung und Weiterentwicklung neuer Prozesstechnologien.

Ein sehr wichtiger Aspekt zur Wirkungsgradsteigerung ist in diesem Zusammenhang die Herstellung metallischer Vorderseitenkontakte, welche zum einen die Abschattungsverluste minimieren und gleichzeitig die elektrischen Eigenschaften verbessern sollte. Eine sehr Erfolg versprechende Technologie zur Abscheidung metallischer Schichten basiert auf der Kathodenzerstäubung (Sputterdeposition). Hierbei werden in einem Vakuumprozess durch ein ionisiertes Gas (meist Argon) Atome aus einem Festkörper herausgeschlagen und können sich an den gewünschten Stellen eines Substrats ablagern. Die abgeschiedenen Metallschichten sind typischerweise bis maximal einige hundert Nanometer dick und werden – bei der Verwendung als Vorderseitenmetallisierung- galvanisch verstärkt um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu erhalten. Die erreichbare hohe Prozesshomogenität, die Möglichkeit nahezu alle Metalle beliebig abzuscheiden und die gute Steuerung der Prozesse bzgl. Wiederholpräzision und Ab-

scheiden dünnster Schichten zeigen das Potential des Sputterverfahrens zur Metallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen. Nachteilig hingegen ist der bekannte Effekt, dass besonders unter der Verwendung von Siliciumdioxid als Passivierungsschicht bei Solarzellen eine immense Reduzierung der Eigenschaften der Passivierungsschicht zu sehen ist.

Ein zentraler Bereich dieser Arbeit beschäftigt sich aus diesem Grund mit einer umfassenden Erarbeitung möglicher Ursachen dieses Effekts. Die Untersuchungen werden an einer neuartigen Sputterbeschichtungsanlage zur großflächigen Abscheidung metallischer Schichten im Durchlaufbetrieb durchgeführt. Zusätzlich sollten die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten unter Prozessbedingungen exakt charakterisiert werden können. Bei der verwendeten Prototypanlage liegt eine dynamische Prozessführung vor; aufgrund der notwendigen grundlegenden Untersuchungen der Eignung des Sputterverfahrens zur Vordermetallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen werden Aspekte des dynamischen Abscheidens nur am Rande gesondert betrachtet.

Nach einer umfassenden Erarbeitung aller relevanten Einflussgrößen ist es das Ziel hocheffiziente Silicium-Solarzellen mit gesputterten Kontakten herzustellen.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden die grundlegenden Eigenschaften kristalliner Silicium-Solarzellen und das Sputterverfahren näher erläutert. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Morphologie und der besonderen Eigenschaften dünner, gesputterter Schichten.

In Kapitel 3 wird auf unterschiedliche Methoden zur Charakterisierung gesputterter Schichten eingegangen. Ziel ist zum einen, die Schichten hinsichtlich Struktur, Homogenität und elektrischer Leitfähigkeit bewerten zu können, andererseits ist in einer Produktionsumgebung eine direkte Bestimmung der abge-

schiedenen Schichten oder Schichtsysteme als Prozesskontrolle wünschenswert. Hierzu werden die Wirbelstrommethode (indirekte Bestimmung der Schichtdicke über Schichtwiderstand) und die Röntgenfluoreszenzanalyse hinsichtlich Flexibilität, Messgenauigkeit und Implementierung in eine Produktionsumgebung bewertet.

Die Hauptuntersuchung findet sich in Kapitel 4 wieder. Hier wird zunächst der durch die abgeschiedenen Targetatome entstehende Wärmefluss ermittelt. Weiterhin wird der Ionenenergieeintrag bestimmt und mit dem Gesamtenergieeintrag verglichen. Anschließend wird mit bereichssensitiven Photodioden und einem Spektrometer untersucht, ob kurzwellige Strahlung bei der Kathodenzerstäubung in der Prototypanlage auftritt. Abschließend erfolgt die Herstellung von Teststrukturen zur Untersuchung der effektiven Lebensdauer und der Grenzflächen-Störstellendichte und wird anhand der vorherigen Ergebnisse bewertet. Aus den Untersuchungen sollen die physikalischen Zusammenhänge bei der Sputterdeposition besser verstanden werden.

Basierend auf den Erkenntnissen beim Abscheiden dünner, metallischer Schichten wird in Kapitel 5 die Herstellung hocheffizienter Solarzellen mit unterschiedlichen Schichtkombinationen beschrieben. Zur Umsetzung industrierelevanter Prozesse wird eine kostengünstige Alternative zu Palladium (welche als Haftvermittler und Diffusionsbarriere zwischen Titan und Silber eingesetzt wird) als Zwischenschicht in den Schichtaufbau implementiert.

Die wichtigsten Ergebnisse sind im abschließenden Kapitel 6 zusammengefasst.

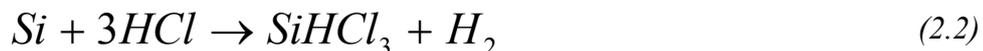
2 Grundlagen

2.1 Ausgangsmaterial Silicium

Silicium, das am zweithäufigsten vorkommende Element, wird aus Sand gewonnen. Das vorliegende Siliciumdioxid (SiO_2) wird in mehreren Schritten in Silicium umgewandelt und von unerwünschten Verunreinigungen befreit [1, 2]. In einem ersten Hochtemperaturschritt wird unter der Einwirkung von Kohlenstoff Siliciumdioxid zu Silicium reduziert.



Das hieraus entstandene Silicium mit einem Reinheitsgrad von etwa 99 % wird als metallurgisches Silicium bezeichnet. Im Folgenden werden Verunreinigungen zu einem großen Teil beseitigt. Unter Zugabe von Chlorwasserstoff (HCl) entsteht Trichlorsilan (SiHCl_3).



Durch mehrfache Destillation kann das entstandene Trichlorsilan gereinigt und anschließend unter Zugabe von Wasserstoff das gewünschte Silicium extrahiert werden.



In diesem Zusammenhang werden im Folgenden die beiden bedeutendsten Methoden zur Herstellung von Einkristallen, das Czochralski-Verfahren (Cz) und

das Zonenschmelz-Verfahren (FZ¹), näher erläutert. Beim Cz-Verfahren wird ein Stab mit Impfkristall am Ende in die Si-Schmelze eingetaucht. Die Temperatur des geschmolzenen Siliciums wird auf etwa $T = 1415 \text{ °C}$ konstant gehalten. Unter einer Ziehbewegung entsteht die Einkristallsäule. Die hohe Reinheit wird unter anderem dadurch erreicht, dass die Löslichkeit von Fremdstoffen in der flüssigen Phase höher ist, als in der festen, somit wird ein reiner Siliciumkristall aus der weniger reinen Schmelze gezogen. Das so entstandene monokristalline Silicium wird kurz Cz-Material genannt. Beim Zonenschmelzverfahren wird auch der Effekt der unterschiedlichen Löslichkeit von Fremdstoffen und Silicium in flüssiger Phase ausgenutzt. Hierbei wird über eine Ziehvorrichtung der Kristallstab lokal aufgeschmolzen. Die Ziehvorrichtung durchläuft die gesamte Länge des Stabes und nimmt Fremdatome in höheren Konzentrationen in der flüssigen Phase mit. Das entstandene monokristalline Silicium von höchster Reinheit wird als Float Zone oder kurz FZ-Material bezeichnet.

2.2 Prinzip der Solarzelle

Die im Folgenden dargestellten physikalischen Eigenschaften der Solarzelle sind vornehmlich aus [2-6] entnommen. Die Eigenschaften der Solarzelle unterliegen den Funktionsprinzipien einer Diode. Die Trennung der Ladungsträger erfolgt über die Raumladungszone (RLZ) zwischen bor- und phosphordotiertem Bereich des Siliciumwafers. Der Anteil des eingestrahltten Lichtes wird durch das Aufbringen einer Antireflexschicht (beispielsweise aus Siliciumnitrid oder -dioxid) erhöht. Erst durch die metallischen Kontakte an Vorder- und Rückseite kann der erzeugte Strom zu einem Verbraucher gelangen. In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau einer herkömmlichen Silicium-Solarzelle zu sehen.

¹ FZ = Float Zone, englisch für Zonenschmelz-Verfahren

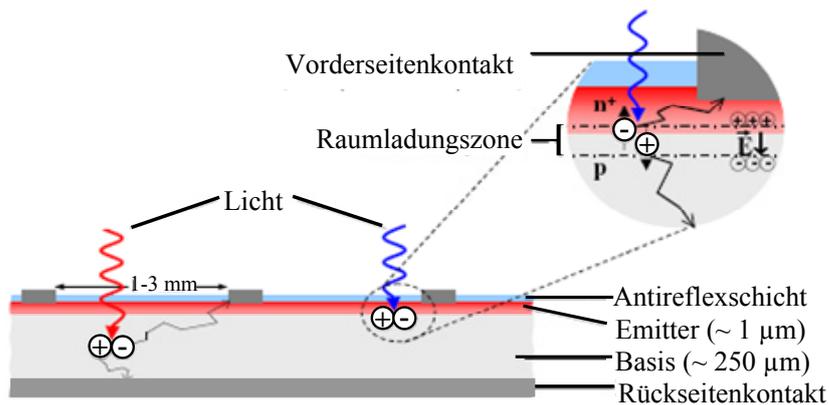


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer herkömmlichen Silicium-Solarzelle. Die Raumladungszone (RLZ) bewirkt die Trennung der durch Lichteinstrahlung erzeugten Ladungsträger [7].

Das Ausgangsmaterial für Solarzellen ist der Halbleiter Silicium. Die Leitfähigkeit von Silicium liegt zwischen so genannten Nichtleitern (Isolatoren) und Leitern (Metallen). Die Leitfähigkeit von Halbleitern ist abhängig von der Temperatur. Bei sehr niedrigen Temperaturen verhält sich ein Halbleiter wie ein Isolator, erst mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu. Anhand des Bändermodells kann es so erklärt werden, dass bei niedrigen Temperaturen das Valenzband mit Elektronen voll besetzt ist, aber keine freien Ladungsträger fürs Leitungsband zur Verfügung stehen. Für eine erhöhte Temperatur kann festgestellt werden, dass bereits einige der Gitterbindungen aufgebrochen werden und Elektronen ins Leitungsband übergehen können. Die dazu benötigte Energie ist mit 1,12 eV relativ gering.

Durch den gezielten Einbau von Verunreinigungen (Fremdatomen) ins Silicium wird eine bestimmte Dotierung erzeugt, d.h. es entsteht ein Substitutionsmischkristall mit eingebauten Atomen, die entweder einen Überschuss an negativen (n-dotiert) oder positiven (p-dotiert) freien Ladungsträgern besitzen. Für die Herstellung von Silicium-Solarzellen wird überwiegend p-dotiertes Material (Bor als Dotierstoff) verwendet. Durch die Eindiffusion von negativen Ladungsträgern (überwiegend unter der Verwendung von Phosphor) wird der Emitter gebildet. In den Grenzgebieten zwischen p- und n-dotiertem Silicium kommt es aufgrund der unterschiedlichen Ladungszustände zu einem Ladungsträgeraustausch bis sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Zurück bleiben die unterschiedlich geladenen ortsfesten Dotieratome und es entsteht ein elektrisches Feld mit entgegengesetzter Feldstromrichtung. Der Bereich zwischen Basis und Emitter wird deshalb auch als Raumladungszone (RLZ) bezeichnet.

Wird die Solarzelle nun beleuchtet, werden durch Absorption von Photonen Elektronen-Loch-Paare generiert. Aufgrund ihrer thermischen Eigenbewegung gelangen die jeweiligen Minoritätsladungsträger zum pn-Übergang und werden dort getrennt. Es entsteht eine elektrische Spannung zwischen den Anschlussstellen der Solarzelle, wodurch beim Anschluss eines Verbrauchers ein Strom fließen kann.

2.2.1 Strom-/ Spannungskennlinie

Zur Charakterisierung kristalliner Silicium-Solarzellen wird in erster Linie die Strom-Spannungskennlinie (im beleuchteten oder unbeleuchteten Zustand) herangezogen; hieraus können die wichtigsten Eigenschaften der Solarzelle ermittelt werden. Der theoretische Kennlinienverlauf folgt aus der Anwendung der Halbleiterphysikalischen Grundgleichungen, unter folgenden Annahmen nach [8]:

- Der Driftmechanismus ist in den quasineutralen Bereichen zu vernachlässigen; die Ladungsträger fließen überwiegend durch den Diffusionsmechanismus.
- Außerhalb der Raumladungszone (RLZ), also in den n- und p-Gebieten befinden sich quasineutrale Bereiche; in der RLZ ist die Anzahl der freien Ladungsträger so gering, dass nur die Dichte der ionisierten Dotieratome von Bedeutung ist.
- In allen Bereichen, also auch in der RLZ, wird angenommen, dass die Minoritätsladungsträgerdichte um Größenordnungen kleiner ist, als die Majoritätsladungsträgerdichte.
- Die Besetzungsdichte der Bänder kann mit der Boltzmann-Statistik anstelle der exakten Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden. Möglich ist dies durch den relativ großen Abstand der Fermieenergie von Valenz- und Leitungsband.

Nach dem 1-Dioden-Modell kann die ideale I-V-Kennlinie durch Addition der unter Beleuchtung erzeugten Photostromdichte j_{ph} folgendermaßen beschrieben werden.

$$j(V) = j_0 \cdot \left(e^{\frac{V}{V_{th}}} - 1 \right) - j_{ph} \quad (2.4)$$

Mit V_{th} , der so genannten thermischen Spannung:

$$V_{th} = \frac{k_B \cdot T}{q} \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet j_0 die Sättigungsstromdichte, q die Elementarladung, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur in der Solarzelle. Beispielsweise ergibt sich bei einer Temperatur $T = 300 \text{ K}$ (Raumtemperatur) die thermische Spannung zu $V_{300\text{K}} = 25,86 \text{ mV}$.

Die reale Solarzelle verhält sich anders als das vorgestellte ideale Modell. Deshalb müssen verschiedene weitere Überlegungen getroffen werden, damit das Verhalten der Solarzelle ausreichend beschrieben werden kann. Die folgenden Einflüsse werden beim nichtidealen Verhalten mit berücksichtigt:

- Serien- und Parallelwiderstände (R_S und R_P)
- In der Raumladungszone vorhandene Störstellenrekombinationen werden durch das Parallelschalten einer zweiten Diode D_2 erfasst und durch die Sättigungsstromdichte j_{02} und dem Diodenqualitätsfaktor n_2 beschrieben.

In Abbildung 2.2 ist das erweiterte Ersatzschaltbild mit den erläuterten Verlustmechanismen gezeigt.

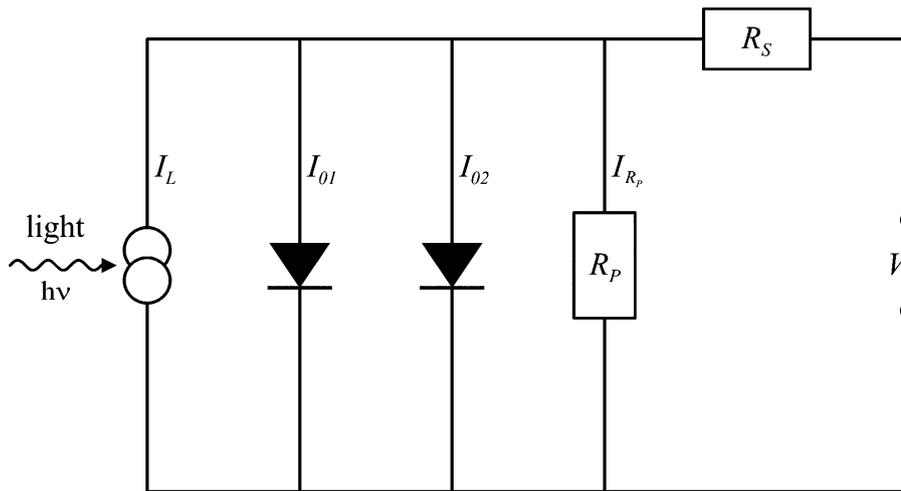


Abbildung 2.2: Ersatzschaltbild für eine reale Solarzelle nach dem 2-Diodenmodell. Die zweite Diode modelliert die Rekombination in der Raumladungszone und R_p bzw. R_s sind berücksichtigte Parallel- und Serienwiderstandsverluste [9].

Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen kann Gleichung (2.4) zum bekannten 2-Dioden-Modell erweitert werden und zur Beschreibung der Hell-Dunkelkennlinie einer realen Solarzelle verwendet werden.

$$j(V) = j_{01} \cdot \left[e^{\frac{V-j \cdot R_s}{n_1 \cdot V_{th}}} - 1 \right] + j_{02} \cdot \left[e^{\frac{V-j \cdot R_s}{n_2 \cdot V_{th}}} - 1 \right] + \frac{V - j \cdot R_s}{R_p} - j_{ph} \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet j_{01} die Sättigungsstromdichte aus der Basis und dem Emitter, j_{02} die Sättigungsstromdichte aus der Raumladungszone und j_{ph} die Photostromdichte der Hellkennlinie ($j_{ph} = 0$ bei Dunkelmessung). Weiterhin sind n_1 , n_2 die Diodenqualitätsfaktoren und R_p bzw. R_s repräsentieren die Parallel- und Serienwiderstände.

In Abbildung 2.3 ist die I-V-Kennlinie einer gemessenen Solarzelle dargestellt. Sie beschreibt den Verlauf im beleuchteten Zustand (Hellkennlinie) bei einer Laständerung von null bis gegen unendlich. Aufgrund des Anteils der Photostromdichte j_{ph} verschiebt sich die Kurve vom ersten in den vierten Quadranten.

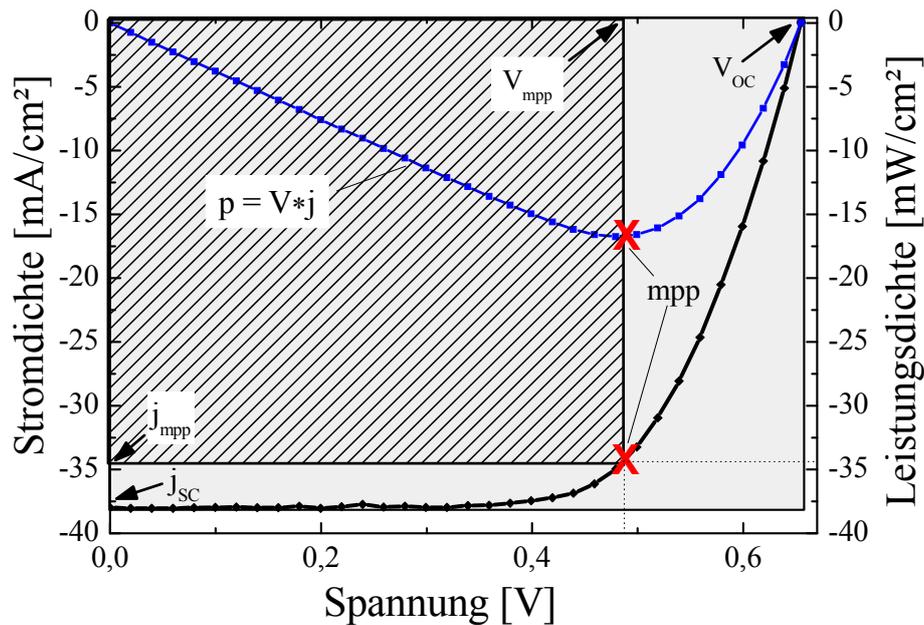


Abbildung 2.3: Ermittelte Hellkennlinie und Leistungsdichte einer realen Silicium-Solarzelle in Abhängigkeit der Spannung. Am Punkt maximaler Leistungsdichte (mpp) wird der Füllfaktor und Wirkungsgrad bestimmt.

Zusätzlich kann aus der Abbildung die Leistungskurve ersehen werden. Die Leistungsdichte am Punkt maximaler Leistungsdichte (p_{mpp}^2) dient zur Ermittlung der charakteristischen Größen der Solarzelle. Neben dem wichtigsten Parameter bei der Beurteilung der Solarzelle, dem Wirkungsgrad η , der aus dem Quotienten der gemessenen Leistungsdichte p_{mpp} und einem Vergleichswert unter Normbedingungen p_{STC} ermittelt wird [10], kann am mpp der Füllfaktor bestimmt werden. Die Berechnung des Wirkungsgrades η erfolgt durch die Anwendung folgender Gleichung:

$$\eta = \frac{p_{mpp}}{p_{STC}} = \frac{j_{mpp} \cdot V_{mpp}}{p_{STC}} = FF \cdot \frac{j_{sc} \cdot V_{oc}}{p_{STC}} \quad (2.7)$$

² mpp = maximum power point, englisch für Punkt maximaler Leistung.

Hierbei bezeichnet FF den Füllfaktor. Anschaulich entspricht der Füllfaktor dem Verhältnis der beiden Rechteckflächen aus dem Produkt von j_{mpp} und V_{mpp} zu dem Produkt aus j_{sc} und V_{sc} (vgl. Abbildung 2.3). Der Wert für den Füllfaktor ist nach oben hin begrenzt und nimmt typischerweise Werte zwischen 0,75 und 0,84 an [11].

2.2.2 Verlustmechanismen

Die bedeutendsten Verlustmechanismen einer realen Solarzelle werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.2.2.1 Optische Verluste

Abbildung 2.4 zeigt die möglichen optischen Verluste einer herkömmlichen Silicium-Solarzelle. Es ist gut zu erkennen, dass eine gewisse Anzahl an Photonen nicht zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren genutzt werden kann.

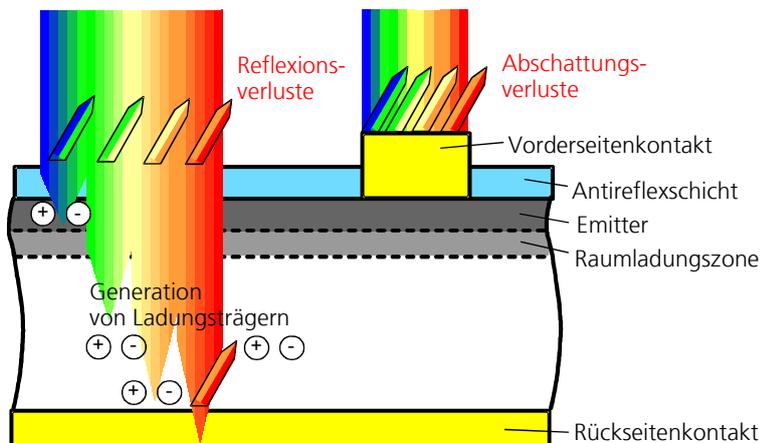


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung möglicher optischer Verluste. Neben dem Anteil, welcher an der Oberfläche reflektiert wird, ergeben sich direkte Verluste durch die Abschattung der Vorderseitenmetallisierung [12].

Sehr bedeutend sind die Verluste durch Abschattung aufgrund der Vorderseitenmetallisierung typischer Solarzellen. Hierbei werden etwa 4-12 % der Zelloberfläche durch die Metallisierung bedeckt, wodurch die auftreffenden Photonen reflektiert werden und nicht zur Generation von Ladungsträgern genutzt werden können. Weiterhin reduziert sich der Anteil nutzbarer Photonen durch Reflexion, Absorption (an unerwünschter Stelle) und Transmission. Besonders durch den Einsatz von Antireflexschichten und strukturierten Oberflächen (Texturierung) kann diesem Nachteil wirksam gegengesteuert werden. Abhängig von der Energie der Photonen (bzw. der Wellenlänge) werden diese unterschiedlich stark

absorbiert. Die Abhängigkeiten des Absorptionskoeffizienten α und der Eindringtiefe χ von der Wellenlänge λ sind Abbildung 2.5 dargestellt.

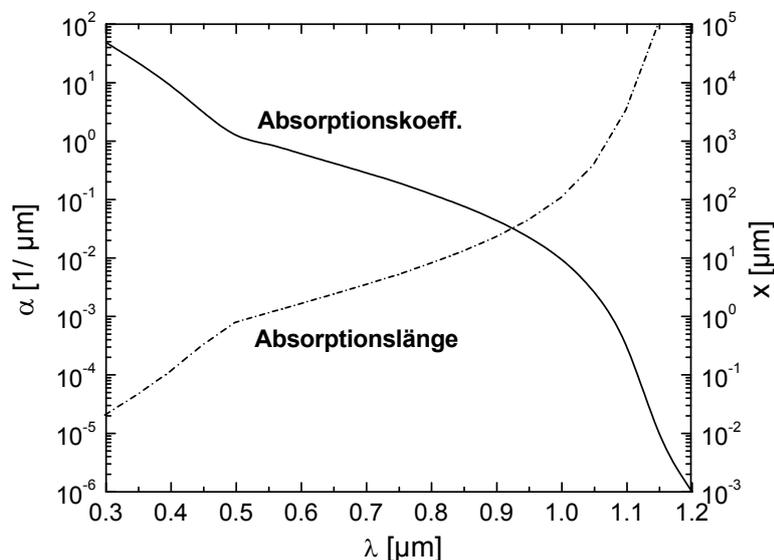


Abbildung 2.5: Absorptionskoeffizient α und Absorptionslänge χ für Silicium bei 300 K in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ aus [9].

Bei der Betrachtung von langen zu kurzen Wellenlängen hin ergibt sich bei 1104 nm und 380 nm eine deutliche Zunahme des Absorptionskoeffizienten [13]. Der Grund hierfür ist das erstmalige Auftreten von indirekten bzw. direkten Bandübergängen. Der direkte Bandübergang hat zur Folge, dass die eingedrungene kurzwellige Strahlung bereits nach einigen Mikrometern noch im Emitter absorbiert wird. Die langwellige Strahlung gelangt hingegen bis zur Rückseite der Solarzelle und kann, sofern sie nicht transmittiert und für die photovoltaische Nutzung verloren geht, reflektiert werden und die Solarzelle in umgekehrter Richtung durchlaufen.

2.2.2.2 Rekombinationsverluste

Das einfallende Licht in der Solarzelle dient zur Generation von Ladungsträgerpaaren. Die so erzeugten Minoritätsladungsträger müssen lange genug „leben“, um durch Diffusion die Raumladungszone zu erreichen [9]. Verschiedene Mechanismen führen allerdings zur frühzeitigen Rekombination (Umkehrung der Generation von Ladungsträgerpaaren) und beeinflussen die Lebensdauer τ der Minoritätsladungsträger. Neben auftretenden Rekombinationsverlusten im Volumen (Strahlende Rekombination, Augerrekombination und Störstellenrekombination), können an der Oberfläche Verluste durch Rekombination entstehen.

Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination ist der direkte Umkehrprozess der optischen Generation. Unter der Emission eines Photons rekombinieren ein Elektron und ein Loch (vgl. Abbildung 2., links). Die Lebensdauer τ_{rad} bei strahlender Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren ergibt sich zu:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (2.8)$$

Hierbei ist B der Rekombinationskoeffizient, n_0 und p_0 die Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern im Gleichgewichtsfall und Δn die Überschussladungsträgerdichte der Elektronen. Für B existieren in der Literatur Werte zwischen $2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ [8] und $3,95 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ [14]. Da für Silicium als indirekten Halbleiter zur Impulserhaltung bei diesem Vorgang noch ein weiteres Phonon notwendig ist, reduziert sich die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses erheblich. Dieser Rekombinationsmechanismus macht sich aufgrund üblicher Dotierkonzentrationen von 10^{16} cm^{-3} kaum bemerkbar, da hier andere Mechanismen dominieren.

Band-Band-Augerrekombination

Bei der Band-Band-Augerrekombination gibt das ins Valenzband zurückfallende Elektron seine Energie an ein weiteres Elektron im Leitungsband oder ein Loch im Valenzband ab (siehe Abbildung 2.). Das so angeregte Elektron bzw. Loch gibt seine Zusatzenergie in Form von Phononen wieder an das Kristallgitter ab [6].

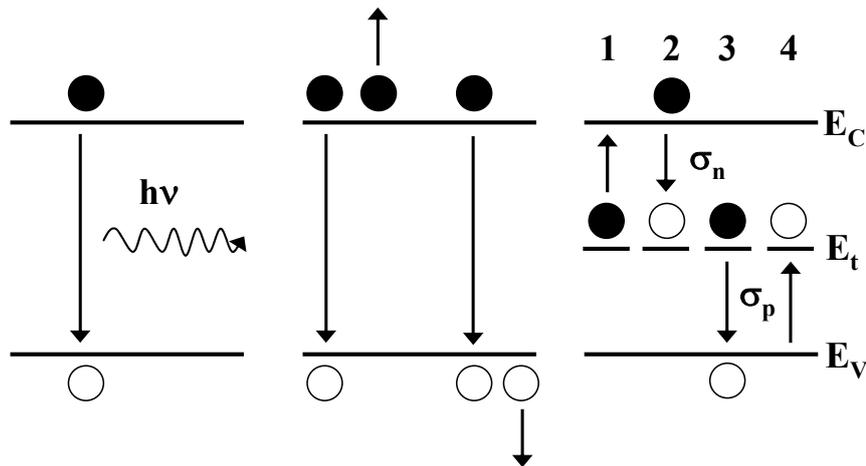


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Rekombinationsmechanismen; strahlende Rekombination (links) und Band-Band-Augerrekombination für Elektronen und Löcher (Mitte) und Darstellung der möglichen Wechselwirkungen von Ladungsträgern mit einer Störstelle (1: Elektronen-Emission; 2: Elektronen-Einfang; 3: Löcher-Einfang; 4: Löcher-Emission aus [15]).

Im Grenzfall der Niedriginjektion ergibt sich die Auger-Lebensdauer in n- bzw. p-leitendem Material zu:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_{p(n)} N_{A(D)}^2} \quad (2.9)$$

Hierbei sind C_N , C_P die Augerkoeffizienten und N_D und N_A die Dotierstoffkonzentrationen in n- bzw. p-leitendem Silicium. Bei genaueren Untersuchungen wurde festgestellt, dass für Dotierungen unterhalb von $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ die gemessene Lebensdauer unterhalb der zu erwartenden Lebensdauer nach Gleichung (2.9) ist. Diese Erscheinung wurde durch die Theorie der Coulomb-verstärkten Augerrekombination erklärt. Diese besagt, dass die Elektronendichte im Bereich eines Lochs erhöht und in der Nähe eines Elektrons reduziert ist [16]. Berücksicht-

sichtigt wurde dies durch die Einführung der beiden Verstärkungsfaktoren g_{ehh} und g_{eeh} ³ in die Gleichung:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{g_{ehh(eeh)} \cdot C_{p(n)} N_{A(D)}^2} \quad (2.10)$$

Die Augerrekombination kann als dominierender intrinsischer Rekombinationsprozess betrachtet werden.

Störstellenrekombination

Im Bereich der Bandlücke eingebaute Störstellen können zu einer unerwünschten Rekombination von Ladungsträger beitragen. Diese Störstellen können beispielsweise durch Korngrenzen, eingebaute Fremdatome oder Versetzungen des Kristallgitters hervorgerufen werden (vgl. Abbildung 2. rechts). Aus den Überlegungen zu diesem Rekombinationsmechanismus konnte folgende Gleichung von Shockley, Read und Hall (SRH-Prozess) ermittelt werden:

$$\tau_{SRH} = \frac{\sigma_p^{-1}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \sigma_n^{-1}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{v_{th} N_t (n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (2.11)$$

mit

$$n_1 = N_C e^{-\frac{E_C - E_t}{kT}}, \quad p_1 = N_V e^{-\frac{E_t - E_V}{kT}} \quad (2.12)$$

Hierbei sind σ_p und σ_n die Einfangsquerschnitte für Elektronen und Löcher, v_{th} ist die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger, das Energieniveau der Störstelle wird mit E_t bezeichnet und N_t ist die Störstellendichte.

³ ehh und eeh stehen für Electron-Hole-Hole bzw. Electron-Electron-Hole

Oberflächenrekombination

Neben den beschriebenen Verlustmechanismen im Volumenmaterial ergeben sich aufgrund des abrupten Abbrechens des Siliciumkristallgitters an der Oberfläche eine Vielzahl von Störstellen. Diese unabgesättigten Bindungen bilden Energieniveaus aus, die meist in der Bandlücke liegen. Im Gegensatz zur Rekombination im Volumen sind die Energiezustände kontinuierlich über die Bandlücke verteilt. Zur Beschreibung der Oberflächenrekombination wird aus diesem Grunde der erweiterte SRH-Formalismus benutzt [17]. Aus dem Zusammenhang zwischen Oberflächenrekombinationsrate und Überschussladungsträgerdichte ($S = U_S/\Delta n$) kann die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) S folgendermaßen bestimmt werden.

$$S = \int_{E_V}^{E_C} \frac{(n_0 + p_0 + \Delta n_S) v_{th} D_{it}}{\sigma_p^{-1} (n_0 + n_1 + \Delta n_S) + \sigma_n^{-1} (p_0 + p_1 + \Delta p_S)} dE \quad (2.13)$$

Hierbei sind E_V und E_C die Energieniveaus der Valenzband- bzw. Leitungsbandoberkante, $\Delta n_S = n_S - n_0 = p_S - p_0 = \Delta p_S$ die Überschussladungsträgerdichten an der Oberfläche im Falle einer flachen Bandstruktur, v_{th} die thermische Geschwindigkeit, σ_p und σ_n die Löcher- und Elektroneneinfangsquerschnitte, n_1 und p_1 die energieabhängigen SRH-Elektronen- und SRH-Löcherdichte und $D_{it} = dN_t/dE$ die Grenzflächenzustandsdichte.

Hierbei kann die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} experimentell bestimmt werden. Die Oberflächenpassivierung (Vorder- und Rückseite) kristalliner Silicium-Solarzellen, als Möglichkeit zur Reduzierung der ORG ist ein weit untersuchtes Gebiet. Vertiefende Literatur findet sich beispielsweise bei [18-20].

Die Minoritätsladungsträgerlebensdauer

Aufgrund der beschriebenen Rekombinationsmechanismen werden erzeugte Ladungsträger innerhalb einer bestimmten Zeit oder Weglänge wieder vernichtet. Um dies zu verhindern muss ihre Lebensdauer τ_n bzw. τ_p groß genug sein. Die Ladungsträgerlebensdauer oder effektive Lebensdauer τ_{eff} beschreibt die zeitliche Abhängigkeit und steht in direkter Verbindung mit der Diffusionslänge L_n , bzw. L_p welche den mittleren freien Weg bis zur Rekombination angibt.

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad \text{bzw.} \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (2.14)$$

Hierbei bezeichnen D_n und D_p dotierkonzentrationsabhängige Diffusionskonstanten.

Unter Berücksichtigung aller Rekombinationsmechanismen kann die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} aus den reziproken Werten der Volumen- und Oberflächenlebensdauer berechnet werden.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_S} \quad (2.15)$$

Hierbei setzt sich die Volumenlebensdauer τ_b aus folgenden Anteilen zusammen.

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} \quad (2.16)$$

Und die Oberflächenlebensdauer τ_S bei kleinen Werten für die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} (< 100 cm/s)

$$\frac{1}{\tau_S} = \frac{2 \cdot S_{\text{eff}}}{W} \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnet W die Probendicke.

Bei hohen Werten für S_{eff} wird die Oberflächenlebensdauer über folgenden Zusammenhang beschrieben.

$$\frac{1}{\tau_S} = D_n \cdot \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \quad (2.18)$$

Hieraus ergibt als Näherung zur Beschreibung des gesamten Bereiches die effektive Lebensdauer zu.

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \left(\frac{W}{2 \cdot S_{\text{eff}}} + \frac{1}{D_n} \cdot \left(\frac{W}{\pi} \right)^2 \right)^{-1} \quad (2.19)$$

Die Messung der effektiven Lebensdauer kann beispielsweise durch die Quasi-statische Photoleitfähigkeitsmessung nach Sinton [21] durchgeführt werden. Diese Methode wird in dieser Arbeit für alle Teststrukturen zur Evaluation der effektiven Lebensdauer genutzt.

2.2.2.3 Ohmsche Verluste

Die Gesamtheit aller ohmschen Verluste ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

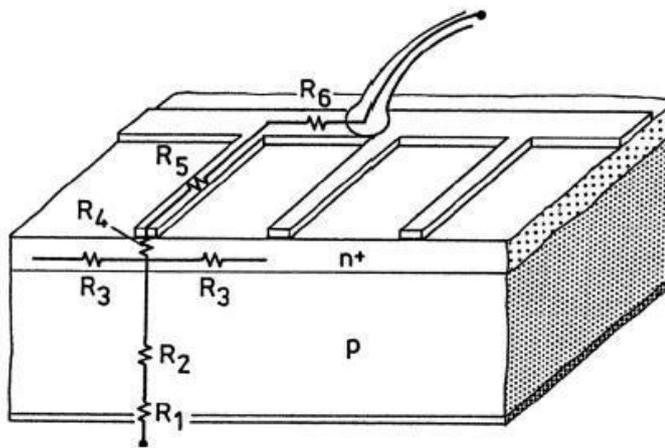


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Solarzelle mit allen Beiträgen zum Serienwiderstand [3].

Hierbei bezeichnen R_1 und R_4 die Widerstände des Metall-Halbleiterkontaktes der Rück- und Vorderseite, R_2 und R_3 die Widerstände der Basis und des Emitters, R_5 den Widerstand eines Gitterfingers und R_6 den Widerstand des Sammelbusses.

2.2.2.4 Der Metall-Halbleiterkontakt

Im Kontext der Vorderseitenmetallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen ist neben der Reduzierung der Abschattungsverluste ein optimierter Metall-Halbleiterkontakt bzw. ein geringer spezifischer Kontaktwiderstand ein wichtiges Kriterium. Wünschenswert wäre deshalb für den idealen Übergang zwischen Metall und Halbleiter ein ohmscher Kontakt mit linearem Verhalten. Im Allgemeinen besitzt der Metall-Halbleiterkontakt aber Gleichrichtereigenschaften [22] (Ausbildung einer Sperrschicht) und zeigt einen nichtlinearen Verlauf der I-V-Kennlinie.

Theorie nach Schottky

Das wesentliche Verhalten beim Zusammenführen eines Metalls mit einem Halbleiter wurde erstmals von Schottky [23, 24] beschrieben. Es beruht auf der Annahme, dass beim Kontaktieren eines Metalls mit einem Halbleiter eine Potentialbarriere ausgebildet wird. Bei der Kontaktierung wird die Grenzfläche des Halbleiters für Elektronen durchlässig. Nach dem Einstellen eines chemischen Gleichgewichts gleichen sich die Fermi-Niveaus von Metall und Halbleiter an. Die Beschreibung der Theorie des Metall-Halbleiterkontaktes sind vornehmlich an [25, 26] angelehnt. In Abbildung 2.8 ist der Metall-Halbleiterkontakt (n-dotiert) vor und nach der Kontaktierung mit Darstellung der Potentialbarriere ϕ_b skizziert.

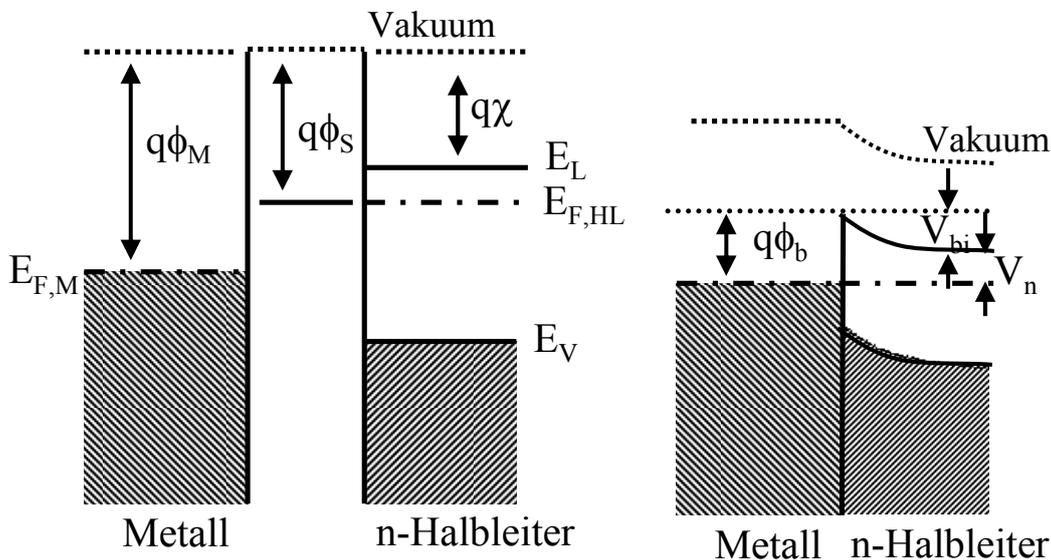


Abbildung 2.8: Ausbildung einer Potentialbarriere zwischen Metall und Halbleiter: Vor der Kontaktierung isoliert und ungeladen (links) und nach der Kontaktierung (rechts) als idealer Kontakt (nachgezeichnet aus [27]).

Die Höhe der Potentialbarriere ergibt sich somit zu.

$$q\phi_b = q\phi_M - q\chi_S \quad (n - Typ) \quad (2.20)$$

bzw. (bei p-Typ Halbleiter).

$$q\phi_b = E_g - (q\phi_M - q\chi_S) \quad (p - Typ) \quad (2.21)$$

Hierbei ist $q\phi_M$ die Austrittsarbeit des Metalls, $q\chi_S$ die Elektronenaffinität des Halbleiters und E_g die Energie der Bandlücke.

Wie bereits anfangs erwähnt wäre ein ohmscher Kontakt zwischen Metall und Halbleiter der Idealfall. In Bezug auf Gleichung (2.20) könnte dies bei einer negativen Potentialbarriere erfüllt werden, dieser Fall wird auch als Anhäufungskontakt bezeichnet, ist aber bisher nicht beobachtet worden. Ist $q\phi_b = 0$ wird dies als neutraler Kontakt bezeichnet und für den (allgemeinen) Fall wird die Potentialbarriere $q\phi_b > 0$, wodurch ein Verarmungskontakt entsteht [28]. Die Vorhersagen nach Gleichung (2.20) bzw. Gleichung (2.21) weichen sehr stark von der Realität ab. Aus diesem Grunde wurden weitere mögliche Einflussfaktoren bei der Ausbildung des Metall-Halbleitkontaktes in Betracht gezogen. Nach der Theorie von Bardeen [29] sind die Oberflächenzustände gesondert zu berücksichtigen (diskrete und kontinuierliche Energiezustände innerhalb der Bandlücke).

Stromflussmechanismen und Kontaktwiderstand

Der Stromfluss eines Metall-Halbleiterkontaktes ist durch die Majoritätsladungsträger definiert. Im Wesentlichen kann der Stromflussmechanismus in Abhängigkeit der Dotierkonzentration beschrieben werden [30]. Liegt eine relativ geringe Dotierung des Halbleiters vor ($N_D \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) besitzen die Ladungsträger eine ausreichend hohe Energie um die Potentialbarriere zu überwinden, dies wird als thermische Emission (TE) bezeichnet. Ab einer Dotierung von etwa $N_D \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist die Breite der Raumladungszone so gering, dass die Ladungsträger durch „tunneln“ können, und nicht mehr die Barrierehöhe überwinden müssen, dieser Prozess wird als Feldemission (FE) bezeichnet. Liegt die Dotierung dazwischen ergibt sich ein Verhalten, welches von TE und FE beeinflusst ist, und wird als thermische Feldemission (TFE) bezeichnet. Aus den genannten Zusammenhängen kann der spezifische Kontaktwiderstand ρ_C berechnet werden, welcher allgemein nach folgender Gleichung zu berechnen ist.

$$\rho_C = \left(\frac{dV}{dj} \right)_{V=0} \quad (2.22)$$

Die jeweiligen Kontaktwiderstände $\rho_{C,TE}$, $\rho_{C,FE}$ und $\rho_{C,TFE}$ (unter Berücksichtigung der genannten Stromflussmechanismen) kann beispielsweise aus [26, 30] entnommen werden. In Abbildung 2.9 ist der spezifische Kontaktwiderstand für

unterschiedliche Barrierehöhen in Abhängigkeit der Dotierkonzentration dargestellt.

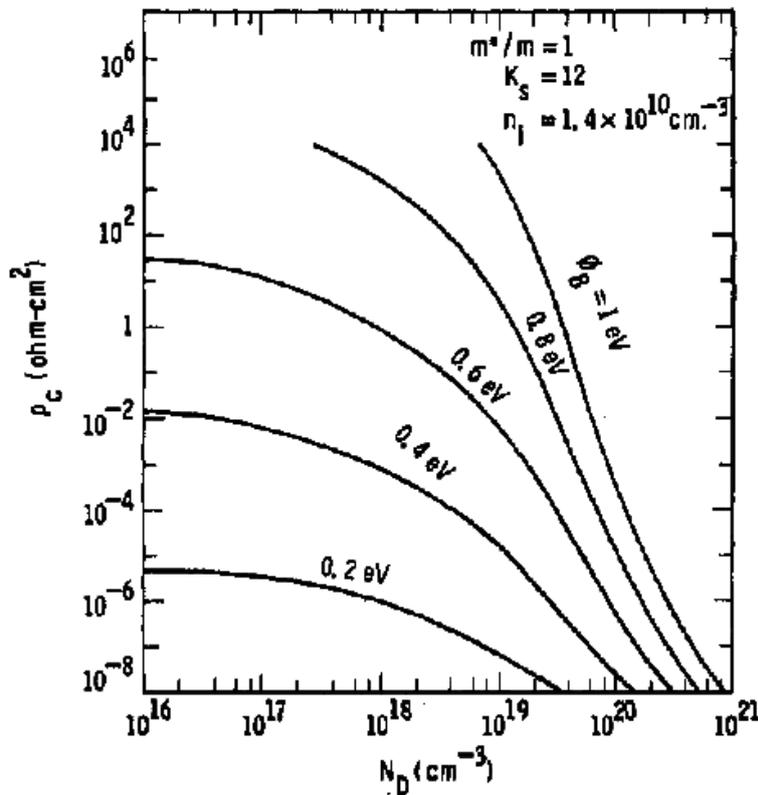


Abbildung 2.9: Spezifischer Kontaktwiderstand. ρ_C in Abhängigkeit der Dotierkonzentration N_D für unterschiedliche Barrierehöhen ϕ_b [28].

Im abgeflachten Bereich findet sich der Bereich der thermischen Emission (TE), im Übergangsbereich liegt thermische Feldemission vor und im stark abfallenden Bereich ist die Feldemission der vorherrschende Stromflussmechanismus.

2.3 Die Sputterdeposition

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen von Gasentladungen bzgl. der Kathodenzerstäubung mit einer Gleichspannungsquelle vorgestellt. Hierbei werden die wichtigsten Eigenschaften des Sputterverfahrens und die Morphologie der abgeschiedenen Schichten erläutert. Die Inhalte folgen im Wesentlichen bekannten Standardwerken [31-33] zur Kathodenzerstäubung.

2.3.1 Allgemeine Eigenschaften des Plasmas

Ein Vielteilchensystem aus frei beweglichen Elektronen, Ionen und Neutralen wird als Plasma bezeichnet. In diesem teilweise ionisierten Gas (auch als 4. Aggregatzustand bezeichnet) ist das Vorkommen an positiven und negativen Ladungsträgern nahezu gleich. Dies hat einerseits zur Folge, dass ein Plasma elekt-

risch leitend ist, aber dennoch gegenüber seiner Umgebung als neutral erscheint. Abhängig von der kinetischen Energie der Ionen und Elektronen, werden Plasmen häufig in Hoch- bzw. Niedertemperaturplasmen eingeteilt. Die prinzipiellen Vorgänge einer Gasentladung, bei Anlegen einer äußeren DC-Spannung an ein verdünntes Gas werden im Folgenden kurz skizziert. Ausführlichere Beschreibungen sind beispielsweise in Chapman [31] und Wolke [34] zu finden. In typischen Druckbereichen zwischen 0,1 und 100 Pa werden Spannungen bis zu einigen 100 V benötigt, um eine Glimmentladung zu initiieren. Die hierzu benötigte Zündspannung hängt vom Produkt aus Druck und Abstand der Elektroden ab (Gesetz von Paschen) [35]. In Abbildung 2.10 sind die verschiedenen Bereiche einer Glimmentladung schematisch dargestellt.

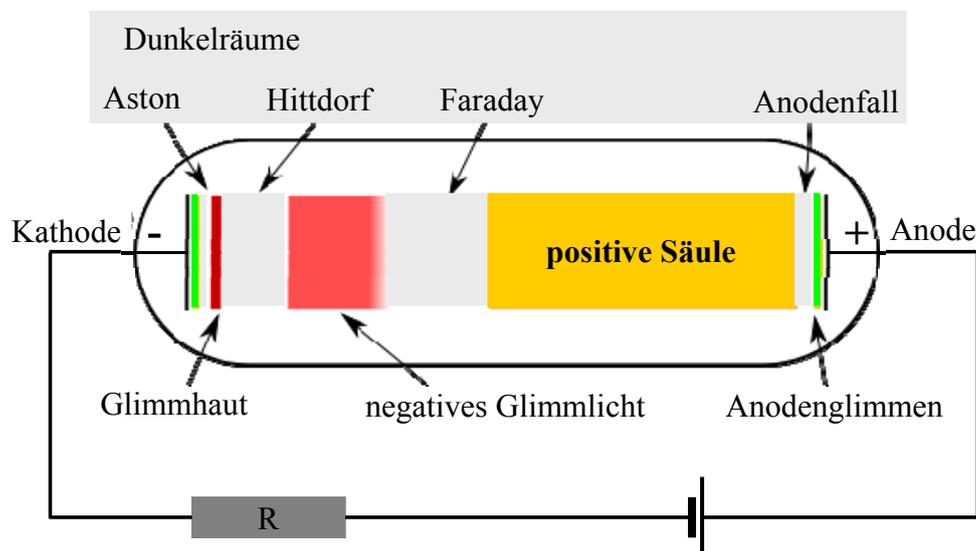


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Leuchterscheinungen und Dunkelräume einer Gasentladung (nachgezeichnet aus [36]).

Die Glimmentladung setzt voraus, dass bereits vorhandene Ionen im Gas vorhanden sind (beispielsweise durch kosmische Strahlung). Die zur Kathode hin beschleunigten Ionen setzen beim Aufprall (dem Kathodenfall) Sekundärelektronen frei, welche zunächst eine sehr geringe Energie besitzen, aber im Abstand einer freien Weglänge zur Anode hin stark beschleunigt werden. Auf ihrem Weg können sie weitere Atome ionisieren; durch teilweise anschließende Relaxation wird Strahlung emittiert. Hieraus resultiert das intensive negative Glimmlicht. Zwischen Kathode und positiver Säule befinden sich Dunkelräume unterschiedlicher Intensität (Aston-, Hittdorf- und Faraday-Dunkelraum), welche durch

Glimmhaut und negativem Glimmlicht getrennt sind. Im größten Teil des Rohres, der positiven Säule, herrscht ein geringes, aber konstantes Feld [35], welches ein diffuses Leuchten bewirkt. Bei einer Reduzierung des Druckes kann ein Zerfallen der Säule in leuchtende Scheibchen beobachtet werden. Der Abstand der einzelnen Scheibchen verdeutlicht die freie Weglänge.

An die positive Säule schließt sich der Anodenfall an. Entsteht durch das Einbringen eines nichtleitenden Substrats ein Störfeld, so schirmt sich das Plasma gegenüber dieser Störung selbst ab, indem es um die Ionen so genannte Elektronenwolken ausbildet. Grund hierfür ist die Coulombkraft. Der Abstand, indem diese auf einen Wert $1/e$ abgefallen ist, wird als Debye-Länge λ_D bezeichnet:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{n_e e^2}} \quad (2.23)$$

Hierbei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, k_B die Boltzmann-Konstante, T_e die Elektronentemperatur und n_e die Elektronendichte.

Diese allgemeine Beziehung kann für Plasmen mit stark unterschiedlichen Energien der Ladungsträger numerisch bestimmt werden zu [32]:

$$\lambda_D = 6,91 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad [cm] \quad (2.24)$$

Zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung muss permanent Energie zugeführt werden. Nach Franz [32] berechnet sich die ins Gas eingekoppelte Energie, also die geleistete Arbeit W , zu:

$$W = \frac{(e \cdot E \cdot t)^2}{2 \cdot m} \quad (2.25)$$

Hierbei wird ausgehend von $W = F \cdot x$ und $W = e \cdot E \cdot x$, mit $x = 0,5 \cdot (a \cdot t)^2$ und der Beschleunigung $a = e \cdot E / m$ die geleistete Arbeit W ermittelt.

Die kinetische Energie wird fast ausschließlich auf die Elektronen übertragen. Dementsprechend ergeben sich sehr große Unterschiede für die Temperaturen zwischen den Atomen des Prozessgases und der Elektronen. In typischen Niederdruckplasmen liegt die Elektronentemperatur T_e zwischen 2-8 eV; dies bedeutet Temperaturen von bis zu über 90000 K (1 eV entspricht 11600 K). Dem-

gegenüber werden aufgrund der sehr unterschiedlichen Massen zwischen Elektronen und Ionen kaum Energien über elastische Stöße transferiert. Aus diesem Grunde bleiben die Ionen relativ kalt, d.h. die Temperatur ist kaum höher als die Temperatur der Neutralteilchen. Weiterhin folgt, dass aufgrund der hohen mittleren Geschwindigkeit, die Stromdichte der Elektronen etwa um den Faktor 10^3 höher ist (als beispielsweise von Argonionen als Prozessgas) und auch die Geschwindigkeitsverteilung sehr breit ist. Mit steigendem Druck nimmt die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß zu (quadratisch zur Druckerhöhung) und bewirkt, dass das Plasma heißer wird. Hieraus ergibt sich der wesentliche Unterschied zwischen Hoch- und Niederdruckplasmen.

2.3.2 Wechselwirkungen des Sputter-Plasmas

Werden Ionen im Kathodenfall zum Target hin bewegt, können unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Kathodenoberfläche stattfinden. Eine Übersicht gibt Abbildung 2.11. Folgende Phänomene (vgl. Abbildung 2.11) können hierbei auftreten [31]:

Durch das Auftreffen der Ionen kann eine Reihe von Stößen im Target ausgelöst werden. Als Resultat werden einzelne Atome aus dem Target herausgelöst. Dieser Prozess wird als Sputtern bezeichnet.

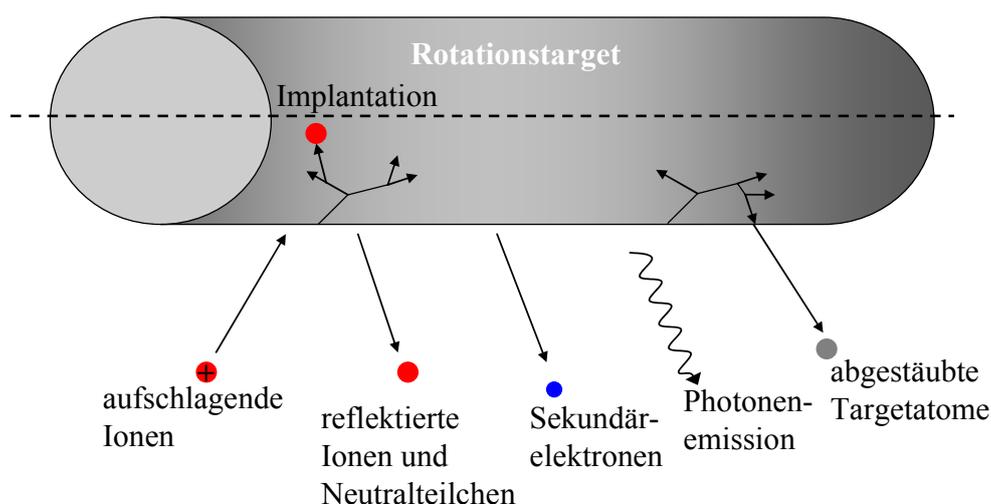


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Wechselwirkung der Ionen mit der Oberfläche.

Beim Auftreffen der Ionen auf das Target werden Sekundärelektronen freigesetzt, welche zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung notwendig sind.

Implantation des Ions ins Target. Dieser Effekt wird für unterschiedliche Bereiche direkt genutzt, wie beispielsweise bei der Bearbeitung von Stählen.

Reflektion der Ionen; hierbei kann zusätzlich eine Neutralisation stattfinden.

Der Ionenaufprall kann zudem zu einer Reihe weiterer Änderungen führen, wie beispielsweise der Formation von Leerstellen, interstitiellen Atomen bis hin zur Änderung der Stöchiometrie. Zusammengefasst werden diese Phänomene als Strahlenschäden bezeichnet.

Neben dem gewünschten Effekt des Herauslösens einzelner Atome aus dem Target, ist die Erzeugung von Sekundärelektronen zum Aufrechterhalten der Glimmentladung sehr wichtig. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Eigenschaften eines Sputter-Plasmas ist die Sputterausbeute S . Für Energien bis zu etwa 1 keV ist folgender Zusammenhang für die Sputterausbeute zu verwenden:

$$S = \frac{3 \cdot \alpha}{4 \cdot \pi^2} \frac{4 \cdot m_i \cdot m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad (2.26)$$

Hierbei bezeichnen m_i und m_t die Massen der Ionen und Atome des Targetmaterials, E die Energie der Ionen, U_0 die Oberflächenbindungsenergie des Targets und α eine streng monoton steigende Funktion, welche Werte zwischen 0,17 und 1,4 annimmt. Die dimensionslose Funktion hängt im Wesentlichen von den Massenverhältnissen und dem Einfallswinkel der Ionen ab [37].

Eine weitere allgemeine Größe, welche beispielsweise Rückschlüsse auf den Ionenenergieeintrag eines Substrates liefern kann, ist die Abhängigkeit der mitt-

leren freien Weglänge λ_{MFP}^4 eines Moleküls in Abhängigkeit des Prozessdruckes. Die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit des elastischen Streuquerschnitts ergibt sich somit zu [38]:

$$\lambda_{MFP} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma_{Streu}} \quad (2.27)$$

Aus dem Zusammenhang $\sigma_{Streu} = \pi \cdot r_{min}^2$ (r_{min} bezeichnet hierbei den Atomradius bzw. den Van-der-Waals-Radius) und der allgemeinen Gastheorie $p = n \cdot k_B \cdot T$, ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (2.27) die mittlere freie Weglänge zu:

$$\lambda_{MFP} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \pi \cdot r_{min}^2} \quad (2.28)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass sich die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional zum Druck beim Sputterprozess verhält. Die schwache Temperaturabhängigkeit des elastischen Streuquerschnittes wird hierbei vernachlässigt.

2.3.3 Teilchenbombardement des Substrats

Beim Sputterprozess ist das Substrat nach Chapman [31] einem Teilchenbombardement ausgesetzt, welches sich wie folgt einteilen lässt.

Elektronen

Elektronen sind die Hauptquelle des Bombardements auf ein Substrat und können beispielsweise bei leitenden Substraten Stromdichten von etwa $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ erreichen. Hierbei besitzen die so genannten Primärelektronen (entspricht den Sekundärelektronen der Kathode) die höchsten Energien. Nur wenige Elektronen dieser Art erreichen die Anode. Demgegenüber besitzen Sekundärelektronen, welche beispielsweise durch Ionisationsprozesse auf dem

⁴ MFP = Mean Free Path, englisch für mittlere freie Weglänge.

Weg zur Anode hin stattgefunden haben, sehr geringe Energien. Daneben gibt es die große Anzahl an thermalisierten Elektronen, welche aber aufgrund ihrer sehr geringen Energie, keinen wesentlichen Einfluss auf das Substrat ausüben. Der Haupteinflussfaktor beim Bombardement mit Elektronen ist demnach bei den Primärelektronen zu finden, welche mit einer sehr hohen Energie das Substrat erreichen und fast ausschließlich zur dessen Aufheizung beitragen.

Gesputterte neutrale Atome

Die aus dem Target gesputterten neutralen Atome können ihre Energie an die Schicht abgeben. Hierdurch kann ein Einfluss auf das Schichtwachstum ausgeübt werden. Die breite Energie- und Winkelverteilung der neutralen Atome führt zu einer differentiellen Betrachtung der Sputterrate (vgl. hierzu [34]).

Reflektierte Neutralteilchen

Ein Teil der am Substrat ankommenden Teilchen besteht aus neutralen Atomen des Sputtergases. Hierbei handelt es sich vornehmlich durch einen Augerprozess neutralisierte Ionen, welche am Target nach den Regeln des klassischen binären Stoßes reflektiert werden. Aus diesem Grunde können neutrale Atome mit Energien bis zu einigen hundert Elektronenvolt die Anode erreichen. Die Anzahl der ankommenden neutralen Atome ist von den wesentlichen Eigenschaften des Prozesses (Kathodenspannung, Massenverhältnisse der Target- und Sputtergasatome) abhängig.

Positive Ionen

Zusätzlich zu den neutralen Gasatomen, wird das Substrat mit positiven Ionen bombardiert. Auf dem Weg zur Anode hin, werden diese aufgrund des Plasmapotentials beschleunigt. Außerdem erreichen das Substrat noch ionisierte Targetionen. Energetische Betrachtungen – aufgrund ionisierter Teilchen (welche das Substrat erreichen) – sind in Abschnitt 4.2.4 in dieser Arbeit für das Sputtern von Titan mit dem Prozessgas Argon zu finden.

Neben den bereits erwähnten positiven Ionen, gibt es noch weitere Ionen, wie Ar^{++} und Ar_2^+ , welche aber in sehr geringer Anzahl vorkommen.

Negative Ionen

Sie besitzen sehr hohe kinetische Energien und können somit das Substrat erreichen. Der Nachweis negativer Ionen wurde von Koenig [39] erbracht, sind aber für die in dieser Arbeit verwendeten Plasmen von untergeordneter Bedeutung.

Photonen

Die Emission von Photonen im Sputter-Plasma ist eine sehr wichtige Wechselwirkung in dieser Arbeit (Kapitel 4). Di Maria [40] führte beispielsweise die Schädigung einer SiO₂-Schicht auf weiche Röntgenstrahlung zurück, welches konsistent zu einer früheren Publikation von Hickmott [41] war, in welcher die Schädigung bei gesputterten SiO₂-Filmen beobachtet wurde. In einer Arbeit von Gdula [42] wird bei vorhandener kurzweiliger Strahlung angenommen, dass diese dafür verantwortlich ist SiO₂-Bindungen aufzubrechen und freie Elektronen-Lochpaare zu bilden. Auch nach Relaxation bleiben ortsfeste Ladungen im Volumen oder an der Grenzfläche zu Silicium zurück. Hierdurch entstehen Rekombinationszentren, welche sich in der Reduzierung der Volumenlebensdauer oder der Erhöhung der Grenzflächen-Störstellendichte zeigen. Ähnliches wurde auch von Misra [43] und Vossen[44] beobachtet.

Nach Vossen [45] tritt beim Sputterprozess verschiedenartige kurzweilige Strahlung auf. Eine Strahlungsquelle sind Targetatome, welche das Target im ionisierten Zustand verlassen und bei einer anschließend stattfindenden Relaxation Photonen emittieren können. Die Bandbreite dieser Strahlung ist demnach sehr groß und kann neben sichtbarer und ultravioletter Strahlung unter Umständen auch weiche Röntgenstrahlung erzeugen. Entstehungsort ist hierbei vornehmlich das Target selbst; hier werden durch das Ionenbombardement Photonen erzeugt (nach Relaxation angeregter Targetatome), welche das Substrat bzw. die Substratoberfläche und deren Passivierungsschichten – wie beschrieben – schädigen können. Zusätzlich vorstellbar, bisher aber nicht für Sputterprozesse belegt ist eine – durch Mehrfachionisation – entstehende weiche Röntgenstrahlung.

Insgesamt betrachtet wurde die Schädigung bisher über indirekte Methoden an Teststrukturen der Emission kurzweiliger Strahlung zugeordnet, konnte aber im Falle des Magnetron-Sputterverfahrens nicht experimentell gezeigt werden. Dies stellte einen wesentlichen Bereich dieser Arbeit dar und wurde aufgrund weiter-

entwickelter und auf den Prozess optimierter Messmethoden in Kapitel 4 durchgeführt.

2.3.4 Morphologie dünner Schichten

Das Ausbilden einer dünnen Schicht oder eines Films wird kurz skizziert. Ausführliche Beschreibungen finden sich beispielsweise in [31, 46]. Nach dem Auftreffen einzelner Atome oder Moleküle auf die Oberfläche des Substrats, beginnen sie zu energetisch günstigen Plätzen zu wandern. Hierbei kann das Oberflächenpotential anschaulich wie ein „Eierkarton“ betrachtet werden. In Abbildung 2.12 sind die unterschiedlichen Phasen der Schichtbildung dargestellt.

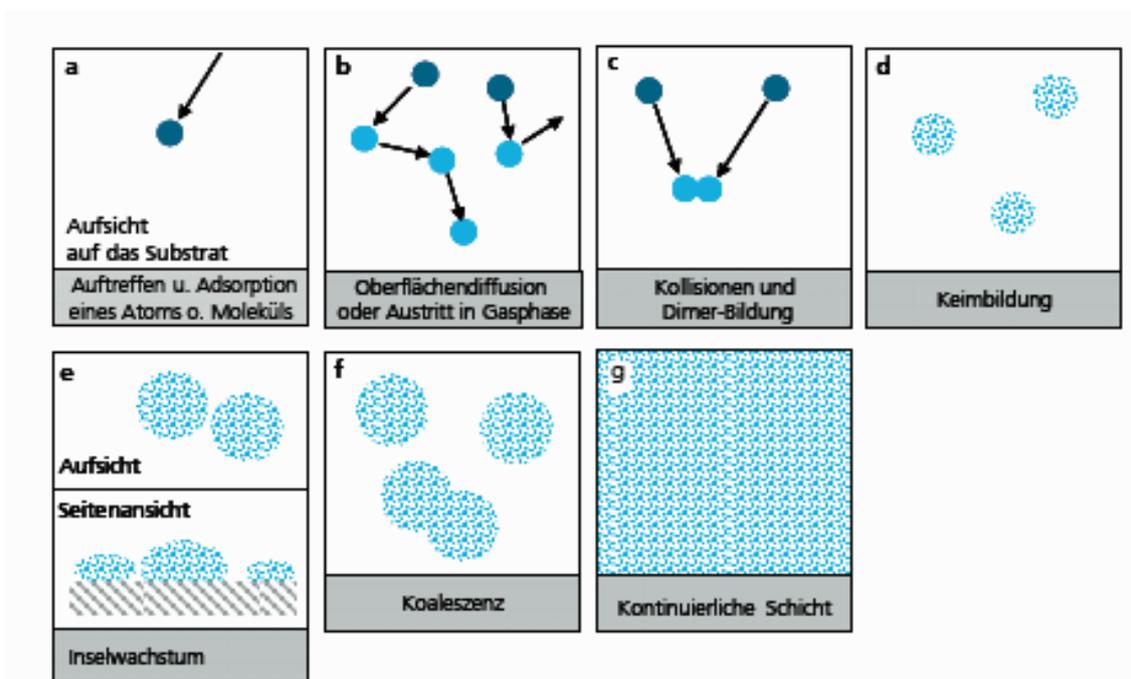


Abbildung 2.12: Phasen während der Schichtabscheidung aus der Gasphase [47].

Nach dem Auftreffen auf das Substrat versuchen die Adatome die so genannte transiente Mobilität durch einzelne Sprünge abzugeben (a). Im Folgenden wandern die Teilchen auf der Oberfläche zu energetisch günstigeren Positionen oder treten wieder in die Gasphase über (b). In dieser Phase dominiert die Oberflächendiffusion. Einzelne Adatome oder Moleküle können so bereits zu Dimeren oder Keimen zusammenwachsen (c). Im weiteren Verlauf (d) bilden die anfangs noch als kleine Konglomerate auftretende Keime größere Inseln von einigen hundert Atomlagen (e), wobei aufgrund der energetischen Bedingungen ein

Wachstum wie in Abbildung 2.12 (e) (Seitenansicht) begünstigt wird. In der Koaleszenzphase (f) sind die Inseln bereits soweit gewachsen, dass eine kontinuierliche Schicht (g) entstehen kann. Die Struktur der abgeschiedenen Filme unterscheidet sich somit wesentlich von der eines Festkörpers. Ausgehend vom Drei-Zonen-Modell von Movchan und Demchishin [48] entwickelte Thornton das Strukturzonenmodell [49] (SZM) zur exakteren Beschreibung der Schichteigenschaften (vgl. Abbildung 2.13).

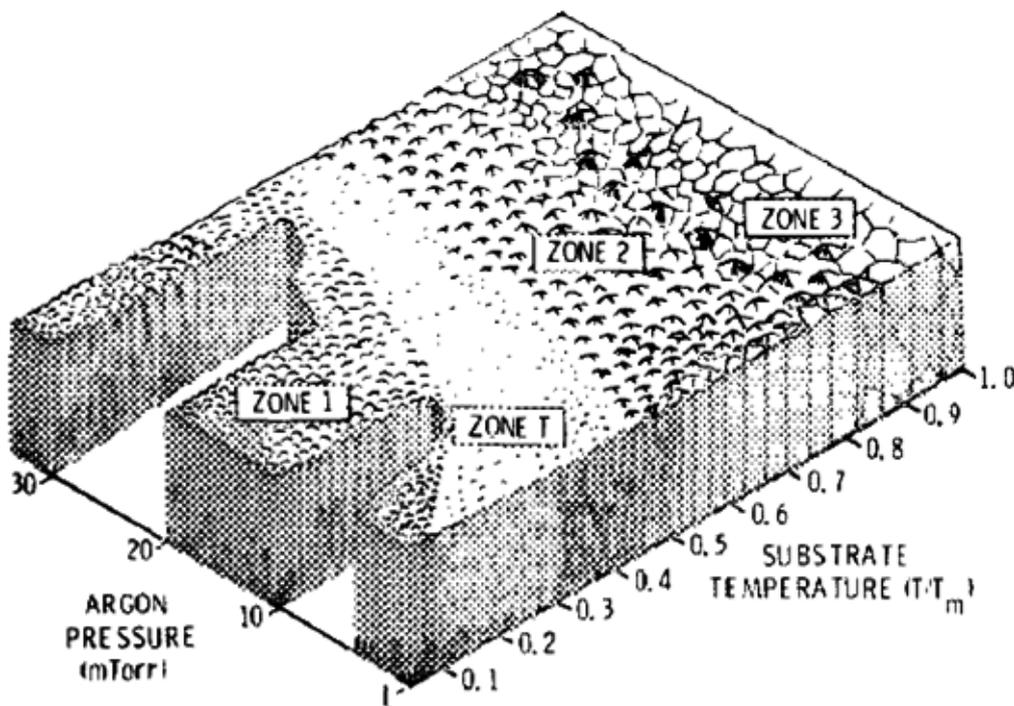


Abbildung 2.13: Strukturzonenmodell von Thornton [50].

Die wichtigsten Kriterien zur Beurteilung des spezifischen Schichtwachstums sind der Prozessdruck p und das Verhältnis der Substrattemperatur zur Schmelztemperatur des gesputterten Metalls (T/T_m). Wesentliche Unterschiede zeigen sich beispielsweise in der stängelartigen Struktur in der Zone 1 im Gegensatz zur kristallinen Struktur mit einer sehr hohen Dichte der Zone 3. Eine Besonderheit stellt die Zone T (zwischen Zone 1 und Zone 2) dar, da hier bereits eine sehr hohe Dichte beobachtbar ist.

2.3.5 DC-Magnetron-Sputteranlage

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Prototypanlage zum flexiblen Beschichten metallischer Schichten verwendet. Die ATON 500 Ev + Sp der Firma Ap-

plied Materials wurde am Anfang der Untersuchung vollständig aufgebaut und in Betrieb genommen. In Abbildung 2.14 ist eine skizzierte Darstellung der Anlage und die Einteilung der wichtigsten Bereiche zu sehen.

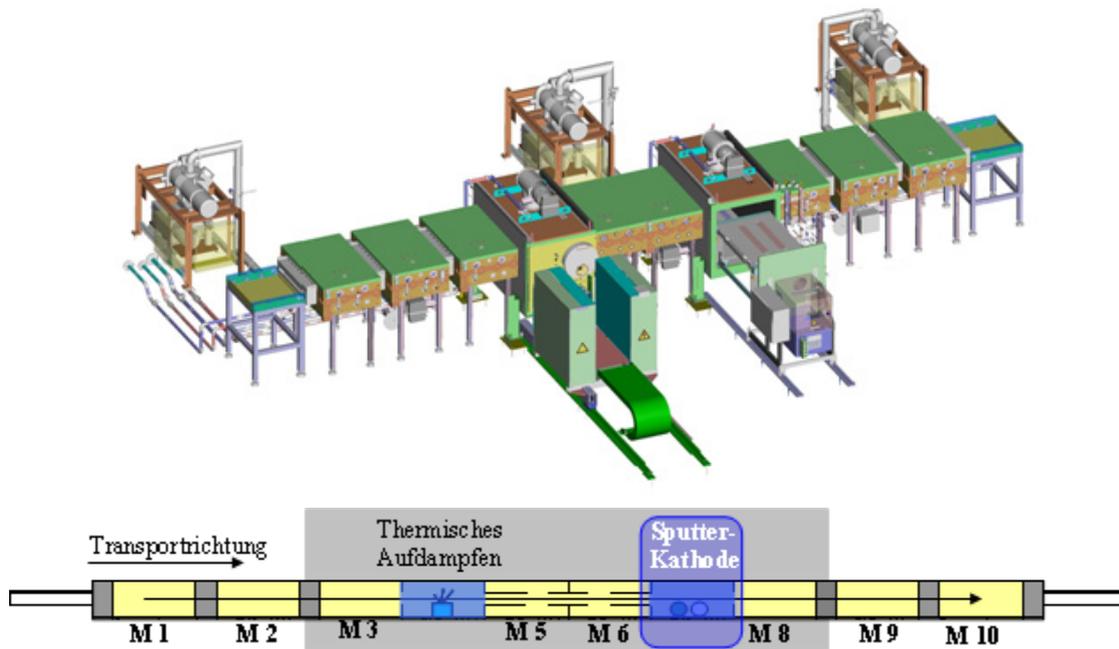


Abbildung 2.14: Dreidimensionale Darstellung der Prototypanlage ATON 500 Ev + Sp (oben) und Übersicht der Einteilung in einzelne Bereiche (unten) Der grau unterlegte Bereich stellt hierbei den Prozessbereich dar, dieser wird konstant evakuiert. In der Prozesskammer befinden sich zwei Rotationstargets zum Abscheiden metallischer Schichten.

Die Anlage besteht insgesamt aus zehn Einzelmodulen, wovon der Großteil als Transferkammer genutzt wird. Im Bereich zwischen Modul 3 und 8 befindet sich der Prozessbereich (in Abbildung 2.14 grau unterlegt). Neben der Prozesskammer mit zwei Rotationstargets zum Sputtern metallischer Schichten, gibt es die Möglichkeit zum Thermischen Aufdampfen (vorzugsweise Aluminium) in einer weiteren Prozesskammer. M 1, M 2 bzw. M 9, M 10 sind Transferkammern zum Ein- und Ausschleusen der Substrate. Der Prozessbereich ist ständig evakuiert, somit kann ein kontinuierlicher Durchlaufprozess realisiert werden. Als Carrier der zu beschichtenden Solarzellen dienen so genannte Trays (Tablets mit taschenförmigen Öffnungen zur Beschichtung von der Unterseite), welche insgesamt mit neun Wafern belegt werden können. Hierbei können für den Traytransport Geschwindigkeiten zwischen 0,2 und 3,0 m/min eingestellt werden. Der maximale Durchsatz der Anlage beträgt für Zellen der Größen

125*125 mm² bzw. 156*156 mm² (jeweils 9 Wafer pro Tray) 540 Wafer/h, wenn davon ausgegangen wird, dass unter optimalen Bedingungen die Verweildauer in der Prozesskammer etwa 60 s beträgt. Die effektive Beschichtungsbreite beim Sputterprozess beträgt etwa 50 cm, bei einer Targetlänge von ca. 1m. Die Spannungsversorgung der Kathoden ist eine Gleichspannungsquelle, welche im Bereich von etwa 400 V betrieben wird. Es sind Kathodenleistungen bis zu 20 kW einstellbar. Als Prozessgas wird Argon verwendet; über den einstellbaren Volumenstrom wird auch der Prozessdruck beim Abscheiden geregelt. In Abbildung 2.15 ist ein Rotationstarget (Titan) im laufenden Betrieb zu sehen.

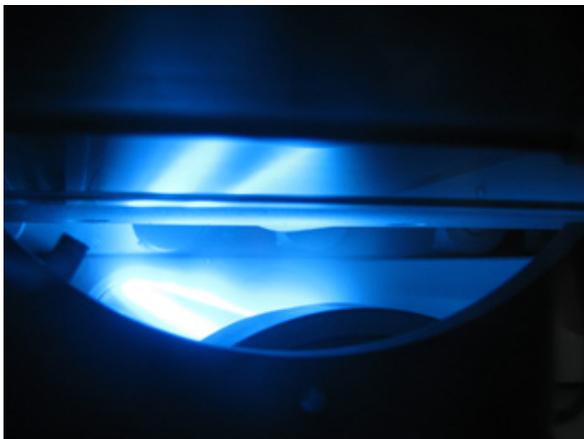


Abbildung 2.15: Aufnahme eines Titanrotationstargets im laufenden Betrieb. Deutlich zu sehen sind hierbei die Einflussbereiche des Magneten.

Hierbei kann das bei Argon verwendete typische blaue Leuchten des Plasmas im Kathodenbereich (Target) beobachtet werden. Die Prozesskammer besitzt Anschlussmöglichkeiten für zwei Rotationstargets, welche im Wechsel (nicht gleichzeitig) betrieben werden können. Als weitere Targetmaterialien sind Ag, Al, NiCr und NiV vorhanden. Die Möglichkeit zwei verschiedene Metalle nacheinander abzuschneiden, ohne das Vakuum zu verlassen ist z.B. von großem Vorteil bei schnell oxidierenden Metallen, wie Titan.

3 Charakterisierung dünner, gesputterter Schichten

3.1 Ausgangssituation

Die Metallabscheidung mittels Kathodenzerstäubung reduziert sich, unter Berücksichtigung einer gewissen Rentabilität des Prozesses, auf die Ausbildung sehr dünner Metallschichten, welche beispielsweise für die Vorderseitenmetallisierung als Saatschichten (als Grundlage für eine spätere galvanische Verstärkung) im Bereich zwischen 10 – 200 nm liegen. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Charakterisierung der erzeugten Metallschichten. Einerseits sollte eine möglichst exakte Methode angewandt werden, um die wichtigsten Eigenschaften des Abscheidungsprozesses (Struktur, Schichtdicke und Homogenität der Abscheidung in der Prozesskammer) zu extrahieren, andererseits werden für eine spätere industrielle Nutzung schnelle, zerstörungsfreie und kostengünstige Methoden notwendig werden. Im Folgenden werden die einzelnen Metallschichten hinsichtlich ihrer Struktur, Schichtdicke und Homogenität des dynamischen Abscheideprozesses untersucht. Die vornehmliche Verwendung gesputterter Schichten findet sich in der Ausbildung einer Saatschicht, welche anschließend galvanisch verstärkt und in einem Temperaturschritt mit der Solarzelle elektrisch kontaktiert werden muss. Dies beinhaltet eine mögliche Um- oder Neuordnung der Schicht beim anschließenden Tempersschritt. Aus diesem Grunde wird die Morphologie der abgeschiedenen Schicht nur vergleichend betrachtet; das strukturelle Aussehen der Schicht bildet somit kein notwendiges Kriterium einer qualitativ hochwertigen Saatschicht. Hinzu kommt, dass bei sehr dünnen Schichten die Struktur noch nicht vollständig ausgebildet ist und beispielsweise auch keine signifikante Änderung des Schichtwiderstandes beobachtbar ist [51]. Eine sehr wichtige Kenngröße hingegen ist die Homogenität des Prozesses, die Schichtdicke und die insgesamt beschichtete Fläche aufgrund der

Prozessführung, welche eine Beschichtung von der Unterseite des Substrates beinhaltet.

3.2 Grundlagen der Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die Grundlagen und Aufbauten der verwendeten Charakterisierungsmethoden näher vorgestellt.

3.2.1 Die Rasterelektronenmikroskopie

Die wohl am Häufigsten verwendete Methode zur detaillierten Untersuchung kleinster Strukturen ist die Rasterelektronenmikroskopie. Das Prinzip beruht auf der Detektion freiwerdender Sekundärelektronen beim Auftreffen einer Primärstrahlung auf ein Objekt. Die ersten Elektronenmikroskope von Ruska [52] und Knoll [53] konnten durch die Ausführungen von Ardenne [54] dahingehend erweitert werden, so dass über ein abgetastetes Muster (Raster) direkt ein hoch aufgelöstes Abbild der Struktur erzeugt werden kann. Ausführliche Erläuterungen zur Rasterelektronenmikroskopie finden sich unter Anderem bei [55]. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau (links) und die Wechselwirkung der Probe beim Auftreffen der Primärelektronen (PE) dargestellt.

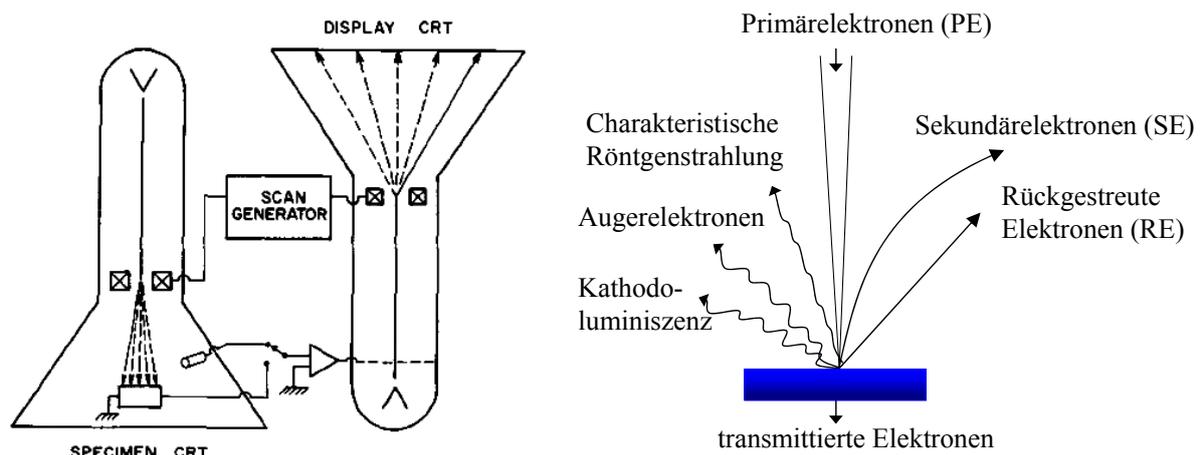


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [56] (links) und Wechselwirkungen aufgrund des auftreffenden Primärstrahls (rechts).

Das in den folgenden Untersuchungen verwendete Rasterelektronenmikroskop S-4700 FE SEM von Hitachi verfügt über eine kalte Feldemissionskathode als Elektronenquelle. Die Auflösung beträgt unter idealen Bedingungen bis zu

1,5 nm (bei 15 kV und 12 mm Arbeitsabstand). Zur topographischen Untersuchung von Strukturen werden die niederenergetischen Sekundärelektronen (SE) von einem Everhart-Thornley-Detektor [57] an die Kathode des Bildschirms geführt. Das Bild kann aufgrund der Synchronisation der Ablenkspulen der Primärstrahlungsquelle und des Elektronenstrahls des Bildschirms realisiert werden. In Abbildung 3.1 (rechts) sind die Wechselwirkungen beim Auftreffen von Primärelektronen schematisch dargestellt. Neben den bereits erwähnten SE zur Strukturanalyse kann beispielsweise über detektierte rückgestreute Elektronen (RE) auf die chemische Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Weiterhin können nach der Relaxation eines Probenatoms und der freiwerdenden Energie (Photon) beim Auffüllen der Leerstelle Augerelektronen aus den äußeren Schalen herausgelöst und detektiert werden. Aufgrund der geringen Energie werden nur oberflächennahe (<3 nm) Bereiche detektiert, geben aber in diesem Bereich Auskunft über die Zusammensetzung. Die durch die Wechselwirkung (zwischen PE und Probenatomen) entstehenden Photonen höherer Energie können die Probe auch direkt als Röntgenstrahlung verlassen und detektiert werden (Auswertung über energiedispersive Röntgenspektroskopie). Hierbei werden auch tiefere Bereiche der Probe erfasst. Zur Evaluation von Schichtdicken mit dem REM muss mechanisch eine Kante erzeugt werden (beispielsweise durch Kühlen der Probe in flüssigem Stickstoff und Brechen der Probe), welche anschließend am Bildschirm vermessen werden kann.

3.2.2 Die Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie [58] (AFM⁵) wird in der vorliegenden Untersuchung zur Bestimmung der Schichtdicke genutzt, kann aber gleichermaßen zur Evaluation der Rauigkeit und der Morphologie unterschiedlichster, leitender Materialien genutzt werden. Im kontaktierenden Modus wird die Messspitze des Cantilever, welcher an einem Piezoelement befestigt ist, sehr nahe an die Probe

⁵ Aus dem Englischen: Atomic Force Microscopy

gebracht und die Oberfläche Linie für Linie abgetastet. Hierdurch wird der Cantilever, abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit, unterschiedlich stark durchgebogen und verursacht eine Änderung der Ablenkung des Laserstrahls, welcher auf die spiegelnde Oberfläche des Hebelarms gerichtet ist (vgl. Abbildung 3.2). Der abgelenkte Strahl wird von einem positionssensitiven Detektor (mit Rückkopplungsmechanismus) erfasst und die Struktur ermittelt. Eine Variation der kontaktierenden Methode besteht darin, dass die eingeprägte Kraft zu jedem Zeitpunkt konstant gehalten wird, indem die vertikale Position des Cantilevers verändert wird.

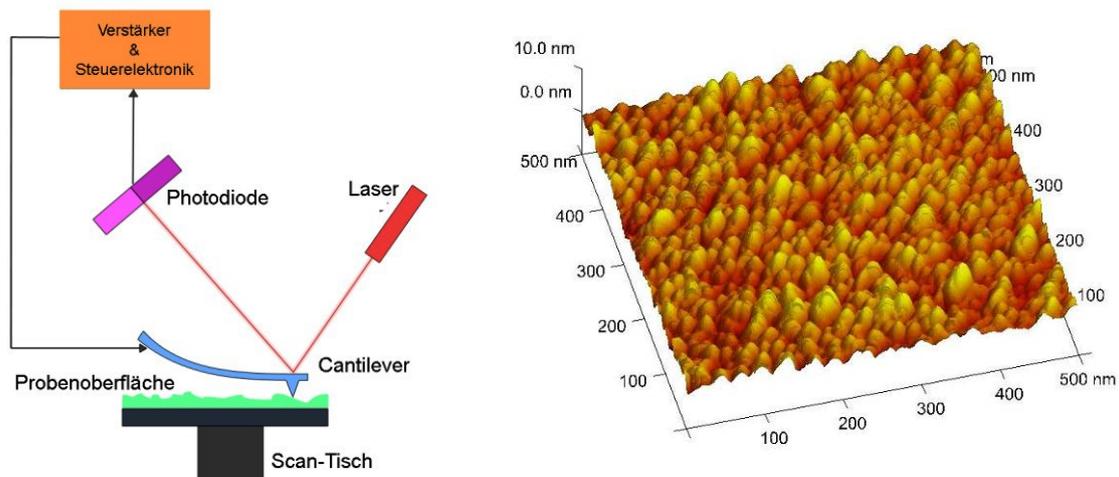


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [59] (links) und Oberfläche einer etwa 200 nm dicken gesputterten Titanschicht (rechts).

Im nichtkontaktierenden Modus wird über das Piezoelement der Cantilever in Schwingung nahe der Resonanzfrequenz versetzt und die Information über die Änderung der Amplitude aufgrund des Einflusses der Probenoberfläche gewonnen. Eine weitere Methode besteht in einer Kombination aus kontaktierendem und nichtkontaktierendem Modus, dem sogenannten Tapping-Modus. Hierbei befindet sich die in Schwingung versetzte Messspitze so nahe an der Probe, so dass in periodischen Abständen die Probe einmal berührt wird. In den folgenden Untersuchungen wurde die Dimension 3100 der Fa. Veeco (jetzt Fa. Bruker AXS) verwendet [60]. Die Auflösung kann – abhängig von den verwendeten Messspitzen – bis in den Subnanometerbereich hinein reichen. Als Modi stehen der Kontakt- und der Tapping-Modus zur Verfügung. Der Spitzenradius, der verwendeten Messspitzen betrug maximal 12,5 μm , welche aber durch die Verwendung des Kontakt-Modus vergrößert sein könnte.

3.2.3 Wirbelstrom- und Vier-Spitzenmethode

Die Messung des Schichtwiderstandes erfolgte über die kontaktierende Vier-Spitzen-Methode und der berührungslosen Wirbelstrommethode (induktiv). Prinzip der Vier-Spitzen-Methode ist das Einprägen eines konstanten Stromes an den außen liegenden Spitzen; die im Inneren durch das charakteristische Verhalten des untersuchten Materials abfallende Potentialdifferenz wird mit zwei weiteren Spitzen (mit äquidistanten Abständen) gemessen.

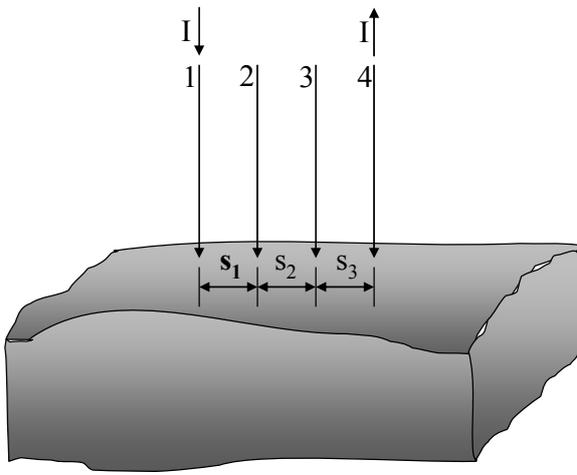


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Vier-Spitzen-Methode mit den Spitzen 1 und 4 (Einprägung des Stroms) und 2 und 3 zur Messung der Potentialdifferenz (nachgezeichnet aus [25]).

Die gemessene Spannung V (zwischen 2 und 3) ergibt sich somit zu.

$$V = \frac{\rho \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (3.1)$$

Hierbei ist ρ der spezifische Widerstand, I der Strom und s_i die Abstände zwischen den Messspitzen. Der spezifische Widerstand berechnet sich dann (unter Berücksichtigung geometrischer Korrekturfaktoren F_i) bei äquidistanten Abständen der Messspitzen ($s_1 = s_2 = s_3$) zu [25].

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot F_i \cdot \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

Unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren für dünne Schichten [25] ergibt sich schließlich der Schichtwiderstand zu.

$$R_{SH} = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet d die Schichtdicke des untersuchten Materials. Der Zusammenhang zwischen spezifischen Widerstand, Schichtdicke und Schichtwiderstand ist auch allgemein für die Bestimmung des Schichtwiderstandes mit der Wirbelstrommethode gültig. Anders als bei der Vier-Spitzen-Methode handelt es sich in diesem Fall um ein berührungsloses Verfahren. Hierbei befindet sich das Prüfobjekt zwischen den Enden eines Ferritkerns und der induzierte Wirbelstrom verändert das angelegte Wechselfeld ($\nu < 200$ MHz). Die hierdurch dissipierte Energie im Wafer dient zur Ermittlung des Schichtwiderstandes, welcher bei der induktiven Methode als Parallelschaltung aller Schichten (auch des Substrates) aufgefasst werden kann. Hieraus ergibt sich der Zusammenhang.

$$R_{SH} = \left(\sum_i \frac{1}{R_i} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

In dieser Arbeit verwendete Schichtwiderstandsmessungen mit der induktiven Methode reduzieren sich zwei Anteile für die Einzelschichtwiderstände (Metallschicht und Siliciumsubstrat).

3.2.4 Die Röntgenfluoreszenz

Das Prinzip der Röntgenfluoreszenz basiert auf der Detektion charakteristischer Strahlung (ausgelöst durch eine Primärstrahlung), welche aufgrund der Ionisation und dem anschließenden Auffüllen der entstandenen Lehrstelle freigesetzt wird. Beim entsprechenden strahlungslosen Prozess wird ein Augerelektron freigesetzt. In der vorliegenden Arbeit wird die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA oder XRF⁶) zur Evaluation von Schichtdicken unterschiedlicher Metalle

⁶ Aus dem Englischen: X-Ray Fluorescence

verwendet. Aufgrund der Komplexität und den facettenreichen Einsatzmöglichkeiten wird die Beschreibung direkt auf die Schichtdickenbestimmung mit unterschiedlichen Messgeräten angewandt; ausführliche Literatur zur Röntgenfluoreszenz findet sich beispielsweise bei [61]. Die Herleitungen zur Bestimmungen der Schichtdicke finden sich in [62] und [63]. Die Strahlung ($K\alpha$ -Linie) entsteht nach dem Wiederauffüllen eines herausgeschlagenen Atoms.

$$\Delta N_{K\alpha 1} = N_{\text{primär}} \cdot \tau_{K, \text{Atom}} \cdot p_{K\alpha 1} \cdot \omega_K \cdot \Delta \hat{n} \quad (3.5)$$

Hierbei ist τ_K der Wirkungsquerschnitt, $N_{\text{primär}}$ die Primärphotonen, $\Delta \hat{n}$ die Anzahl der Atome, $p_{K\alpha 1}$ die Wahrscheinlichkeit für einen KL_3 -Übergang und ω_K die Fluoreszenzausbeute.

Unter Berücksichtigung einer Konstante g_i , ($g_i = 1/S_i \cdot (S_i - 1) \cdot p_i \cdot \omega_i$), welche angibt wie viele Fluoreszenzatomemittiert werden nachdem ein Primärphoton absorbiert wurde (S_i ist hierbei das Absorptionskantensprungverhältnis), kann die gewünschte Information zur Schichtdicke x unter Berücksichtigung der linearen Abschwächung nach [62] folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$\Delta N_i = N_{\text{prim}} \cdot g_i \cdot C_i \cdot \bar{\tau} \cdot \frac{\rho}{\rho_i} \cdot \Delta x \quad (3.6)$$

Die Anzahl der absorbierten Photonen eines Elements i ist demnach $N_{\text{prim}} \cdot C_i \cdot \Delta \hat{n} \cdot \tau_i = N_{\text{prim}} C_{i, \text{Atom}} \cdot \Delta \hat{n} \cdot \tau_{i, \text{Atom}}$, $\bar{\tau} = \tau \cdot \rho$ und C_i der Massenanteil des jeweiligen Elements.

Dieses stark vereinfachte Vorstellung (mit der Annahme einer monochromatischen Röntgenquelle und einer geringen Anzahl von Atomen) nach Gleichung (3.6) wird schließlich durch weitere Einschränkungen und Annahmen von [62] zu einem Modell erweitert, welches beispielsweise über die Anzahl der detektierten Fluoreszenzatomemittiert auf die Schichtdicke schließen lässt. Letztendlich kann aus dem direkten Zusammenhang zwischen detektierter Fluoreszenzstrahlung und der Schichtdicke – aufgrund der Abschwächung in Abhängigkeit der Eindringtiefe – die Schichtdicke extrahiert werden. In einer Publikation von Priyokumar [64] wurde die Schichtdicke ($\Delta m_i = \rho \cdot \Delta x$) wie folgt berechnet.

$$I = I_0 \cdot G \cdot K_i \cdot \Delta m_i \quad (3.7)$$

Hierbei ist G ein Geometriefaktor und K_i eine Konstante über den Fluoreszenzwirkungsgrad in Abhängigkeit zum Absorptionskantensprungverhältnis (ähnlich zu g_i in Gleichung (3.6), allerdings mit der Berücksichtigung des Wirkungsgrades ε des Detektors).

$$K_i = \tau \left(1 - \frac{1}{S_{K,L}} \right) p_i \cdot \omega_i \cdot \varepsilon \quad (3.8)$$

Unter der Annahme das neben I_0 und G auch K_i (für ein Element) im Rahmen der Untersuchung konstant bleiben ($C_i = I_0 \cdot G \cdot K_i$), reduziert sich Gleichung (3.7) zu.

$$I = C_i \cdot \rho \cdot \Delta x \quad (3.9)$$

Dieser Ansatz kann direkt für die Untersuchungen mit dem Röntgenfluoreszenzgerät verwendet werden und zeigt anschaulich die Abhängigkeit der Schichtdicke zur bestimmten Intensität. Dennoch ist dies eine vereinfachte Betrachtungsweise. Zur Bestimmung von komplexen Schichtaufbauten werden über die Methode der Fundamentalparameter, welche alle bekannten Parameter (Fluoreszenzausbeute, Absorptionskoeffizienten usw.) beinhaltet, iterativ die Informationen zu den Schichtdicken gewonnen. Insgesamt betrachtet müssen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse noch weitere mögliche störende Faktoren, welche als Matrixeffekte zusammengefasst sind, berücksichtigt werden. Vornehmlich können diese beispielsweise in Form einer Sekundärfluoreszenz vorhanden sein [63].

Im Rahmen der Untersuchung wurde ein institutseigenes Röntgenfluoreszenzmessgerät X-Strata 960 der Fa. Oxford Instruments Measurement Systems benutzt, das die oben genannten Matrixeffekte berücksichtigt. Mit dem Gerät können Elemente zwischen Titan und Uran bestimmt werden [65]. Die Auflösung des Messgerätes wird mit ca. 1 keV angegeben. Die Erzeugung der Primärstrahlung wird über eine gekühlte Wolframanode mit maximalen Beschleunigungsspannungen von 50 keV erreicht. Die Messwerte und das Spektrum werden direkt am Bildschirm angezeigt und können als Bild gespeichert werden, ein Datenexport ist nicht möglich. Für alle untersuchten Messgeräte ist die Kalibrierung entscheidend für die Genauigkeit der bestimmten Schichten. Dies wird ty-

pischerweise in einem ersten Schritt durch eine so genannte Spektrumskalibrierung bewirkt (Proben, deren Elemente und Schichtdicken bekannt sind). Anschließend folgt eine Kalibrierung mit einem unendlich dicken Reinelementstandard, wobei zur Erhöhung der Messgenauigkeit so genannte lokale Standards (Proben gleicher Zusammensetzung und ähnlichen Schichtdicken wie das Messobjekt) verwendet werden können.

3.3 Struktur gesputterter Schichten

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop ausgewertet. Die metallisierten Proben wurden nach dem Abkühlen in flüssigem Stickstoff an einer Kante gebrochen. Die Abbildungen zeigen bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ abgeschiedene Ag-Schichten.

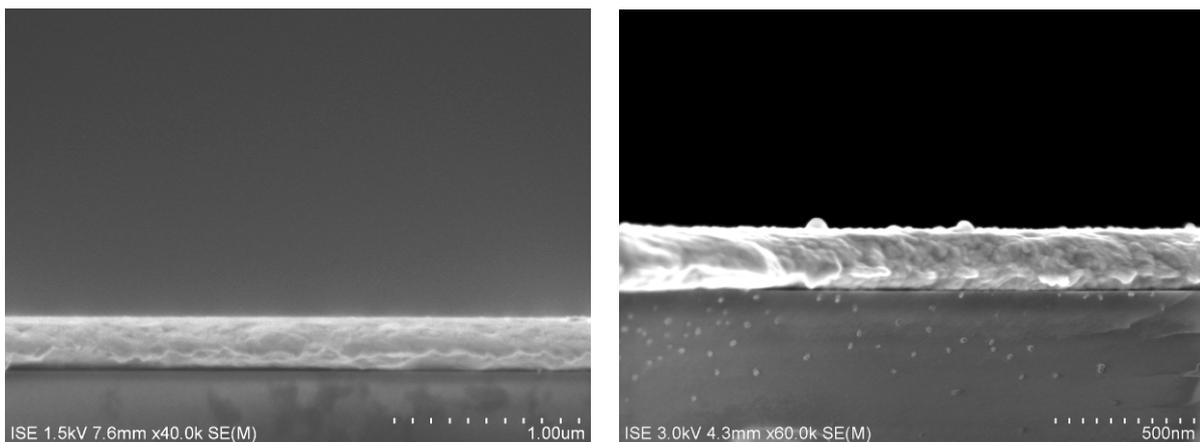


Abbildung 3.4: Querschnitt einer gesputterten Ag-Schicht bei $P_C = 2,5 \text{ kW}$ (links) und bei $P_C = 5,25 \text{ kW}$ (rechts).

Abbildung 3.4 zeigt die Querschnitte von Silberschichten auf einem Siliciumsubstrat, welche bei unterschiedlicher Kathodenleistung abgeschieden wurden. Beide Schichten zeigen eine recht poröse Struktur, unabhängig von der gewählten Prozessleistung und bestätigen die Annahme, dass die abgeschiedenen Schichten beim verwendeten Magnetron-Sputterverfahren nach dem Strukturzonenmodell in Zone 1 bzw. Zone T einzuordnen sind. Eine weitere Verdopplung der Kathodenleistung (bzgl. der erzeugten Schicht bei $P_C = 5,25 \text{ kW}$) konnte dies bestätigen. In Abbildung 3.5 ist der Querschnitt und die Oberfläche einer

etwa 400 nm dicken Silberschicht zu sehen, welche bei $P_C = 10,8 \text{ kW}$ abgeschieden wurde.

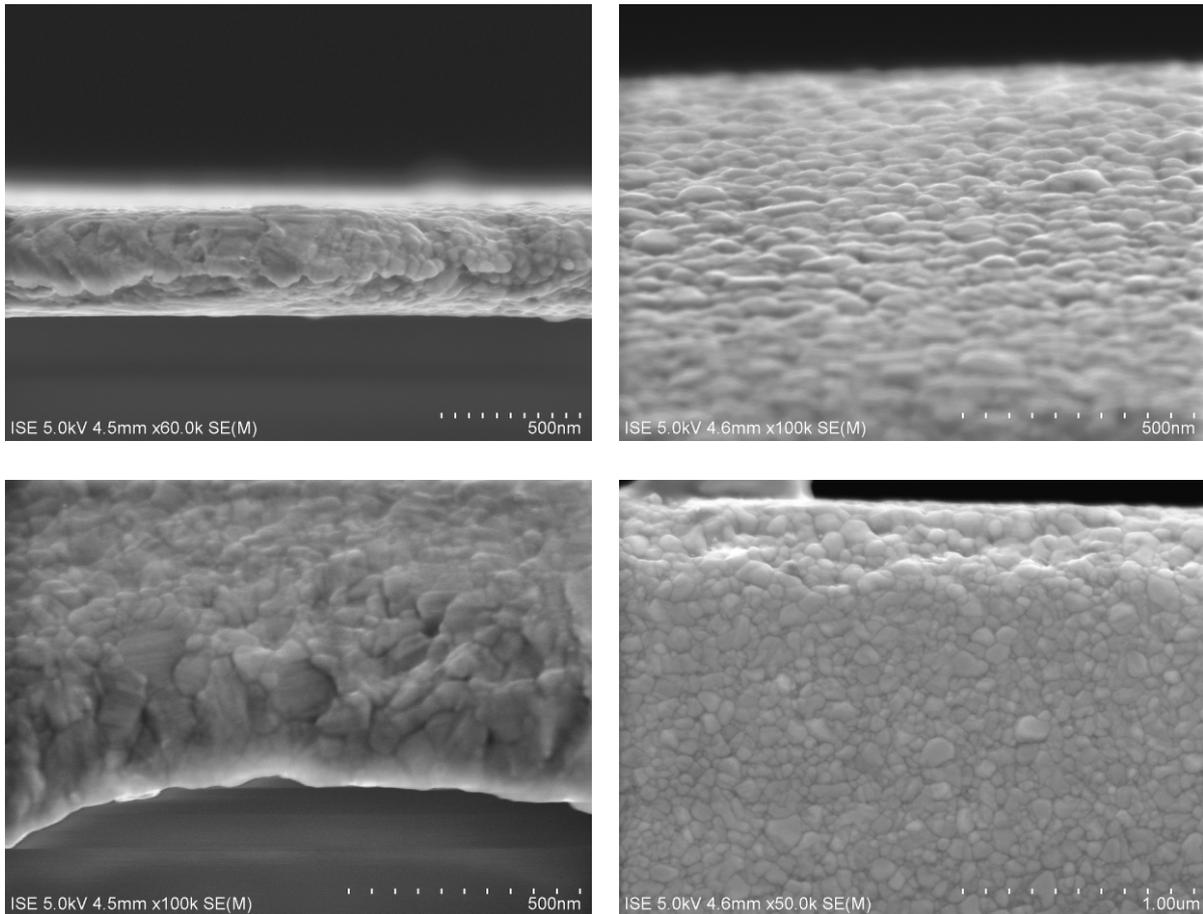


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen einer gesputterten Ag-Schicht auf einem Siliciumsubstrat bei $P_C = 10,8 \text{ kW}$ ($R_{Dyn} = 261,04 \text{ nm} \cdot \text{m}/\text{min}$) im Querschnitt (links oben) und der Oberfläche bei unterschiedlicher Verkippung mit zum Teil sichtbarer Kante.

Die poröse Struktur ist auch bei Verwendung der höheren Kathodenleistung gut zu erkennen und ein säulenartiges Aufwachsen der Schicht (vgl. Abbildung 3.5 links unten) zu vermuten. Die Oberfläche zeigt eine körnige Struktur, welche im Mittel kleiner 100 nm im Durchmesser sind. Beim Vergleich mit dem Strukturzonenmodell ergibt sich aus T/T_m bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ eine Einteilung in folgende Zonen:

Tabelle 3.1: Einteilung der erzeugten Silberschichten nach dem Strukturzonenmodell (SZM) von Thornton bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ und einer Schmelztemperatur $T_m = 961,78 \text{ °C}$ für Silber.

Nr.	Abbildung	T [°C]	T/T _m	Zone Nach SZM (Thornton)
1	Abbildung 3.4 (links)	60	0,06	Zone 1
2	Abbildung 3.4 (rechts)	104	0,11	Zone 1/Zone T
3	Abbildung 3.5	154	0,16	Zone 1/Zone T

Beim Vergleich der untersuchten Strukturen mit dem SZM von Thornton ist ersichtlich, dass alle abgeschiedenen Schichten sehr nahe am Übergangsbereich zwischen Zone 1 und Zone T einzuordnen sind; mit der verwendeten Prozesstechnologie und den hieraus resultierenden geringen Prozesstemperaturen werden die Schichten mehrheitlich der Zone T zuzuordnen sein.

3.4 Prozesshomogenität

Die Homogenität des Sputterprozesses wurde anhand des Schichtwiderstandes evaluiert. Hierzu wurden für alle Messungen sägeraue, multikristalline Siliciumwafer verwendet. Die Messung erfolgte mit der Vier-Spitzenmethode an jeweils 10*10 Messpunkten pro Wafer (insgesamt 900 Messpunkte für jeden Tray). Die Homogenität H kann anschließend wie folgt bestimmt werden:

$$H = \frac{R_{SH, \max} - R_{SH, \min}}{R_{SH, \max} + R_{SH, \min}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.10)$$

Hierbei ist R_{SH} der gemessene Schichtwiderstand. Mit Hinblick auf eine spätere Verwendung im Dauerbetrieb wurden jeweils fünf Trays (Dummies) vor und nach dem Messtray für jeden Messdurchgang mitprozessiert, um Randeffekte weitestgehend auszuschließen. Die Homogenität kann durch die lokale Änderung des Abstandes zwischen Magnetjoch und Targetmaterial beeinflusst werden (vgl. Abbildung 3.6).

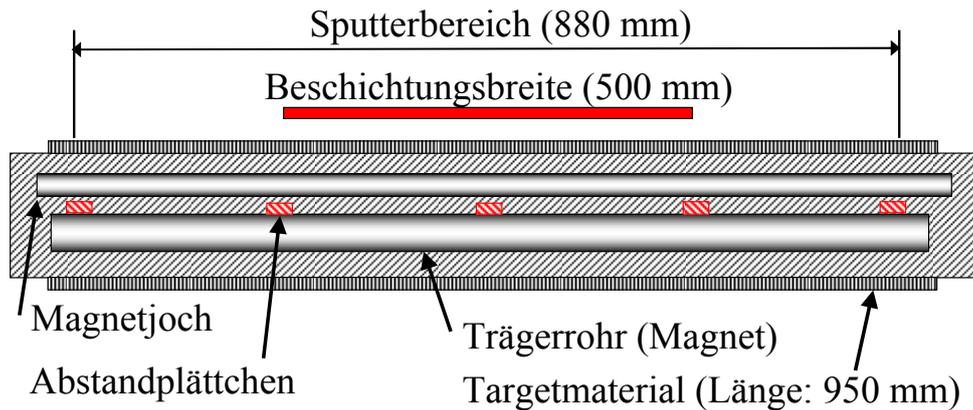


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Rotationstargets mit Magnetjoch und Abstandplättchen zur Einstellung der Homogenität.

Die optimierten Abstände des Magnetjoches vom Targetmaterial wurden durch Variation der eingefügten Abstandplättchen in einem iterativen Verfahren für jedes Targetmaterial bestimmt. Abschließend konnte für das Ti-, Ag- und NiCr-Rotationstarget der Schichtwiderstand über die gesamte Trayfläche berechnet werden. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft die Homogenität einer NiCr-Schicht über die gesamte Beschichtungsfläche dargestellt.

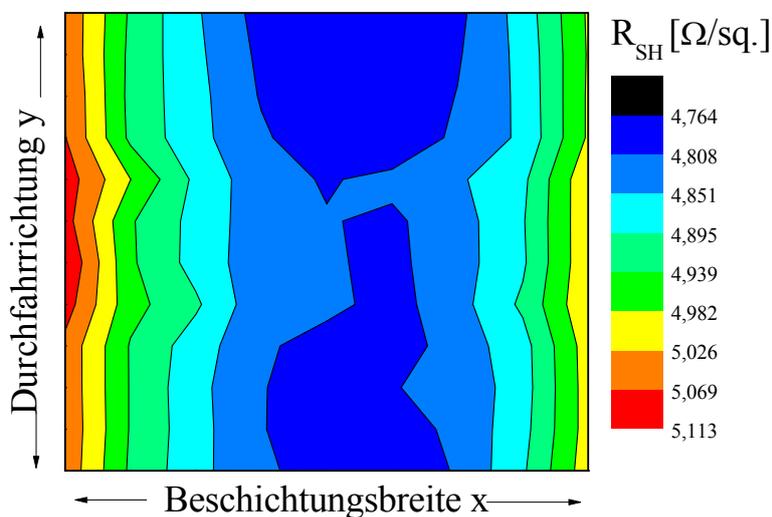


Abbildung 3.7: Mapping des Schichtwiderstandes R_{SH} einer gesputterten NiCr-Schicht an insgesamt 900 Messpunkten (unter Verwendung der Vier-Spitzen-Methode).

An den Rändern ist ein leicht erhöhter Schichtwiderstand zu sehen, welcher auf eine reduzierte Schichtdicke schließen lässt; die Homogenität konnte bei der Untersuchung mit der 4-Spitzen-Methode an insgesamt 900 Messpunkten zu

H = 3,53 % ermittelt werden und bestätigt die Gleichmäßigkeit des Prozesses. Eine Übersicht über alle durchgeführten Optimierungen der Prozesshomogenität unterschiedlicher Targetmaterialien ist in Tabelle 3.2 zu sehen.

Tabelle 3.2: Übersicht der erreichten Prozesshomogenitäten für unterschiedliche Targetmaterialien bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ nach der Optimierung der Abstände zwischen Targetmaterial und Magnetjoch (durch Abstandplättchen).

Material	P_C [kW]	v [m/min]	R_{Dyn} [nm*m/min]	R_{SH} [mΩ/sq.]	H [%]
Ag	5,25	0,68	137,6	126±2	4,17
Al	10	0,68	67,3	402±13	7,53
NiCr	15	0,51	98,6	4887±96	3,53
Ti	10	0,68	43,9	3124±62	4,91

Für nahezu alle verwendeten Targetmaterialien (Ag, NiCr und Ti) konnten sehr gute Homogenitäten erreicht werden; der etwas reduzierte Wert beim Al-Target ist einer Toleranzabweichung des Targets zuzuordnen, welche auch durch das Einfügen der Abstandplättchen nicht vollständig zu korrigieren war. Aufgrund der bevorzugten Verwendung von Aluminium zur Rückseitenmetallisierung mit hieraus resultierenden dickeren Metallschichten ($d_{\text{Al_Rückseite}} \sim 2 \mu\text{m}$) ist die erreichte Homogenität von H = 7,53 % im Rahmen der gewünschten Anforderungen. Die ermittelten dynamischen Beschichtungsraten R_{Dyn} wurden durch simultane Messung der Schichtdicke bestimmt. Besonders die Ermittlung der exakten Schichtdicke für dünne, gesputterte Schichten gestaltet sich häufig als nicht trivial, ist aber – abhängig von der weiteren Verwendung der Schicht – häufig ein sehr wichtiger Parameter und wird im Folgenden gesondert untersucht.

3.5 Schichtdickenbestimmung

3.5.1 Ausgangssituation

Die exakte Bestimmung dünner, gesputterter, metallischer Schichten ist in diesem Zusammenhang an folgende Randbedingungen geknüpft. Eine spätere Einbindung in die Prozesskontrolle für dynamische Abscheideprozesse verlangt eine zerstörungsfreie Messung, welche zudem den Durchsatz im Herstellungspro-

zess nicht reduziert. Weiterhin ist durch eine mögliche Abscheidung auf unterschiedlichsten Substraten mit verschiedenen Material- und Oberflächeneigenschaften eine Methode erwünscht, welche sich robust gegenüber Substrateigenschaften verhält. Hinzu kommt, dass die Ausbildung von Saatschichten zur Vorderseitenmetallisierung vornehmlich durch Mehrschichtsysteme geprägt ist, wodurch eine Methode vorteilhaft erscheint, welche zerstörungsfrei übereinanderliegende Schichten evaluieren kann. Für die gewünschte Genauigkeit der gemessenen Schichtdicken sollte der Messfehler absolut 5 nm nicht überschreiten und gültig für Schichtdicken bis einigen Hundert Nanometer sein.

Im Folgenden werden, als mögliche Erfolg versprechende Konzepte zur inline-fähigen Prozesskontrolle, die Schichtwiderstandsmessung (indirekt über Schichtwiderstand) und die Röntgenfluoreszenzanalyse miteinander verglichen.

3.5.2 Vorauswahl Referenzmethode

Zur Bewertung der Richtigkeit der Messung wurden in einer Vorauswahl die Rasterelektronen- (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) hinsichtlich ihrer Eignung als Referenzmethoden miteinander verglichen. Beide Methoden werden für Laboranwendungen häufig als Charakterisierungsmethoden verwendet. In Abbildung 3.8 sind eine etwa 30 nm und 100 nm dicke Titanschicht zum Vergleich dargestellt.

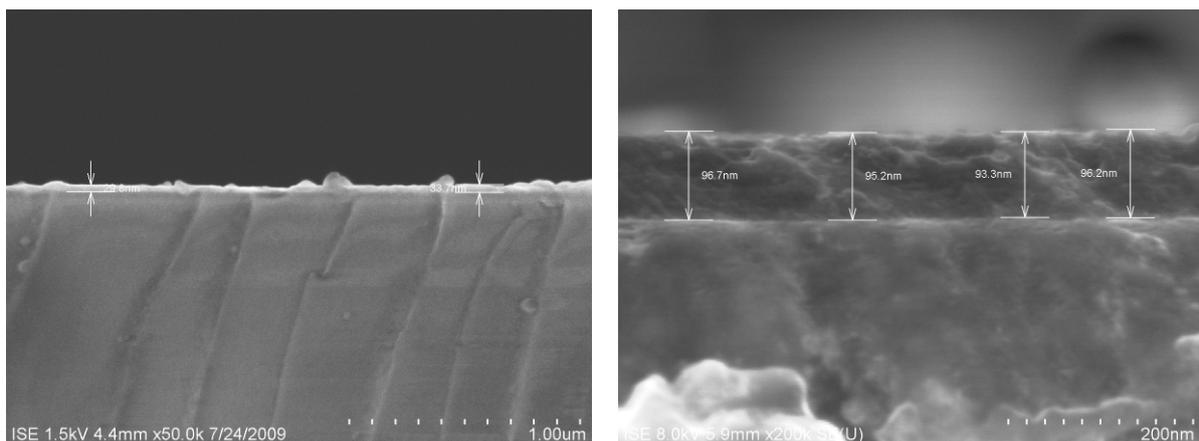


Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen zur Schichtdickenbestimmung einer etwa 30 nm dicken Titanschicht (links) und einer 100 nm dicken Titanschicht (rechts)..

Aus den Abbildungen zeigt sich der Unterschied zwischen der möglichen Genauigkeit der Messungen. Kann für die größere Titanschicht (rechts) aus der

Messung an 15 Messpunkten (an der Kante mit der Auswertesoftware des Rasterelektronenmikroskops bestimmt) die Schichtdicke mit $d = (94,8 \pm 3,4)$ nm mit einem relativen Fehler von $f = 3,6 \%$ sehr genau bestimmt werden, ist die Bestimmung der Schichtdicke der dünnen Schicht (links) sehr schwierig und mit einem großen Fehler behaftet. Schichtdicken können in dieser Größe nicht ausreichend bestimmt werden. Hinzu kommt, dass bei der Vermessung der Kanten allgemein kein definiertes Vorgehen bestimmt werden kann, vielmehr entscheidet der Benutzer für jede Messung neu, wo die Kanten der Metallschicht vermutet werden. Hieraus ergibt sich ein wesentlicher Nachteil bei der Verwendung von REM-Aufnahmen als Referenzmethode zur Evaluierung weiterer Messmethoden. Im Vergleich hierzu ergeben sich bei der Verwendung des Rasterkraftmikroskops (AFM) einige Unterschiede in der Probenpräparation und Messwerterfassung. Im Rahmen der Vorauswahl wurde auf gereinigten Glasplättchen eine Stufe (zwischen Metall- und Glasoberfläche) erzeugt, welche automatisiert vermessen werden konnte. Für jede Messung wurden 26 parallel verlaufende Linien mit einer Länge von $20 \mu\text{m}$ senkrecht zur Stufe aufgezeichnet. Hierdurch ergeben sich für jede vermessene Stufe über 13000 Datenpunkte. Die Schichtdicke resultiert aus dem Vergleich der Mittelwerte beider Niveaus (Glas- und Metalloberfläche). Für jede Prozesseinstellung wurden zwei Glassubstrate an jeweils vier Stellen vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Auswertung zur Bestimmung der Schichtdicke mit dem Rasterkraftmikroskop zeigte, dass die Messwerte im Mittel sehr gering streuen und der Fehler auch bei dünnen Schichten maximal $f_{\text{Ti}} = 6,4 \%$ ($d_{\text{soll}} = 20 \text{ nm}$) und $f_{\text{Ag}} = 8,0 \%$ ($d_{\text{soll}} = 20 \text{ nm}$) beträgt.

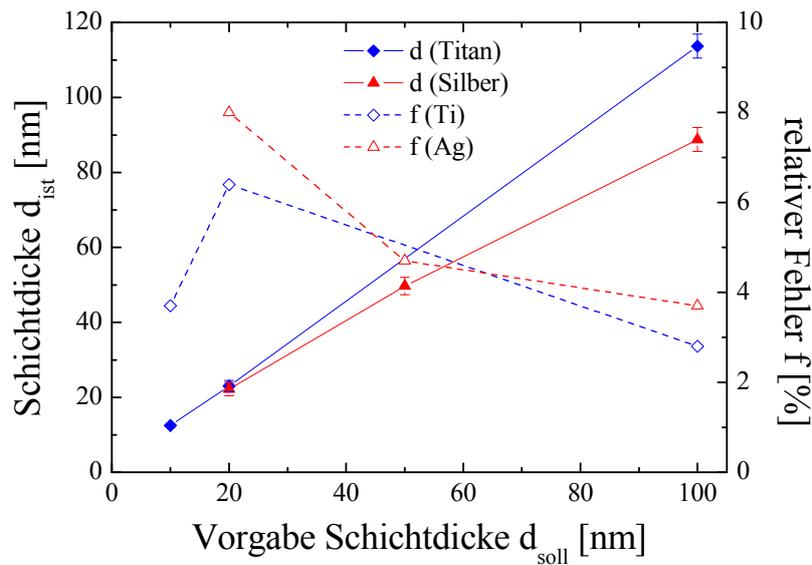


Abbildung 3.9: Ergebnisse zur Messgenauigkeit mit dem Rasterkraftmikroskop unterschiedlich dicker Titan- und Silberschichten und den jeweiligen Abweichungen.

Aufgrund der Kalibrierung des Messgerätes (über ein Kalibriergitter) kann die Unsicherheit mit 1 nm angegeben werden. Der Gesamtfehler berücksichtigt weiterhin die Inhomogenität der Prozessabscheidung (vgl. Tabelle 3.2 $H_{\text{Ti}} \sim 5\%$). Hieraus ergibt sich die Unsicherheit Δd zu:

$$\Delta d = \sqrt{(1 \text{ nm})^2 + (0,05 \cdot d)^2} \quad (3.11)$$

Bei Schichten im Bereich von $d = 100$ nm ergibt sich somit eine Unsicherheit von $\Delta d = 3,6$ nm und für dünne Schichten (10-20 nm) von $\Delta d = 1-2$ nm (10,6 %). Dies liegt in guter Übereinstimmung mit den Messwerten (vgl. Abbildung 3.9) und zeigt die hohe Genauigkeit der Messmethode über einen weiten Messbereich.

Aufgrund des Vergleichs beider Messmethoden, erscheint die Wahl des Rasterkraftmikroskops als Referenzmethode von Vorteil. Neben der Tatsache, dass die Genauigkeit der Messung nicht von der subjektiven Betrachtung des Bedieners beeinflusst wird (Festlegung der Kante bei REM-Aufnahmen), konnte gezeigt werden, dass der Fehler selbst bei sehr dünnen Schichten nicht größer $f = 10,6\%$ wird und aufgrund der hohen Anzahl an Datenpunkten pro Messung Rauigkeiten von Substratoberflächen das Messergebnis weniger beeinflussen.

3.5.3 Indirekte Bestimmung über Schichtwiderstand

Im Folgenden soll gezeigt werden, inwieweit die Bestimmung der Schichtdicke dünner, gesputterter Metallschichten über die Messung des Schichtwiderstandes möglich ist. Neben der Messmethode selbst können sich wesentliche Unterschiede in den Anforderungen durch die Oberflächenbeschaffenheit und dem Substrat, auf welchem die metallischen Schichten abgeschieden werden, ergeben. Aus diesem Grunde wird, neben der Genauigkeit der Messmethode, der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate näher untersucht. Abbildung 3.10 gibt eine Übersicht der einzelnen Prozesssequenzen zur Evaluation der Genauigkeit der Schichtwiderstandsmessung.

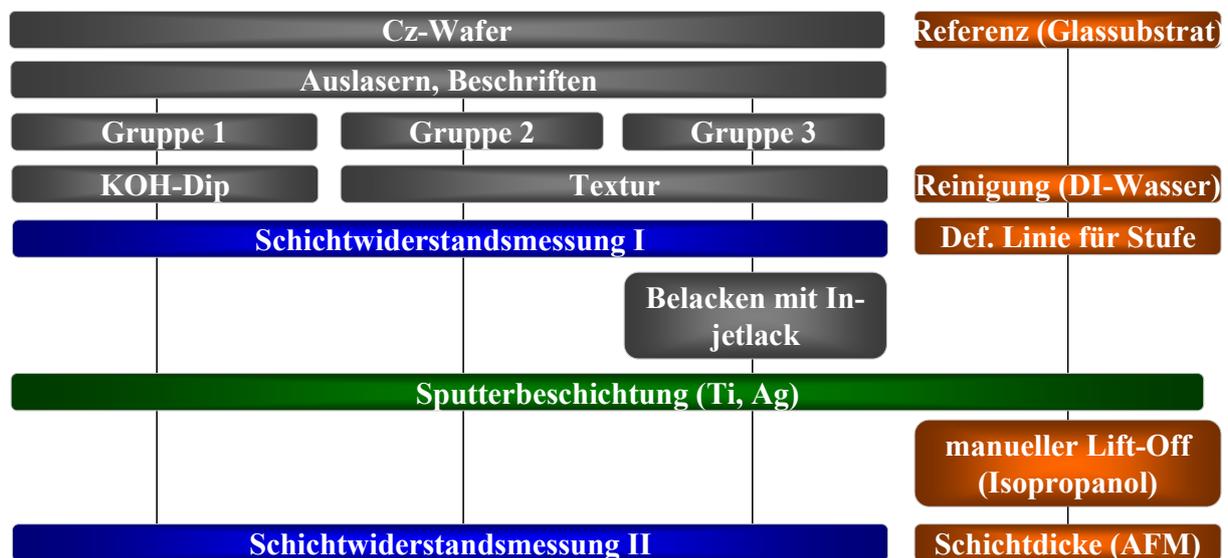


Abbildung 3.10: Prozessübersicht zur Bestimmung des Schichtwiderstandes gesputterter Ti- und Ag-Schichten und gleichzeitiger Referenzmessung der Schichtdicke mit dem Rasterkraftmikroskop.

Entsprechend der Vorauswahl einer geeigneten Referenzmessmethode zur Schichtdickenbestimmung wurde anhand gleichzeitig mitprozessierter Glassubstrate die Schichtdicke an einer manuell erzeugten Stufe mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmt. Die untersuchten Cz-Wafer wurden in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt. Die Wafer der Gruppe 1 – mit einer sägerauen Oberfläche – wurden nur durch eine Sägeschadenätze vor der ersten Schichtwiderstandsmessung behandelt. Die Wafer der Gruppe 2 und 3 wurden – unmittelbar vor der ersten Schichtwiderstandsmessung (induktiv) – texturiert. Die erste Schichtwiderstandsmessung diente zur Bestimmung des Basiswiderstandes zum

Auswerten der Ergebnisse mit der Wirbelstrommethode. Anschließend wurden die Wafer der Gruppe 3 vollflächig mit einem Inkjetlack versehen, welcher bei der späteren Vorderseitenmetallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen als Strukturierungslack fungieren kann. In der anschließenden Beschichtung mit Titan und Silber wurden bei jeweils konstanten Kathodenleistungen ($P_{Ti} = 5 \text{ kW}$ bzw. $P_{Ag} = 2 \text{ kW}$) und gleichbleibendem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ durch Variation der Traygeschwindigkeit unterschiedlich dicke Schichten zwischen 10 nm und 125 nm erzeugt. Am Ende der Prozesssequenz wurden alle Proben mit der induktiven und Vier-Spitzen-Methode vermessen und bewertet.

3.5.3.1 Spezifischer Widerstand gesputterter Schichten

Ausgehend von der Überlegung, dass die induktive oder Vier-Spitzen-Methode zur Bestimmung der Schichtdicke genutzt werden kann, bedarf es einer detaillierten Betrachtung der elektrischen Eigenschaften der gesputterten Schichten. Anders als für ausreichend dicke Schichten angenommen, ändert sich der spezifische Widerstand mit zunehmender Schichtdicke. Hierdurch ist (neben möglichen Unterschieden in der Leitfähigkeit abgeschiedener Schichten bei Verwendung verschiedener Kathodenleistungen) zusätzlich noch ein weiterer Parameterraum durch unterschiedlich dicke Schichten (bei konstanter Kathodenleistung) zu beachten.

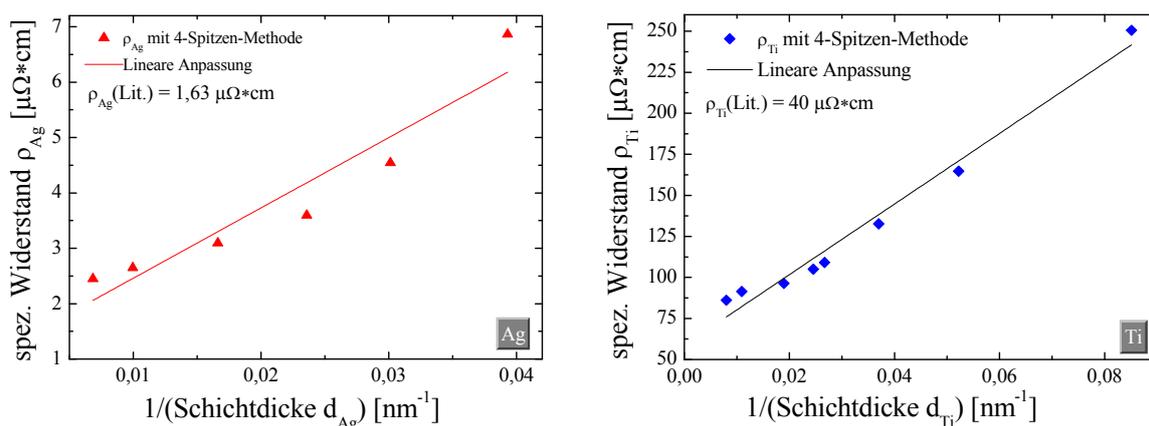


Abbildung 3.11: Spezifischer Widerstand aus Schichtwiderstandsmessung und parallel bestimmter Schichtdicke für Silber (links) und Titan (rechts).

In Abbildung 3.11 ist die Änderung des spezifischen Widerstands für gesputterte Silber- und Titanschichten in Abhängigkeit des Kehrwertes der Schichtdicke zu sehen.

Die Ermittlung des spez. Widerstandes wurde über die Messung des Schichtwiderstandes und der Messung der Schichtdicke mit dem AFM ermittelt. Der spez. Widerstand ρ ändert sich sowohl bei der Abscheidung von Silber, als auch bei den abgeschiedenen Titanschichten (unterschiedlicher Dicke) und erreicht bei keiner untersuchten Schichtdicke den Literaturwert für die spezifischen Widerstände von Titan und Silber. Aus einer linearen Anpassung der Datenpunkte der Silberschichten konnte für unendlich dicke Schichten (entspricht $1/d \rightarrow 0$) gezeigt werden, dass der Literaturwert ($\rho_{\text{Ag}} = 1,63 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) im Rahmen der Standardabweichung erreicht werden kann $\rho_{\text{Fit}}(1/d = 0) = (1,19 \pm 0,49) \mu\Omega\cdot\text{cm}$, aber einer steigende Abweichung des spezifischen Widerstandes mit dünner werdenden Schichten deutlich zu sehen ist. Ähnliches Verhalten konnte für die untersuchten Titanabscheidungen beobachtet werden; aus der linearen Anpassung konnte in diesem Fall der Literaturwert ($\rho_{\text{Ti}} = 40,0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) bei unendlich dicken Schichten nicht erreicht werden $\rho_{\text{Fit}}(1/d = 0) = (58,8 \pm 5,2) \mu\Omega\cdot\text{cm}$ und lässt vermuten, dass weitere Einflüsse (wie beispielsweise Struktur der Schicht oder el. Eigenschaften des Substrates) das Ergebnis verfälschen. Aus [33, 66] ist bekannt, dass über

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3 \cdot \lambda_0}{8 \cdot d} \quad (3.12)$$

(mit dem Literaturwert für den spezifischen Widerstand ρ_0 , dem Messwert ρ und der Schichtdicke d) die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen λ_0 (welche den spezifischen Widerstand beeinflussen) bestimmt werden kann. In Abbildung 3.12 ist die Ermittlung von λ_0 über eine lineare Anpassung des Verhältnisses ρ_0/ρ in Abhängigkeit des Kehrwertes der Schichtdicke zu sehen.

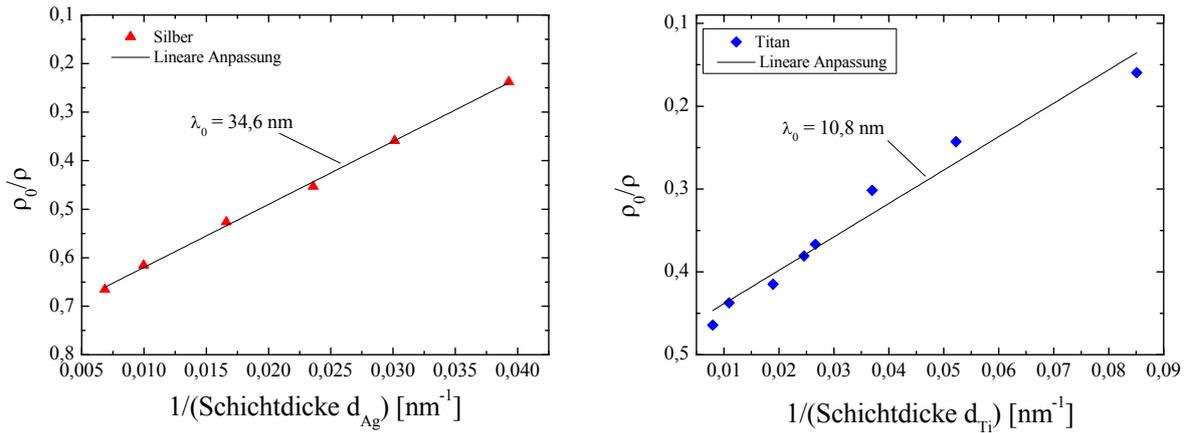


Abbildung 3.12: Ermittlung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen aus linearem Fit des Verhältnisses der spezifischen Widerstände (Literaturwert zu Messwert) zum Kehrwert der Schichtdicke; λ_0 ergibt sich aus der Steigung der Geraden für Silber (links) und Titan (rechts).

Mit Hilfe des linearen Fits konnte die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen der Silberschicht (aus der Steigung $b = -3/8 * \lambda_0$) zu $\lambda_0 = (34,6 \pm 0,7)\ nm$ bestimmt werden, welches in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hauder [66] ($31 \pm 2\ nm$) ist. Die gleiche Vorgehensweise lieferte für Titan ein erwartetes niedrigeres $\lambda_0 = (10,8 \pm 0,8)\ nm$, welches aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Metalle zu erwarten war. Aus dem ermittelten λ_0 konnte im Anschluss der korrigierte spezifische Widerstand beider Metalle ermittelt werden. Die berechneten spez. Widerstände für Silber und Titan in Abhängigkeit der Kehrwerte der Schichtdicken sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

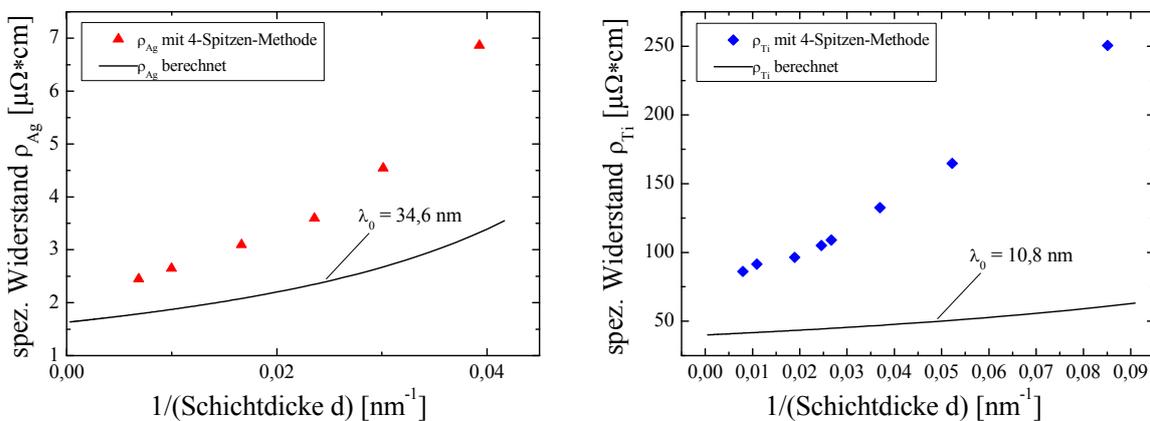


Abbildung 3.13: Berechnete spezifische Widerstände für Silber (links) und Titan (rechts) in Abhängigkeit der reziproken Schichtdicke unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen (im Vergleich zu den Messwerten).

Die Abbildung zeigt (im Vergleich zu gemessenen Werten) deutlich geringere spezifische Widerstände für Silber und Titan. Beispielsweise sind die korrigierten Schichtwiderstände der dünnsten Schichten um etwa 50 % (Silber) bzw. sogar 75 % (Titan) niedriger als die reinen Messwerte. Mit der gezeigten Methode zum Verhalten des spez. Widerstandes bei dünnen, gesputterten Schichten sollte aus den gemessenen Schichtwiderständen die jeweilige Schichtdicke genauer bestimmt werden können. In folgenden Untersuchungen werden noch weitere Einflüsse auf die Genauigkeit der Messung, wie beispielsweise die Substrat- und Oberflächeneigenschaften detaillierter betrachtet.

3.5.3.2 Einfluss des Substrates und der Oberfläche

Neben den Untersuchungen zur Änderung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Schichtdicke bei dünnen, gesputterten Schichten kann durch das verwendete Substrat und dessen besonderen Eigenschaften der Oberfläche, die Messung des Schichtwiderstandes bzw. des spezifischen Widerstandes verfälscht werden. Aus diesem Grunde wurden – in Anlehnung an mögliche Konfigurationen im späteren Herstellungsprozess – verschiedene Substrate (sägeraue Cz-Wafer und Glassubstrate) mit unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten der Cz-Wafer (sägerau, texturiert und mit Inkjetlack präpariert) miteinander verglichen. In Abbildung 3.14 sind die gemessenen Schichtwiderstände R_{SH} für Silber in Abhängigkeit der reziproken Schichtdicken für unterschiedliche Substrate und Oberflächen dargestellt.

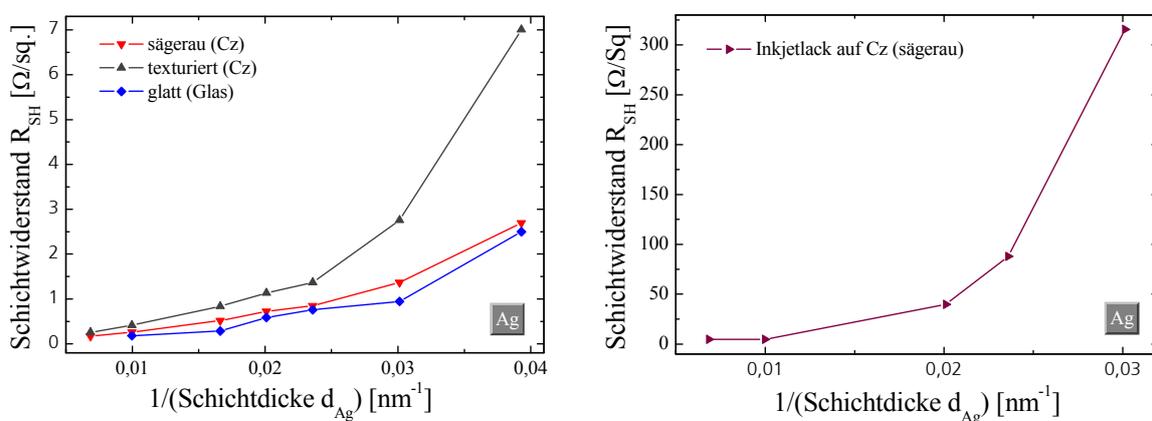


Abbildung 3.14: Gemessener Schichtwiderstand in Abhängigkeit der reziproken Schichtdicke für sägeraue, texturierte und glatte Oberflächen (links) und mit Inkjetlack bedruckter Cz-Wafer (rechts).

Aus Abbildung 3.14 (links) ist ersichtlich, dass die gemessenen Schichtwiderstände für sägeraue Cz-Wafer und glatten Glassubstraten sehr ähnliche Werte annehmen, wohingegen die texturierten Cz-Substrate einen erhöhten Schichtwiderstand – welcher mit abnehmender Schichtdicke noch stärker abweicht – annehmen. Grund hierfür ist zum einen die vergrößerte Oberfläche bei texturierten Wafern, welche beispielsweise bei monotexturiertem Silicium mit einem Winkel von $70,5\%$ in der Pyramidenspitze zu einer etwa 1,22-fachen Vergrößerung der Oberfläche und gleichzeitiger Reduzierung der Schichtdicke um etwa 18% führt. Ein weiterer Einflussfaktor ist durch die bekannte Abweichung des Schichtwiderstandes bei der Vier-Spitzen-Methode für nicht glatte Oberflächen gegeben. Der Verlauf des Schichtwiderstandes mit Inkjetlack präparierter Proben (Abbildung 3.14 rechts) lässt vermuten, dass bei dünnen Metallschichten auf Inkjetlacken keine verlässliche Aussage über den Schichtwiderstand getroffen werden kann. Grund hierfür könnte vornehmlich die sehr ungleiche Oberflächenbeschaffenheit sein, welche durch das linienförmige Auftragen des Lackes verursacht wird. Zusätzlich zeigt Abbildung 3.14 einen nichtlinearen Anstieg des Schichtwiderstandes zur reziproken Schichtdicke – was bei einem konstanten spezifischen Widerstand zu erwarten wäre – und bestätigt die obigen Annahmen zum Verhalten der Leitfähigkeit dünner, gesputterter Schichten. In einer weiteren Untersuchung wurde zum Vergleich eine ausreichend dicke Aluminiumschicht ($d_{Al} \sim 2\ \mu\text{m}$) auf unterschiedliche Substrate abgeschieden und der Schichtwiderstand bestimmt. Hierzu wurden an jeder Probe jeweils 100 Messpunkte mit der Vier-Spitzen-Methode bestimmt und gemittelten Werte in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die gute Übereinstimmung des Schichtwiderstandes für Aluminium bei glatten Oberflächen (sägerau Cz und poliert FZ) mit $R_{SH} = (14,9 \pm 0,2)\ \text{m}\Omega/\text{sq}$ und steigenden Werten für texturierte Cz-Substrate und multikristalline Siliciumproben.

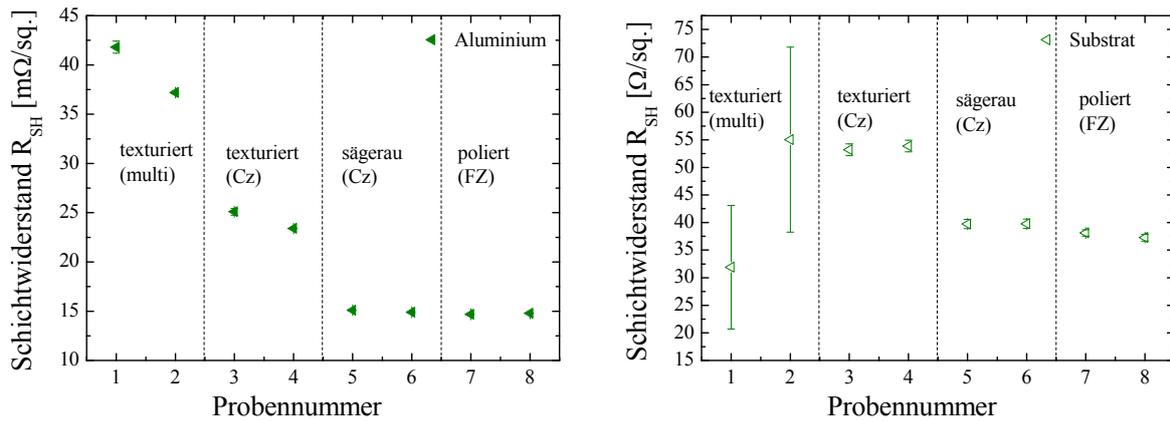


Abbildung 3.15: Gemessener Schichtwiderstand für Aluminium ($d = 2 \mu m$) für unterschiedliche Substrate und Oberflächen (links) und Schichtwiderstand des Ausgangsmaterials vor der Metallabscheidung (rechts).

Aufgrund der gewählten hohen Schichtdicke kann davon ausgegangen werden, dass der spezifische Widerstand – auch bei vorhandenen Unterschieden in der Schichtdicke aufgrund der Textur – konstant ist und die Unterschiede in den Messwerten zum einen durch die Oberflächenbeschaffenheit und weiterhin durch das gewählte Substrat mit teilweise verschiedenen Ausgangswiderständen (vgl. Abbildung 3.15 rechts) begründet sind.

3.5.3.3 Berührungslose und kontaktierende Messung im Vergleich

Aufgrund der zur Verfügung stehenden Messgeräte mit teilweise eingegrenzten Messbereichen für die Wirbelstrommessung wurden bisher die Untersuchungen größtenteils mit der Vier-Spitzen-Methode durchgeführt. Zur späteren industriellen Nutzung als Prozesskontrolle bietet sich das kontaktlose Verfahren an. Ein Vergleich beider Messmethoden soll Aufschluss über die Vor- und Nachteile der jeweiligen Messmethoden geben. In Abbildung 3.16 ist der gemessene Schichtwiderstand, für Titanschichten unterschiedlicher Dicke, mit der berührungslosen und kontaktierenden Methode im Vergleich dargestellt.

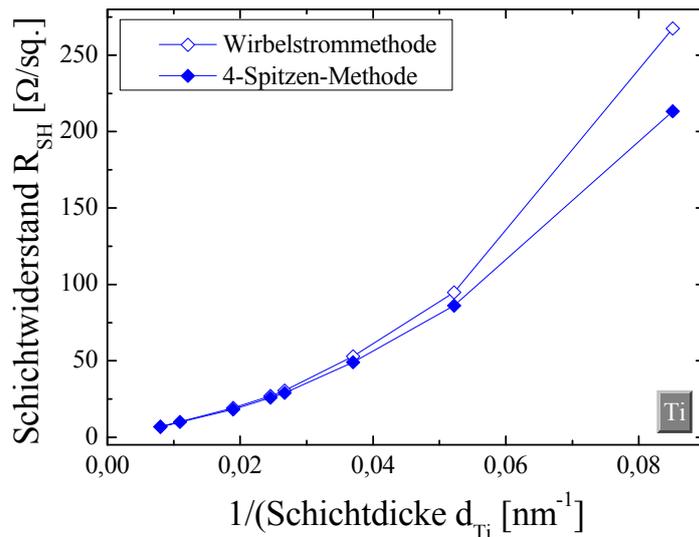


Abbildung 3.16: Vergleich zwischen gemessenen Schichtwiderstand mit der Wirbelstrom- und Vier-Spitzen-Methode für unterschiedlich dicke Titanschichten

Wie bereits in Abschnitt 3.5.3.1 gezeigt ergibt sich der nichtlineare Anstieg mit abnehmender Schichtdicke aus dem Verhalten des spezifischen Widerstandes dünner Schichten. Im Vergleich der beiden Messmethoden ist zu sehen, dass mit abnehmender Schichtdicke (entspricht steigendem $1/d$) die Messwerte stärker voneinander abweichen. Beispielsweise ist der Unterschied bei der geringsten Schichtdicke ($d = 11,75 \text{ nm}$) zwischen der Wirbelstrommethode ($R_{SH} = 267,5 \text{ }\Omega\text{/sq.}$) und der Vier-Spitzen-Methode ($R_{SH} = 213,2 \text{ }\Omega\text{/sq.}$) mit $\Delta R_{SH} = 20,3 \%$ sehr hoch und nimmt (erst ab höheren Schichtdicken) gleiche Werte ($\Delta R_{SH} = 0,7 \%$ bei $d = 125,5 \text{ nm}$) an. Die besonderen Eigenschaften dünner, gesputterter Schichten erschweren den direkten Vergleich über die Genauigkeit der Messung. Aus diesem Grund wurden die Schichtwiderstände der aluminiumbeschichteten Substrate aus Abbildung 3.15 ($d = 2 \text{ }\mu\text{m}$) zum Vergleich mit einer induktiven Methode bestimmt und prozentuale Änderung in Abhängigkeit der Substrateigenschaften in Abbildung 3.17 dargestellt.

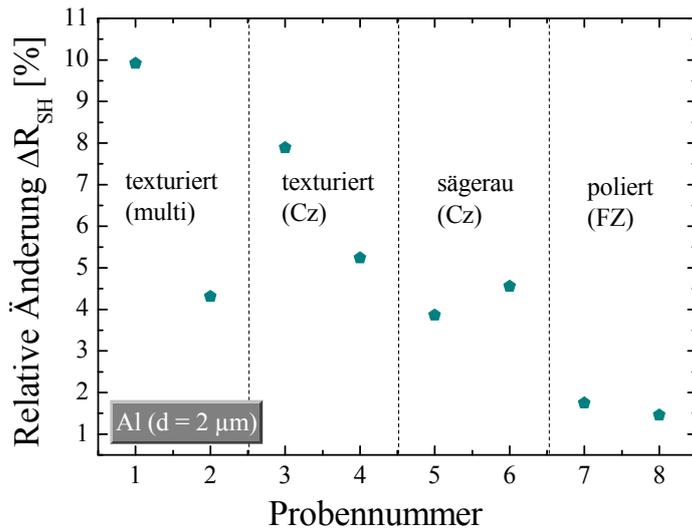


Abbildung 3.17: Prozentuale Änderung des Schichtwiderstandes für berührungslose und kontaktierende Messmethode einer etwa $2 \mu\text{m}$ dicken Aluminiumschicht auf unterschiedlichen Substraten.

Ähnlich zu den bereits durchgeführten Untersuchungen zur Abhängigkeit des Substrates (bzw. der Oberfläche) ergeben sich die größten Unterschiede bei texturierten, multikristallinen Siliciumwafern, unterscheiden sich aber um nicht mehr als 10 Prozent. Wie zu erwarten, ergeben sich bei glatten Oberflächen die geringsten Abweichungen; hier konnte die relative Änderung des Schichtwiderstandes ($\Delta R_{SH} = 1,5 \% \text{ bzw. } 1,8 \%$) zwischen den beiden Messmethoden als gleich betrachtet werden. Dies verstärkt die Vermutung, dass sowohl die Vier-Spitzen- als auch die Wirbelstrommethode, unter bestimmten Voraussetzungen, zur exakten Bestimmung des Schichtwiderstandes genutzt werden können. Letztere Methode hat aufgrund der schnellen, berührungslosen Messung, welche den Durchsatz nicht wesentlich beeinflusst, ein hohes Potential für eine spätere industrielle Nutzung.

3.5.3.4 Genauigkeit der ermittelten Schichtdicke

Aufgrund der vorteilhaften Verwendung der induktiven Methode wird die Genauigkeit, mit welcher die Schichtdicke aus dem gemessenen Schichtwiderstand ermittelt wird, nur anhand dieser Methode näher betrachtet. In Abbildung 3.18 sind die unterschiedlichen Widerstandsanteile der induktiven Messung in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt.

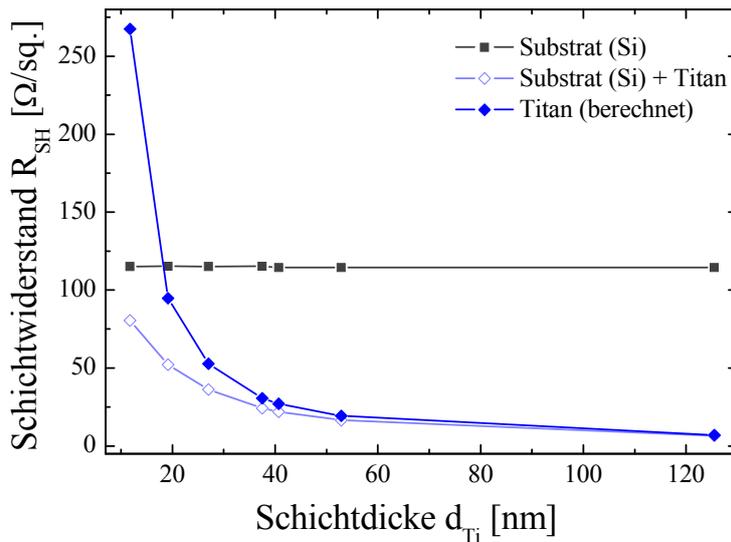


Abbildung 3.18: Schichtwiderstandsanteile (gesamt, nur Substrat, nur Titan) in Abhängigkeit der Schichtdicke (Titan).

Die Bestimmung des Schichtwiderstandes der abgeschiedenen Titanschicht erfolgt durch Berechnung aus den Messungen des Substrates vor der Abscheidung (Substrat) und des Gesamtwiderstandes (Substrat + Titan). Hieraus kann der Fehler wie folgt abgeschätzt werden.

$$\Delta d = \left| \frac{\partial d}{\partial R_{SH}} \right| \cdot \Delta R_{SH} \quad (3.13)$$

Aus dem Zusammenhang $d = \rho/R_{SH}$ und $R_{gesamt} = (R_{SH}^{-1} + R_{Basis}^{-1})^{-1}$ folgt.

$$\left| \frac{\partial d}{\partial R_{SH}} \right| = \left| \frac{-2 \cdot \rho}{R_{SH}^2} \right| \quad (3.14)$$

Zur Beurteilung des Fehlers müssen verschiedenen Annahmen und Eingrenzungen gemacht werden. In den Abschnitten 3.5.3.1 und 3.5.3.2 wurde gezeigt, dass sowohl der Einfluss der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen, als auch die Beschaffenheit des Substrates und seiner Oberfläche die Messgröße beeinflussen. Aus diesem Grunde wird angenommen, dass bei der späteren industriellen Nutzung der Substrataufbau (und somit die Auswirkung auf den Schichtwiderstand) und der spezifische Widerstand der abgeschiedenen Schicht bekannt sind (beispielsweise durch zusätzliche Messung mit beschriebenen Referenzmethoden). Aufgrund der Änderung des spezifischen Widerstandes bei dünnen Schichten wird zur Beurteilung der reinen Messgenauigkeit mit der Wirbelstrommethode in einer weiteren Fehlerbetrachtung von einem konstanten,

spezifischen Widerstand (Literaturwert Titan) ausgegangen. Der interessierende Schichtwiderstand R_{SH} der Metallschicht kann bei der induktiven Messmethode aus dem Zusammenhang $R_{gesamt} = (R_{SH}^{-1} + R_{Basis}^{-1})^{-1}$ ermittelt werden, folglich ergibt sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung die Unsicherheit ΔR_{SH} zu.

$$\Delta R_{SH} = \sqrt{\left(\frac{\partial R_{SH}}{\partial R_{gesamt}} \cdot s_{gesamt}\right)^2 + \left(\frac{\partial R_{SH}}{\partial R_{Basis}} \cdot s_{Basis}\right)^2} \quad (3.15)$$

Hierbei bezeichnen R_{gesamt} und R_B den gemessenen Gesamtschichtwiderstand und den Widerstand des Substrates (der Basis) und s die Standardabweichung der jeweiligen Schichtwiderstände aus der Messung. Die partiellen Ableitungen bzgl. der Schichtwiderstände ergeben sich zu.

$$\frac{\partial R_{SH}}{\partial R_{gesamt(Basis)}} = (-) \frac{4}{R_{gesamt(Basis)}^2} \cdot \left(\frac{1}{R_{gesamt}} - \frac{1}{R_{Basis}}\right)^{-2} \quad (3.16)$$

Die partiellen Ableitungen unterscheiden sich zusätzlich im Vorzeichen (durch Klammer angezeigt), welches aber bei der Berechnung der Unsicherheit nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung keine Bedeutung hat. Somit kann aus den originären Daten (vgl. Abbildung 3.18) und der Unsicherheit des Schichtwiderstandes nach Gleichung (3.13) die Unsicherheit Δd der Schichtdicke (bei Messung des Schichtwiderstandes) bestimmt werden (vgl. Abbildung 3.19).

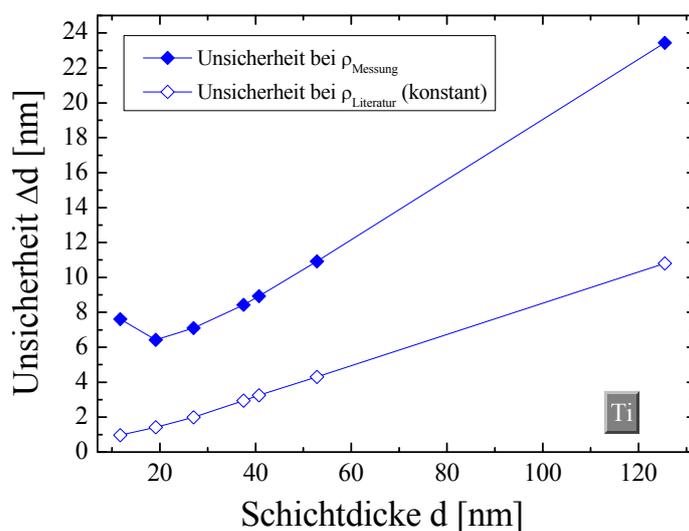


Abbildung 3.19: Unsicherheit der ermittelten Schichtdicke Δd aus der Messung des Schichtwiderstandes in Abhängigkeit der steigenden Titanschichtdicke.

Die Abbildung zeigt die Unsicherheit Δd in Abhängigkeit der Schichtdicke (Titan) für den reinen, unkorrigierten Messwert (veränderliches ρ) und dem Verlauf bei konstantem Schichtwiderstand ($\rho_{\text{Literatur}}$). Sehr deutlich zu sehen ist, dass bei der dünnsten Schicht die Unsicherheit Δd aus den Messwerten zusätzlich beeinflusst ist, da auch bei der doppelten Schichtdicke ($d \sim 20 \text{ nm}$) die Unsicherheit mit $\Delta d = 6,4 \text{ nm}$ insgesamt geringer ist. Erst ab Schichtdicken um 40 nm steigt die Unsicherheit Δd konstant (entsprechend der Zunahme der Schichtdicke) an. Bei der höchsten Schichtdicke $d = 125,5 \text{ nm}$ ergibt sich aus den Messwerten und der Fehlerrechnung bereits ein $\Delta d = 23,4 \text{ nm}$ und läge somit deutlich über den gewünschten Anforderungen ($\pm 5 \text{ nm}$). Der Hauptgrund hierfür liegt in der Besonderheit des spezifischen Widerstandes für dünne Schichten. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Abschnitten 3.5.3.1 und 3.5.3.2 kann dieser Einfluss weitestgehend minimiert werden. Der Fehler der Messmethode entspräche dann dem Verlauf aus der Berechnung mit konstantem spezifischen Widerstand ($\rho_{\text{Literatur}}$), für welchen auch bei der Titanschicht mit $d = 125,5 \text{ nm}$ die Abweichung von $\pm 5 \text{ nm}$ ($\Delta d = 10,8 \text{ nm}$) eingehalten werden könnte. Aus diesem Grunde kann die Bestimmung der Schichtdicke aus der Messung des Schichtwiderstandes mit der Wirbelstrommethode zumindest für Einschichtsysteme genutzt werden. Die Bestimmung der Unsicherheiten wurde anhand der abgeschiedenen Titanschichten durchgeführt, welche aufgrund ihrer geringeren Leitfähigkeit (im Vergleich zu Silber) mehr Fehlerquellen als die abgeschiedenen Silberschichten besitzen werden. Die Fehlerrechnung für Silber wurde nicht durchgeführt, sollte aber deutlich geringer sein als bei den gezeigten Titanschichten.

3.5.4 Schichtdickenbestimmung durch Röntgenfluoreszenz

Aus den gezeigten Untersuchungen zur Bestimmung der Schichtdicke aus dem Schichtwiderstand wurde deutlich, dass aufgrund der indirekten Ermittlung zu-

sätzliche Fehlerquellen auftreten können und weiterhin eine Bestimmung der Schichtdicken von Mehrschichtsystemen nicht wirtschaftlich umzusetzen sein wird. Eine weitere berührungslose Methode zur Schichtdickenbestimmung ist durch die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF⁷) gegeben, welche zusätzlich das Potential besitzt, einzelne Schichtdicken von Mehrschichtsystemen zu bestimmen. Im Folgenden werden Untersuchungen am institutseigenen Röntgenfluoreszenzmessgerät X-Strata 960 (vom Hersteller Oxford Instruments Measurement System) von Einschichtsystemen und externe Vergleichsmessungen von Ein- und Mehrschichtsystemen mit unterschiedlichem Substrataufbau weiterer Hersteller (Horiba und Bruker) gezeigt.

3.5.4.1 Versuchsübersicht

Die Versuchsübersicht zur XRF-Analyse kann im Wesentlichen aus Abbildung 3.10 der Schichtwiderstandsmessung entnommen werden. Analog zu den Gruppen 1, 2 und 3 finden sich im Folgenden die Bezeichnungen Gruppe XRF1, XRF2 und XRF3 welche gleiche Substrataufbauten und Oberflächen besitzen. Anstelle der Schichtwiderstandsmessungen wurde am Ende der Probenpräparation die Schichtdickenbestimmung mit den unterschiedlichen XRF-Messgeräten durchgeführt.

3.5.4.2 Ergebnis mit dem X-Strata

Im ersten Teil der Untersuchung zur direkten Schichtdickenbestimmung unter Ausnutzung der Röntgenfluoreszenz wurden unterschiedlich dicke Titanschichten mit dem X-Strata 960 (Gruppe XRF1) vermessen. Hierzu wurde der Mittelwert aus jeweils fünf Einzelmessungen zur unterschiedlichen Zeitpunkten (Messung 1, 2 und 3) jeweils unmittelbar nach der Kalibrierung (durch eine dünne Schicht und eine unendlich dicke Schicht) durchgeführt (vgl. Abbildung 3.20).

⁷ XRF = X-Ray Fluorescence (aus dem Englischen: Röntgenfluoreszenz)

Als Referenz dienen Messungen am Rasterkraftmikroskop, welche an Glassubstraten durchgeführt wurden, welche simultan mitprozessiert wurden. Hierbei wurden drei verschiedene Schichtdicken $d_1 = (13 \pm 1)$ nm, $d_2 = (23 \pm 1)$ nm und $d_3 = (114 \pm 4)$ nm näher betrachtet.

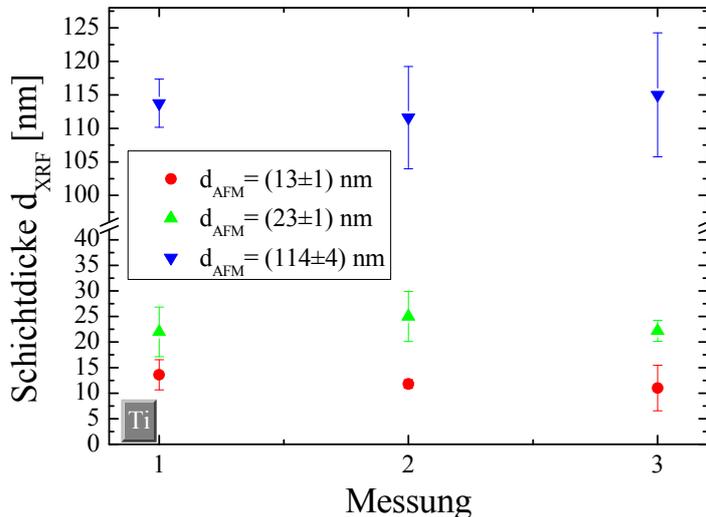


Abbildung 3.20: Gemessene Schichtdicke d_{XRF} für drei Messzeitpunkte unmittelbar nach der Kalibrierung im Vergleich zur bestimmten Schichtdicke mit dem Rasterkraftmikroskop.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass eine erwartete Tendenz zu größeren Abweichungen mit steigender Schichtdicke zu beobachten ist. Die Ergebnisse zeigen, dass teilweise hohe Präzisionen erreicht werden können. Beispielsweise konnte bei Messung 2 die dünnste Schicht mit $d_{\text{XRF1}} = (11,8 \pm 0,8)$ nm sehr genau bestimmt werden (bzgl. der Standardabweichung), liegt aber dennoch unterhalb des Ergebnisses mit dem Rasterkraftmikroskop. Die größte Abweichung ergibt sich bei Messung 3 für die etwa 114 nm dicke Schicht. Die Schichtdicke wurde hier zu $d = (115,0 \pm 9,2)$ nm bestimmt, liegt aber mit $\Delta d = 8 \%$ aber immer noch im akzeptablen Bereich für eine Stichprobe. Insgesamt konnten die Ergebnisse aber nur mühevoll erzielt werden, da beispielsweise der Messaufbau verändert werden musste (aufgrund der PP-Matte auf dem Messtisch) oder eine Kalibrierung zwischen jeder Messung durchgeführt werden musste, wodurch sich der Messaufwand extrem erhöhte. Es wird vermutet, dass der spezifische Aufbau des Messgerätes nicht den erwartenden Anforderungen entspricht, wodurch die Ermittlung der Schichtdicke nur eingrenzt möglich sein könnte. Im Folgenden werden einige mögliche Einflüsse auf die Schichtdickenmessung mit dem X-Strata gezeigt.

Einfluss des Untergrundes

Wesentlicher Nachteil zur Bestimmung der Schichtdicke metallischer Schichten, ist im Material des Messtisches bzw. der Auflagefläche gegeben. Am Messgerät befindet sich als Untergrund eine Matte aus Polypropylen (PP), welche metallische Bestandteile enthält, die zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen kann. Im vorliegenden Fall ist beispielsweise ein Peak des Untergrundes (vgl. Abbildung 3.21 links) bei etwa $E = 4,9$ keV zu sehen, welches der $K\beta$ -Linie von Titan zuzuordnen ist [67], bzw. das Messsignal bei der Bestimmung von Titanschichten vollständig überlagert.

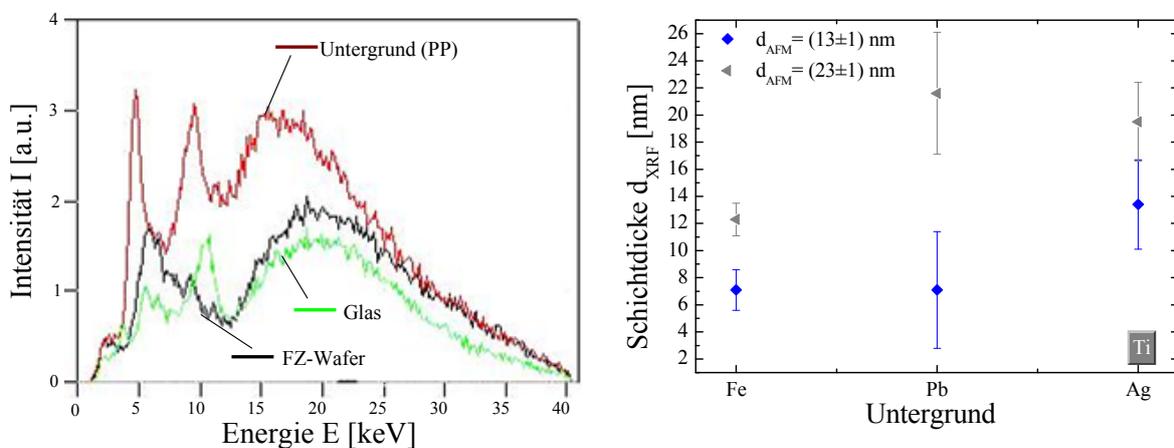


Abbildung 3.21: Spektren verschiedener Untergründe (links) und gemessene Titanschichtdicken unter Verwendung unterschiedlicher Untergründe (rechts).

Ein möglicher Einfluss des Substrates (Glas, Silicium) ist bei der Verwendung des Untergrundes aus PP durch aufgrund der weitaus größeren Signale der Matte nicht zu bewerten. Die Messung von Titanschichten wurde erst durch das Ersetzen der PP-Auflage durch verschiedene metallische Auflagen ermöglicht, da hier die Emissionslinien auch bei einer sehr geringen Auflösung ($\Delta E \sim 1$ keV) soweit voneinander entfernt sind, dass die Elemente eindeutig zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung zweier unterschiedlicher Titanschichten in Abhängigkeit des verwendeten Untergrundes sind in Abbildung 3.21 (rechts) dargestellt. Beim verwendeten Untergrund aus Eisen war die Streuung der Messwerte am Geringsten, allerdings wurden die Schichtdicken stark unterschätzt. Bei der Verwendung von Pb als Unterlage war der Messwert für die dünne Schicht noch weit unter dem erwarteten Wert; nur die

Bestimmung mit Silber als Untergrund lieferte erste Ergebnisse, welche sowohl für die 13 nm als auch für die 23 nm dicke Schicht im Bereich der wahren/tatsächlichen Schichtdicken lagen. Durch weitere Anpassung der Kalibrierungen wurden deshalb alle Titanschichten mit einer Ag-Unterlage (Ag auf Silicium) bestimmt. Eine dicke Si-Unterlage wäre besser geeignet gewesen, stand aber im Rahmen der Untersuchung nicht zur Verfügung. Für die Messung der ursprünglich geplanten Silberschichten wurde kein geeigneter Kandidat ermittelt. Erschwerend kommt bei Silber hinzu, dass bei Messungen in Atmosphäre (anstatt im Vakuum) die Emissionslinien der K-Schale von Sauerstoff und Stickstoff im Bereich der M-Schalenemission von Silber liegen und die Ergebnisse beeinflussen.

Wiederholpräzision

Ein weiterer Einflussfaktor könnte in der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse liegen. Hierzu wurde anhand zweier bereits vermessener Proben eine etwa 45-minütige Dauermessung der Schichten durchgeführt. In Abbildung 3.22 sind beispielhaft die Ergebnisse einer etwa 13 nm dicken Schicht (links) und einer 114 nm dicken Titanschicht (rechts) dargestellt.

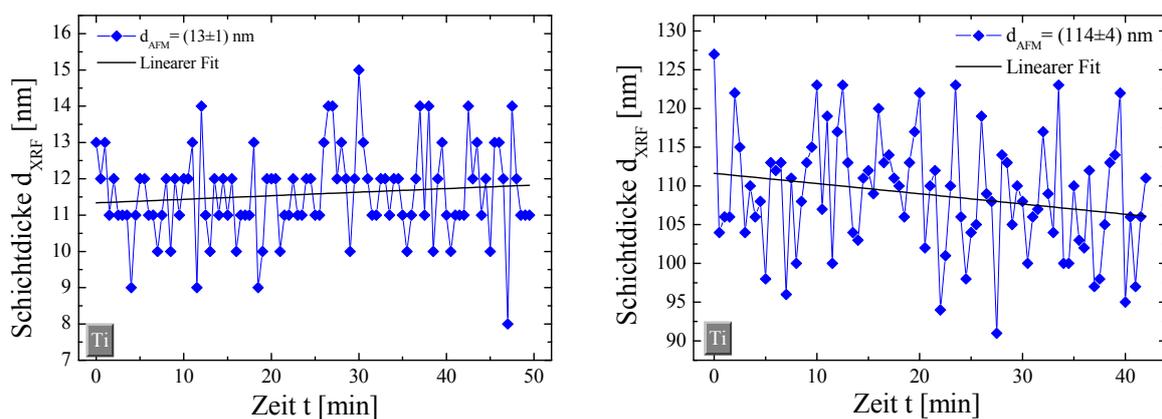


Abbildung 3.22: Gemessene Schichtdicke einer etwa 13 nm dicken Titanschicht über einen Zeitraum von ca. 50 min (links) und einer 114 nm dicken Titanschicht über einen Zeitraum von etwa 45 min (rechts).

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass bei länger durchgeführten Messungen eine Drift der gemessenen Schichtdicken auftrat. Die gemessenen Schichtdicken lagen mit $d_{\text{XRF1}} = (11,6 \pm 1,2)$ nm bzw. $d_{\text{XRF1}} = (108,9 \pm 7,7)$ nm dennoch im er-

warteten Bereich (im Vergleich zu den bestimmten Werten mit dem Rasterkraftmikroskop) und verdeutlichen das Potential der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Schichtdickenbestimmung. Die Driftbewegung verlief allerdings nicht gleichmäßig und konnte nicht auf die Messmethode selbst zurückgeführt werden. Vielmehr ist die Abweichung den spezifischen Eigenschaften des Messgerätes zuzuordnen. Aus diesem Grunde werden in Abschnitt 3.5.4.3 weitere Schichten mit vergleichbaren Apparaturen anderer Hersteller untersucht.

Einfluss auf die Lebensdauer

Neben der exakten Bestimmung der Schichtdicke dünner, gesputterter Schichten ist der mögliche Einfluss der Röntgenstrahlung auf die Passivierungseigenschaften kristalliner Silicium-Solarzellen ein wichtiger Faktor für die spätere Nutzung dieser Methode als Prozesskontrolle. Hierzu wurden Teststrukturen aus glanzgeätzten FZ-Silicium mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_{\text{Si}} = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ohne Metallisierung unter der Strahlungsquelle des XRF positioniert und eine Messung simuliert. Die beidseitige Passivierung der Proben bestand aus einer etwa 105 nm dicken SiO_2 -Schicht, welche nach dem Oxidationsprozess unter Formiergas (bei $T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$) für $t = 25 \text{ min}$ konditioniert. In Abbildung 3.23 sind der Aufbau der Teststrukturen (links) und die Ergebnisse der Untersuchung zum Einfluss der Röntgenfluoreszenzanalyse auf die effektive Lebensdauer (vgl. Abschnitt 2.2.2.2) dargestellt.

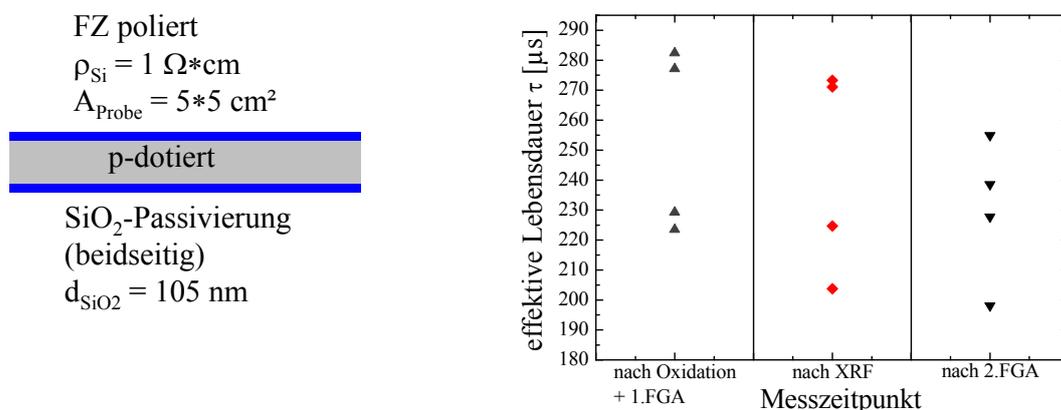


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung des Aufbaus der Teststrukturen (links) und gemessene Lebensdauer (nach Oxidation, nach XRF und nach zweitem FGA (rechts)).

Zur Bestimmung der Lebensdauer wurden zufällig ausgewählte Einzelproben aus einer größeren Charge verwendet. Aus diesem Grund ist die Streuung der Absolutwerte relativ hoch, erlaubt aber eine unabhängige Betrachtung des Einflusses der Röntgenfluoreszenzanalyse. In Abbildung 3.23 (rechts). Alle Werte liegen innerhalb der Unsicherheit auch nach der Bestrahlung am XRF-Messplatz auf gleichem Niveau. Aufgrund der Ergebnisse kann kein Einfluss der Röntgenfluoreszenzanalyse auf die Passivierungseigenschaft mit SiO_2 beobachtet werden. Ein zusätzlicher Temperschritt unter Formiergas (2.FGA) bewirkte keine Änderung der Ergebnisse. Weiterhin wurde der Einfluss unterschiedlich langer Expositionszeiten der Proben am Messplatz untersucht. Hierbei wurden an den Proben unterschiedlich lange Messzeiten simuliert und jeweils die effektive Lebensdauer bestimmt (vgl. Abbildung 3.24).

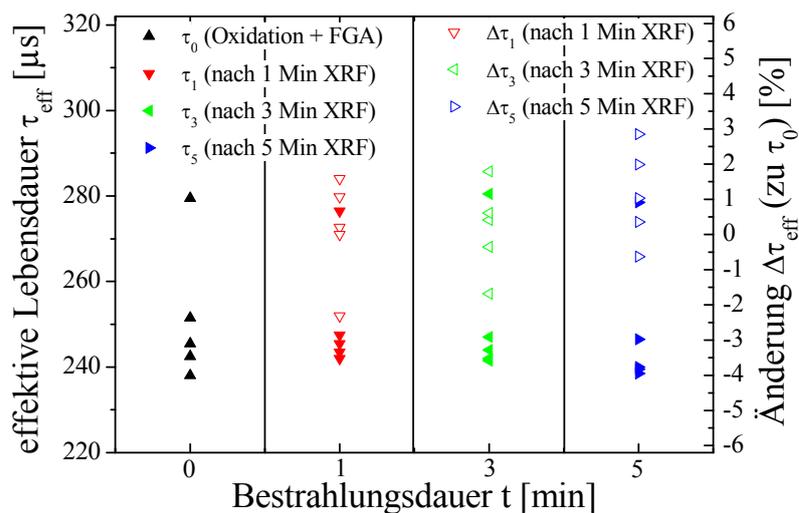


Abbildung 3.24: Effektive Lebensdauer für unterschiedliche Bestrahlungszeiträume (1,3 und 5 min) und prozentuale Änderung zum Ausgangswert vor simulierter XRF-Messung.

Die gemessene Lebensdauer für Messzeiten von 1,3 und 5 Minuten wurden mit der Ausgangslebensdauer verglichen und hieraus die prozentuale Abweichung zwischen Messwert und Ausgangswert $\Delta\tau$ ermittelt. Aus Abbildung 3.24 ist ersichtlich, dass $\Delta\tau < 3\%$ für alle Prozesszeiten bleibt und somit auch längere Messzeiten keinen Einfluss auf die Qualität der Passivierung der untersuchten Teststrukturen haben. Die maximale Bestrahlungsdauer von 5 min dürfte hierbei die maximale Messdauer bei der späteren Verwendung als Prozesskontrolle weit übertreffen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich die Eigenschaften der Solarzelle durch die XRF-Messung nicht verändern werden.

3.5.4.3 Mehrschichtsysteme mit unterschiedlichem Substrataufbau

Aufgrund der gezeigten Schwierigkeiten bei der Messung von Schichten mit dem X-Strata (bereits bei Einschichtsystemen) wurden die folgenden Zweischichtsysteme (auf unterschiedlichen Oberflächen) an externen Geräten vermessen. Hierzu konnten Geräte der Firmen Horiba (XGT-1000WT) und Bruker AXS (S2 Ranger) genutzt werden. Wie im Versuchsteil mit dem X-Strata 960 erfolgte vor der Messung eine Kalibrierung über geeignete Kalibrierproben ähnlicher Schichtdicke. Bei der Messung der Gruppe XRF2 (XGT-1000WT) wurden jeweils fünf Messungen mit einer Messzeit von je 200 s auf unterschiedlich präparierten Substraten durchgeführt. Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung und die jeweilige Abweichung zur gemessenen Schichtdicke mit dem Rasterkraftmikroskop sind in Abbildung 3.25 dargestellt.

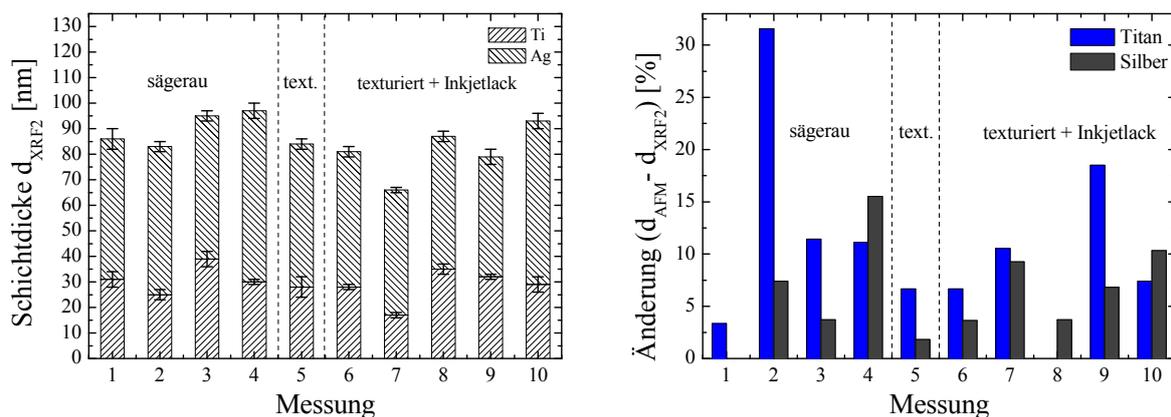


Abbildung 3.25: Gemessene Zweischichtsysteme (Ti+Ag) unterschiedlicher Schichtdicke auf verschiedenen Oberflächen (links) und Änderung der gemessenen Schichtdicke mit dem XGT-1000WT (Horiba) zur Messung mit dem Rasterkraftmikroskop (rechts).

Hierbei sind die Messungen 1-4 für Zweischichtsysteme auf sägerauen Siliciumwafern, Messung 5 Ti und Ag auf texturierter Oberfläche und die Messungen 6-10 auf texturierten Cz-Wafern mit vollflächigem Inkjetlack. Anders als beim X-Strata 960 bereite die Vermessung metallischer Schichten (nach durchgeführter Kalibrierung) keine größeren Schwierigkeiten. Zusätzlich konnten die Zweischichtsysteme – unabhängig vom gewählten Substrataufbau – sehr genau bestimmt werden. Zwar betrug die Änderung zur gemessenen Schichtdicke mit dem AFM beispielsweise bei Messung 2 für Silber $\Delta d = 31,6\%$, könnte aber

durch eine ausreichend hohe Anzahl an Messobjekten erheblich reduziert werden. In zwei Fällen (Messung 1 und 8) wurde sogar exakt der gleiche Wert (im Vergleich zur Referenzmessung) ermittelt. Für die Titanschichten konnte die mittlere Abweichung zu etwa 6 % bestimmt werden und wäre aufgrund der hohen Präzision bei vereinzelt Ergebnissen noch verbesserungsfähig. Insgesamt bestätigen die ersten Untersuchungen der Gruppe XRF2 die Annahmen, dass die Röntgenfluoreszenzanalyse sehr gut zur Schichtdickenbestimmung geeignet ist. Unabhängig hiervon wurde eine weitere Vergleichsmessung bei der Fa. Bruker AXS anhand angefertigter Proben der Gruppe XRF3 untersucht. Die Ergebnisse sind Abbildung 3.26 dargestellt.

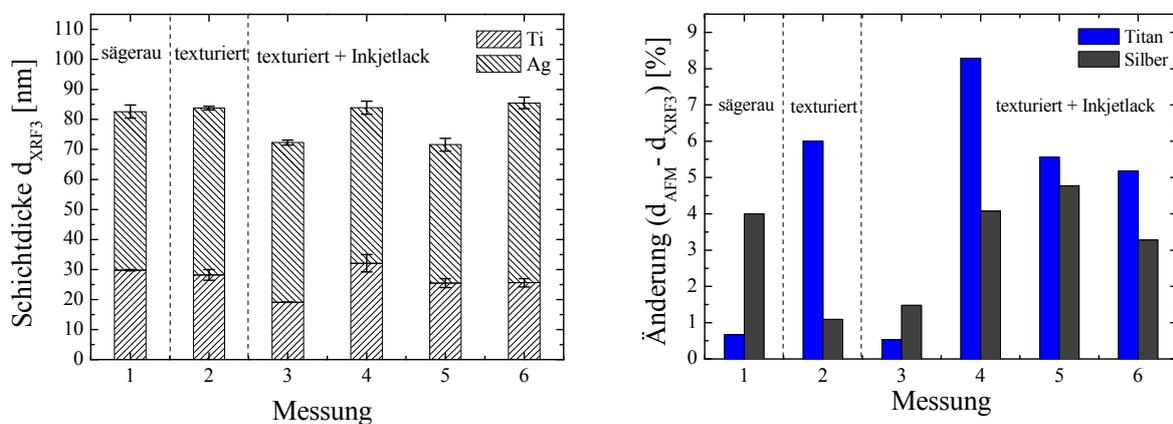


Abbildung 3.26: Gemessene Zweischichtsysteme (Ti+Ag) unterschiedlicher Schichtdicke auf verschiedenen Oberflächen (links) und Änderung der gemessenen Schichtdicke mit dem S2-Ranger (Bruker AXS) zur Messung mit dem Rasterkraftmikroskop (rechts).

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden jeweils 5 Messungen (Messzeit je 100 s) an den einzelnen Proben (1-6) durchgeführt und mittleren Schichtdicken ermittelt. Hierbei wurde verstärkt das Verhalten bei texturiertem und mit Inkjetlack präpariertem Untergrund beobachtet. Zum Vergleich wurden einzelne Proben auf sägeraurem und texturiertem Untergrund vermessen. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Referenzmessungen und den Ergebnissen der Gruppe XRF2, wodurch die vorteilhafte Nutzung der Röntgenfluoreszenz zur direkten Schichtdickenbestimmung verstärkt wird. Beispielsweise scheint es keine Schwierigkeiten zu bereiten, die auf Inkjetlack (mit texturiertem Untergrund) gesputterten Zweischichtsysteme exakt zu vermessen. Die prozentualen Abweichungen vom Referenzwert der Einzelschichten lagen für Titan bei

etwa 3 % und Silber geringfügig über 4 % und bestätigen das gute Ergebnis. Aufgrund des hohen Messaufwandes insgesamt, bedingt durch die signifikanten Einschränkungen beim institutseigenen X-Strata 960 konnte in diesem Zusammenhang nur eine geringe Anzahl an Proben untersucht werden dennoch ist zu erwarten, dass sie die guten Ergebnisse bei Anwendung auf ein neues Messgerät gut übertragbar sind und zur Prozesskontrolle eingesetzt werden könnte.

3.6 Randeinfluss durch Substrathalter

Die Beschichtung an der Prototypanlage ATON 500 Ev+Sp erfolgt von der Unterseite der Substrate. Hieraus ergibt sich besonders die Schwierigkeit einer vollflächigen Beschichtung der Substrate aufgrund der Abschattung nicht optimierter Substrathalter. Zusätzlich besteht eine große Möglichkeit der Beschichtung unerwünschter Bereiche der Siliciumwafer, wie beispielsweise die Rückseite oder Waferkante (Kurzschluss des pn-Übergangs bei Solarzellen). Im Rahmen der Arbeit wurden deshalb Untersuchungen zur Optimierung und Entwicklung eines geeigneten Substrathalters durchgeführt.

3.6.1 Entwicklung Substrathalter zur vollflächigen Beschichtung

Ausgehend von verschiedenen Ansätzen aus ähnlichen Anwendungen (z.B. im PECVD⁸-Bereich) wurden zunächst Halterungen mit Stiften unterschiedlicher Form (Dreieck, Raute) und Größe hergestellt, welche im Vergleich zum vorhandenen Konzept (hierbei liegt der Waferrand auf jeder Seite etwa 5 mm vollflächig auf) eine merkliche Reduzierung der Abschattungsflächen bewirkten. Dennoch bestand weiterhin die Möglichkeit einer Beschichtung der Rückseite und der Waferkanten. Aus diesem Grunde wurde ein besonders Erfolg versprechendes Konzept mit einer abgeschrägten Auflagefläche umgesetzt. Hierbei liegt nur

⁸ Aus dem Englischen: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung)

die Kante des Wafers auf dem Substrathalter und reduziert die Abschattungsfläche auf ein Minimum.

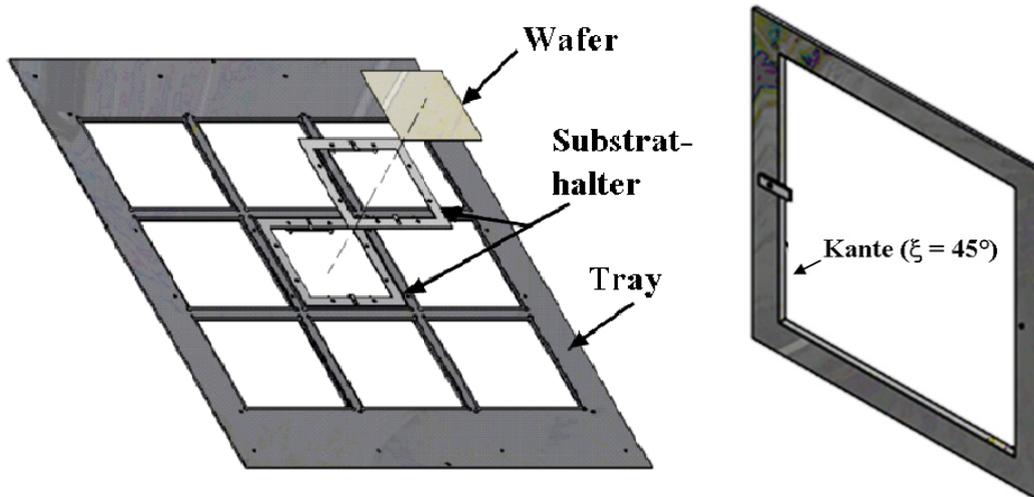


Abbildung 3.27: Explosionszeichnung der Einbindung des Substrathalters in das vorhandene Traykonzept (links) und vergrößerte Darstellung des Substrathalters mit abgeschrägter Kante (rechts).

In Abbildung 3.27 ist die Einbindung der Substrathalter in das bestehende Traykonzept veranschaulicht. Die Explosionszeichnung (Abbildung 3.27 links) zeigt die Positionierung der Substrathalter und Wafer auf dem bestehenden Tray; die Beschichtung erfolgt von der Unterseite. In Abbildung 3.28 sind zwei Ausführungsformen der Substrathalter im Querschnitt dargestellt.

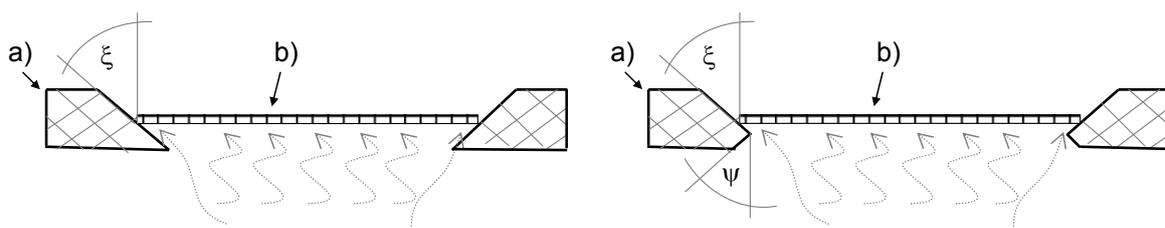


Abbildung 3.28: Querschnitt zweier unterschiedlicher Ausführungsformen des Substrathalters. Substratauflagefläche mit abgewinkelter Kante (a) um den Winkel (ξ) und Substrat (b) (links) und mit zusätzlicher Kante (ψ) zur Verbesserung der Strömungseigenschaften (rechts).

Aufgrund der abgeschrägten Kante (a) um den Winkel $\xi = 45^\circ$ ist gewährleistet, dass der zu beschichtende Wafer (b) nur auf seiner eigenen Kante aufliegt und eine Beschichtung der dem Target zugewandte Seite vollflächig möglich ist. Durch das Anbringen einer zweiten schrägen Kante mit dem Winkel ψ kann ein

Teilchenfluss positiv beeinflusst werden. Die Entwicklung ist momentan im Prozess der Patentierung [68] und könnte auch für andere Anwendungen, bei der eine Prozessierung von der Unterseite notwendig ist, von Vorteil sein. Neben der Möglichkeit einer vollflächigen Beschichtung kann durch dieses Verfahren zusätzlich verhindert werden, dass eine unerwünschte Beschichtung der Waferkanten oder der dem Plasma abgewandten Seite erfolgt. Zur Untersuchung des Randeinflusses wurden die Rasterkraftmikroskopie und die Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet.

3.6.2 Untersuchung der Schichtdickenabnahme

Die Untersuchung des Randeinflusses des Substrathalters wurde an FZ-Material ($A = 125 \times 125 \text{ mm}^2$) durchgeführt. Alle Proben wurden sowohl mit dem AFM als auch mit dem XRF (X-Strata 960) vermessen. Hierbei wurde jeweils von der Mitte jeder Waferkante zur Wafermitte hin gemessen. An jeder Kante wurden acht Messungen mit größer werdendem Abstand zum Rand für XRF und AFM durchgeführt. Die Untersuchung wurde insgesamt an 15 FZ-Wafern mit identischen Titanschichten ($d_{\text{Ti}} \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$) durchgeführt. Insgesamt wurden jeweils 480 Einzelmessungen (8 Messpunkte mit unterschiedlichem Abstand, 4 Kanten pro Wafer, 15 FZ-Wafer) am Rasterkraftmikroskop und mit dem Röntgenfluoreszenzmessgerät durchgeführt. Um Randeffekte weitestgehend zu minimieren, wurde nur die mittige Position des Trays zur Beschichtung der Messwafer genutzt. Eine weitere Einschränkung könnte in der Genauigkeit der hergestellten Substrathalter liegen. Deshalb wurden die Messungen der einzelnen Kanten miteinander verglichen und hieraus das Verhalten der Auflagekonfiguration bzgl. der Schichtdickenänderung beobachtet (vgl. Abbildung 3.29). Die Untersuchungen zeigen, dass bereits direkt an der Kante (minimaler Randabstand bei AFM-Messung $d_{\text{R1}} = 1 \text{ nm}$) eine Titanschicht vorhanden ist, welche im Mittel etwa 25 % der Gesamtschichtdicke beträgt.

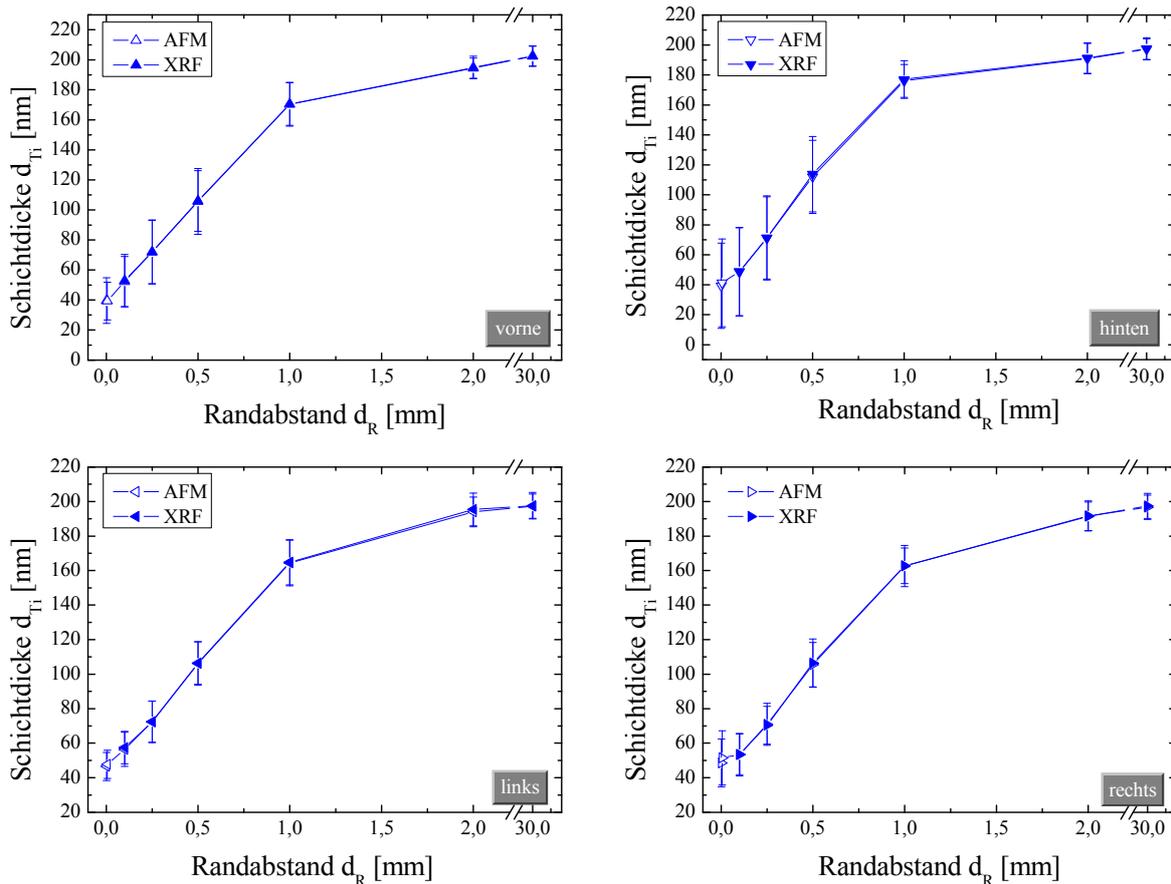


Abbildung 3.29: Gemessene Schichtdicke gesputterter Titanschichten in Abhängigkeit des Randabstandes, der Messposition am Wafer (vorne, hinten, links und rechts) und Vergleich zwischen Messung mit AFM und XRF.

Die gewünschte Schichtdicke ($d_{soll} = 200$ nm) konnte – unabhängig von der gewählten Kante – gleichermaßen bei $d_R = 30$ mm gemessen werden. Unterschiedliche Schichtdicken sind besonders bei Randabständen $d_R < 0,5$ mm beobachtbar. Aufgrund der Gleichmäßigkeit zwischen rechter und linker Kante, und den Unterschieden für die Messpositionen vorne und hinten, kann davon ausgegangen werden, dass dies dem dynamischen Verhalten des Abscheidungsprozesses zuzuordnen ist. Wird der Randabstand vergrößert, sind keine Unterschiede in der gemessenen Schichtdicke feststellbar. Bereits ab einem Abstand von $d_R = 1$ mm von der Kante des Wafers befinden sich bereits ca. 80 % der gewünschten Schichtdicke auf den Substraten. Durch ein optimiertes Messen der Schichtdicken mit dem X-Strata 960 (Kalibrierung zwischen jeder Messung) auf einer Pb-Unterlage konnten die Genauigkeiten (im Vergleich zu 3.5.4.2) erheblich verbessert werden der Aufwand ist mit dem gewählten Vorgehen sehr hoch. Der

Vergleich mit den AFM-Resultaten zeigt die hohe Genauigkeit für das gewählte Vorgehen (vgl. Abbildung 3.30).

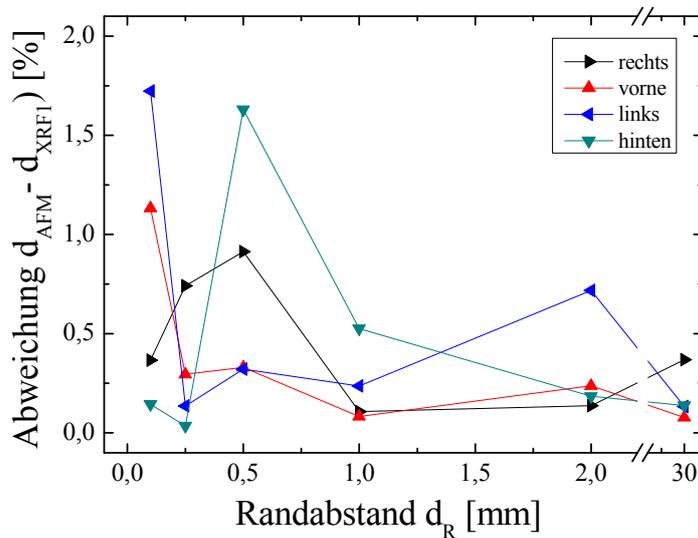


Abbildung 3.30: Relative Abweichung der gemessenen Schichtdicken mit dem Rasterkraftmikroskop und am Röntgenfluoreszenz-messplatz in Abhängigkeit des Randabstandes und der zu vermessenden Waferkante.

Die Abbildung zeigt, dass selbst bei sehr geringen Randabständen ($d_R = 0,1$ mm) die maximale Abweichung mit $\Delta d \sim 1,8$ % sehr gering ist und beide Messmethoden sehr gut zur Charakterisierung der Schichtdickenabnahme – beim verwendeten Substrathalter – geeignet sind. Die Messgenauigkeit wird beim XRF-Messgerät vornehmlich durch die Wahl des Kollimators beeinflusst und durch die regelmäßige Neukalibrierung zwischen den einzelnen Messungen. Aufgrund der Ergebnisse zum Einfluss der Auflagefläche des Substrathalters kann von einer nahezu vollflächigen Beschichtung ausgegangen werden. Bei einem geringen Randabstand von 0,4 mm beträgt die Schichtdicke bereits 50 % der gewünschten Schichtdicke, bei einem Abstand von 1,5 mm erreicht die Schichtdicke bereits 90 % des gewünschten Wertes.

3.7 Kapitelzusammenfassung

Im aktuellen Abschnitt wurde auf verschiedene, charakteristische Größen beim Sputtern metallischer Schichten eingegangen. Es wurde durch Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop die Struktureigenschaften der Schichten mit dem Strukturzonenmodell von Thornton vergleichend bewertet. Die maximal detektierten Temperaturen beim Abscheiden der Schichten lassen – zusammen mit den REM-Aufnahmen – für den möglichen Prozessraum den Schluss zu,

dass alle abgeschiedenen Schichten im Bereich der Zonen 1 und T sind. Weiterhin konnte gezeigt werden (vgl. Tabelle 3.2), dass die Schichten sehr homogen abgeschieden werden können und die Abweichung der Schichtdicke im Mittel kleiner fünf Prozent beträgt. Zusätzlich wurde das Verhalten des spez. Widerstandes dünner, gesputterter Schichten in Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen näher untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine lineare Anpassung und den hieraus korrigierten Werten das besondere Verhalten des spez. Widerstandes sehr gut abgebildet werden kann. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes diene in erster Linie zur Evaluation der indirekten Schichtdickenbestimmung über den gemessenen Schichtwiderstand. Es sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die Schichtdickenmessung in einen zerstörungsfreien, inlinefähigen Modus direkt an den Proben durchzuführen. Hierbei waren besonders die Einflüsse des Substrates, der Oberflächenbeschaffenheit und die Möglichkeit der Messung von Mehrschichtsystemen wichtige Kriterien zur Beurteilung der untersuchten Messprinzipien.

Im ersten Teil des Vergleichs wurde die Wirbelstrommethode näher betrachtet. Es wurde gezeigt, dass der spezifische Widerstand dünner, gesputterter Schichten mit der Schichtdicke steigt, und nicht als konstant betrachtet werden kann. Unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen konnten die Werte aus der Messung korrigiert werden, müssen aber bei jeder Messung mit berücksichtigt werden. Zusätzlich konnten nur Einschichtsysteme mit der Wirbelstrommethode bestimmt werden; hierbei wirken sich zusätzlich die Oberfläche und das Substratmaterial selbst negativ auf die Genauigkeit aus. Unter Berücksichtigung der möglichen Messfehler betrug die Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung bis zu ± 20 Prozent (ohne Berücksichtigung von λ_0) und etwa ± 8 Prozent mit den korrigierten Werten (bei $d \sim 120$ nm).

Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet (im Vergleich zur indirekten Bestimmung über den Schichtwiderstand) die Möglichkeit der direkten Messung der Schichtdicke. Es konnte an unterschiedlichen Messgeräten gezeigt werden, dass die Bestimmung der Schichtdicke für einzelne Metallschichten, aber besonders auch für Mehrschichtsysteme sehr gut möglich ist (vgl. Abbildung 3.25 und Abbildung 3.26). Sehr positiv zu bewerten, ist die Unempfindlichkeit gegenüber dem Substratmaterial und besonders der Oberflächenbeschaffenheit (sägerau, texturiert oder mit Inkjetlack maskiert). Die exakte Messung ist bei dieser Me-

thode sehr stark an die Kalibrierung des Gerätes gebunden, führt aber dann zu einer sehr Erfolg versprechenden Möglichkeit einer regelmäßigen Prozesskontrolle bei der Abscheidung metallischer Schichten (Einzel- oder Mehrschichtsysteme). Die Abweichung zu den Referenzmessungen mit dem AFM betragen für die unterschiedlichen Metallschichten im Mittel nur zwischen 4-6 %, und sind somit auch im direkten Vergleich zu den bestimmten Schichtdicken der Einzelschichtsysteme aus der Schichtwiderstandsmessung ($f \sim 8\%$ mit korrigierten Werten) zu bevorzugen.

Ein weiterer Einfluss beim dynamischen Magnetron-Sputterverfahren – bei einer von der Unterseite durchgeführten Beschichtung – ergibt sich durch mögliche Abschattungsverluste durch die Auflagepunkte der Substrate. Ein speziell für diese Art der Prozessierung entwickelter Substrathalter konnte mit den optimierten Einstellungen des Röntgenfluoreszenzmessgerätes hinsichtlich der Schichtdickenabnahme zum Waferrand hin untersucht werden. Die Ergebnisse zeigten, dass selbst bei geringstem Abstand (1 bzw. 5 nm mit dem AFM) bereits im Mittel etwa 25 % der gewünschten Schichtdicke vorhanden sind und bei einem Abstand von etwa 1 mm bereits 80 Prozent des Vorgabewertes erreicht sind. Die Vergleichsmessungen (XRF und AFM) zur Schichtdickenabnahme zeigten außerdem eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Schichtdicken (Abweichung $< 2\%$), auch wenn die Vorgehensweise (ständige Neukalibrierung des XRF) keinem typischen Vorgehen bei einer Messreihe entspricht, aber aufgrund der besonderen Eigenschaften dieses Messgerätes notwendig waren.

4 Einfluss des Magnetron-Sputterverfahren auf die Grenzflächen-Störstellendichte

4.1 Problemstellung

Die Verwendung des Magnetron-Sputterverfahren führt zu einer unerwünschten Reduzierung der Ladungsträgerlebensdauer bei SiO₂-passivierten kristallinen Silicium-Solarzellen [69]. So wurde beispielsweise von Di Maria [40] und Powell [70] angenommen, dass die Veränderung der SiO₂-Passivierung bzw. der Grenzfläche zwischen SiO₂-Si auf elektromagnetische Strahlung zurückzuführen sei. Dennoch existierten bisher keine exakten Aussagen über die Wirkungsmechanismen beim dynamischen Magnetron-Sputterverfahren zur Metallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen, welche mit einer SiO₂-Schicht passiviert sind. Zur Identifikation der Einflussgrößen des Sputterprozesses, welche eine Schädigung vornehmlich hervorrufen, werden Untersuchungen zum Energieeintrag bzw. zum Wärmestrom und zur elektromagnetischen Strahlung durchgeführt. Die Emissionen des Plasmas werden zum einen anhand durchgeführter Temperaturmessungen zur Bestimmung des Gesamtenergieeintrages und durch Gegenfeldanalysen zur Bestimmung des Ionenenergieeintrages untersucht. Weiterhin wird der Anteil einer kurzwelligigen Strahlung durch eine Messung mit bereichsensitiven Photodioden und einem Flat-Field-Spektroskop analysiert. Die Ergebnisse werden mit Untersuchungen an Teststrukturen verglichen und bewertet.

4.2 Wärmefluss und Energieeintrag

Der entstehende Wärmefluss bzw. Wärmestrom (ausgehend von der Wärmeenergie $dQ = c \cdot m \cdot dT$) beim Magnetron-Sputterverfahren wird durch Messung des Temperaturverlaufs ermittelt. Zusätzlich kann der Beitrag des verwendeten Prozessgases (Argon) zum Gesamtwärmefluss über eine Gegenfeldanalyse be-

stimmt werden. Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Experimente zur Ermittlung des Gesamtwärmestroms und des Ionenenergieeintrages.

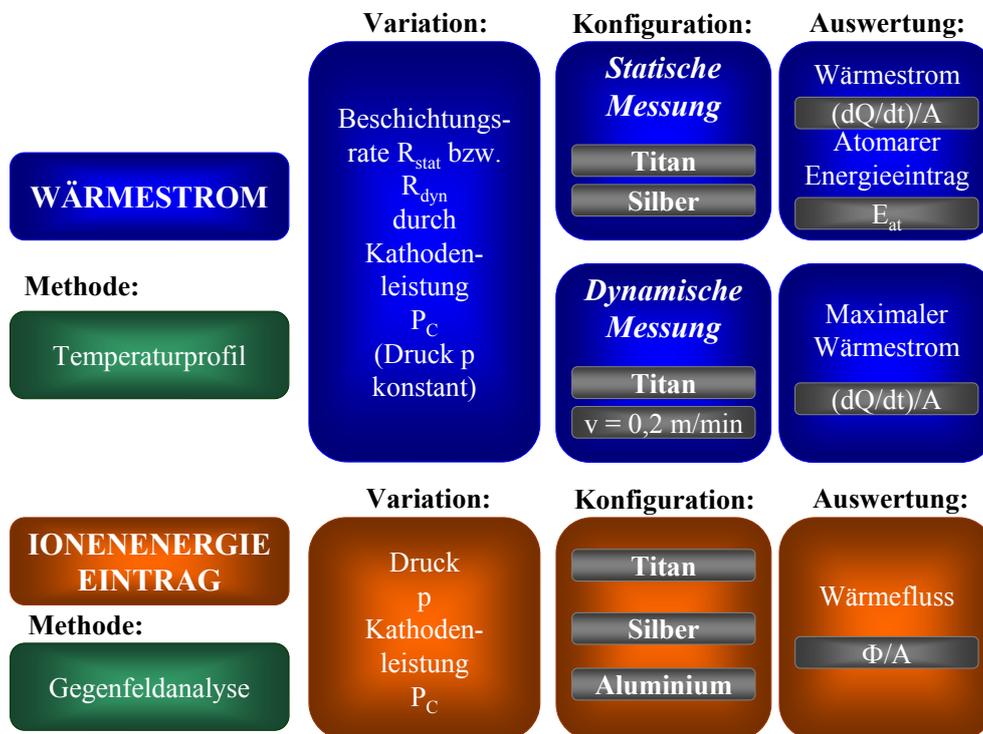


Abbildung 4.1: Übersicht zur Bestimmung des Gesamtwärmestroms und des Ionenenergieeintrages.

Im ersten Teil der Untersuchung werden Temperaturprofile bei unterschiedlichen Prozesseinstellungen am Ti- und Ag-Rotationstarget durchgeführt. Eine statische Messung, in der ursprünglich dynamisch konzipierten Inlineanlage, konnte durch manuelles Einbringen des Transportcarriers (mit dem Messaufbau) in den Prozessbereich, bei gleichzeitigem Deaktivieren des Transportsystems, realisiert werden. Zur Bestimmung des Ionenenergieeintrages wurde eine Gegenfeldsonde etwa an der Stelle, welches der Waferposition beim Prozessieren entspricht, positioniert und der Ionenstrom bzw. die Ionenstromdichte für verschiedene Prozessvariationen bestimmt. Hieraus konnte der entstehende Wärmefluss, welcher aufgrund des quasistatischen Verhaltens direkt als Energie bzw. Energieeintrag übertragen werden kann, bestimmt werden. Mit den bereits gewonnenen Erkenntnissen aus dem Gesamtwärmestrom kann der Anteil der Argonionen am Gesamtwärmefluss ermittelt werden.

4.2.1 Grundlagen zur Bestimmung des Energieeintrages

Im Folgenden wird zunächst der Messaufbau mit den Ergebnissen zur Anordnung der Thermoelemente auf dem Substrat gezeigt und die Berechnungsgrundlagen zur Bestimmung des Wärmeflusses unter statischen und dynamischen Abscheideprozessen werden erläutert.

Messaufbau

Zur Bestimmung des Temperaturprofils wurde ein Datenlogger der Firma Data-paq verwendet. Zur Vermeidung möglicher Temperaturschwankungen über die Trayfläche wurde für alle Messungen nur die mittige Waferposition als Messsubstrat verwendet. Der Versuchsaufbau wurde sowohl für die dynamische, als auch für die stationäre Temperaturmessung beibehalten. Abbildung 4.2 (Aufsicht) zeigt den Tray der Prototypanlage zum dynamischen Sputtern metallischer Schichten mit dem mittig positionierten Messwafer ($A = 156,25 \text{ cm}^2$), den Datenlogger Q18 (der Fa. Datapaq) und das angeschlossene Thermoelement Typ K auf der Waferoberseite.

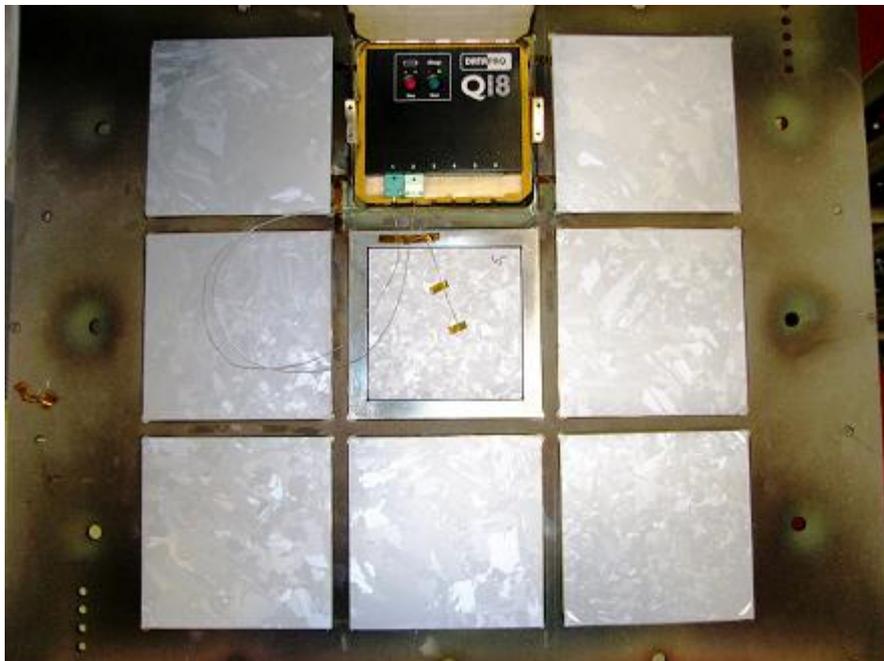


Abbildung 4.2: Messaufbau zur Temperaturmessung beim Magnetron-Sputterverfahren mit Datenlogger der Fa. Datapaq (Typ Q18) und Thermoelementen (Typ K).

In einer Voruntersuchung wurde ermittelt, welchen Einfluss die Position des Thermoelements auf das Messergebnis hat. Hierzu wurde je ein Thermoelement auf der dem Plasma zugewandten und abgewandten Seite des Messwafers befestigt und der Temperaturverlauf aufgenommen. In Abbildung 4.3 ist der Vergleich zwischen der Messung mit den unterschiedlich positionierten Thermoelementen bei verschiedenen Kathodenleistungen (10 kW und 20 kW) zum Abscheiden von Titan bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ dargestellt. Der Temperaturanstieg zeigt bei $P_C = 10 \text{ kW}$ einen signifikanten Unterschied zwischen der Messung mit den beiden Thermoelementen und führt, neben einem zeitlichen Versatz, zu unterschiedlichen Maximaltemperaturen ($T_{\text{Max_10kW_Oberseite}} 94,3 \text{ °C}$ und $T_{\text{Max_10kW_Unterseite}} 119,1 \text{ °C}$) und abgeflachtem Kurvenverlauf, wohingegen die Ergebnisse bei $P_C = 20 \text{ kW}$ nahezu identisch sind.

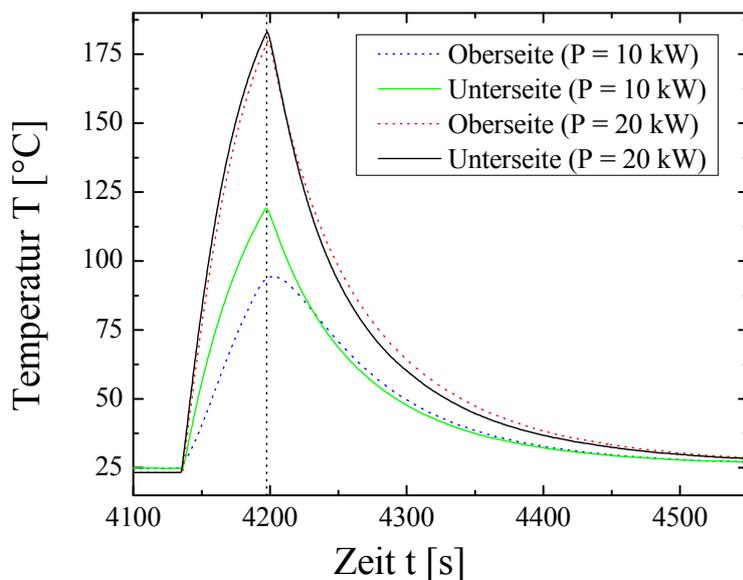


Abbildung 4.3: Temperaturprofil eines statischen Sputterprozesses mit unterschiedlich positionierten Thermoelementen.

Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Unterschiede hauptsächlich durch die Wärmeleitfähigkeit des Siliciumsubstrats hervorgerufen sind. Mit Hinblick auf die Nutzung des Magnetron-Sputterverfahrens zur Vorderseitenmetallisierung ist besonders die dem Plasma zugewandte Seite von Interesse. Deshalb wird die Messung an der Unterseite des Wafers zur Auswertung des Energieeintrages für alle Versuchsteile herangezogen.

Berechnungsgrundlagen

Die Bestimmung des Energieeintrages erfolgte durch die Ermittlung der Temperaturverläufe für statische und dynamische Abscheideprozesse. Hieraus ergaben sich für den statischen Sputterprozess annähernd gleiche Kurvenverläufe für alle Prozesseinstellungen, wie beispielhaft in Abbildung 4.4 dargestellt.

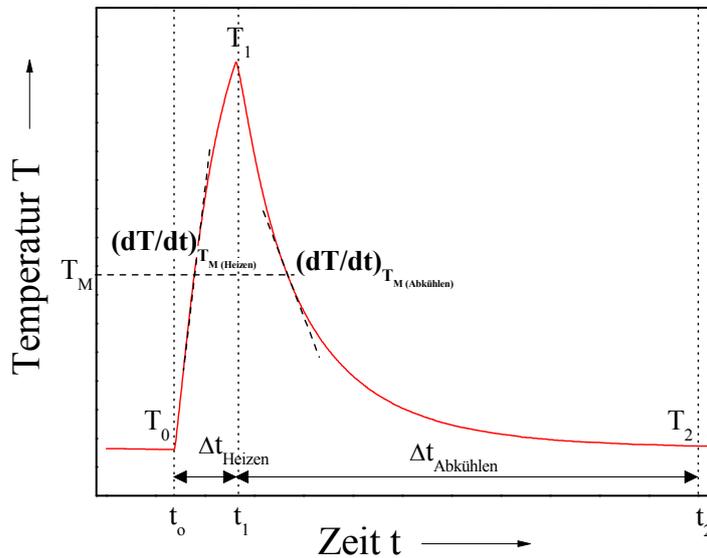


Abbildung 4.4: Temperaturprofil eines statischen Sputterprozesses mit den zur Berechnung des Energieeintrages charakteristischen Punkten.

Das Temperaturprofil gliedert sich in die Aufheizphase t_0 - t_1 und die Abkühlzeit t_1 - t_2 für alle statischen Messungen des Sputterprozesses. Die Anfangstemperatur T_0 bezeichnet den Beginn der Aufheizphase bis zum Ausschalten der Kathode bei T_1 (maximale Temperatur); die Abkühlphase ist bei T_2 abgeschlossen. Die zugeführte Wärmemenge Q ist direkt proportional zur Temperaturänderung. Unter der Voraussetzung, dass für die gesamte Messdauer die Kathodenleistung P_C und der Prozessdruck p konstant bleiben, ergibt sich für den gesamten Prozess ein konstanter Wärmefluss dQ/dt , welcher sich wie folgt zusammensetzt [71]:

$$\frac{dQ}{dt} = c \cdot m \cdot \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Heizen}} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Abkühlen}} \right] \quad [W] \quad (4.1)$$

Hierbei bezeichnet c die spezifische Wärmekapazität und m die Masse der Messprobe.

Der Anteil $(dT/dt)_{\text{Abkühlen}}$ entspricht der Strahlungsleistung des Messwafers, welcher sich bei einem grauen Körper nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann wie folgt berechnen lässt [72].

$$P_e = \varepsilon \cdot A_{Str} \cdot \sigma \cdot T^4 \quad [W] \quad (4.2)$$

Mit dem Emissionsgrad ε , der Abstrahlungsfläche A_{Str} (Vorder- und Rückseite), der Stefan-Boltzmann-Konstante σ und der absoluten Temperatur T des Körpers.

Aus Abbildung 4.4 ist ersichtlich, dass zu Anfang und gegen Ende der Aufheizphase eine Abweichung vom linearen Temperaturanstieg stattfindet. Dies ist einerseits durch das Ein- und Ausschaltverhalten der Kathode und durch die Veränderung des Messwafers (Metallabscheidung auf der Probe) begründet. Aus diesem Grunde wird die vorgeschlagene Methode von Thornton [73] herangezogen und bei der mittleren Temperatur T_M (vgl. Abbildung 4.4) der Wärmefluss bestimmt:

$$T_M = \frac{\int_{t_0}^{t_2} T(t) dt}{(t_2 - t_0)} \quad [^\circ C] \quad (4.3)$$

Zur Messung der Temperatur wurden Thermoelemente des Typs K (NiCr/NiAl) mit einem temperaturbeständigen Klebestreifen auf kristalline Siliciumwafer mit einer Fläche $A = 156,25 \text{ cm}^2$ befestigt. Der flächenbezogene Wärmefluss ergibt sich demnach für alle Messungen zu:

$$\frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \frac{c_{Si} \cdot m_{Wafer}}{A} \cdot \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{T_M (Heizen)} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T_M (Abkühlen)} \right] \quad \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (4.4)$$

Die gezeigten Zusammenhänge beziehen sich auf statische Temperaturmessungen, können aber für Teilbereiche auch zur Berechnung des Wärmestroms für dynamische Temperaturmessungen herangezogen werden. In Abbildung 4.5 ist das Temperaturprofil eines dynamischen Abscheideprozesses mit einer Transportgeschwindigkeit $v = 0,2 \text{ m/min}$ skizziert. Im Unterschied zur statischen Messung ergibt sich für dynamische Prozesse ein unterschiedlicher Wärmefluss dQ/dt aufgrund der Bewegung zur Targetmitte.

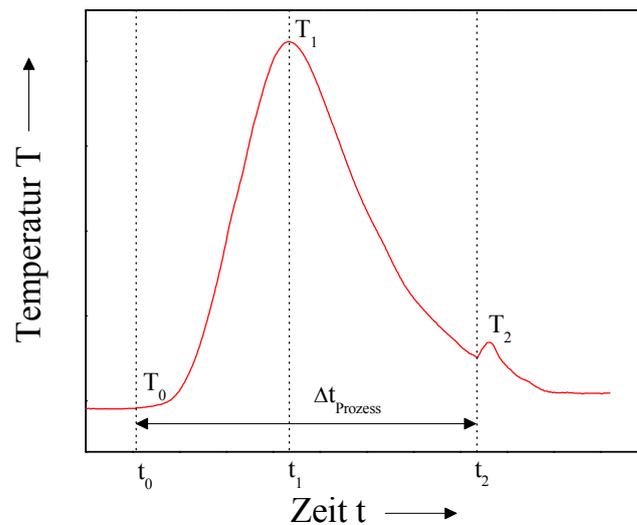


Abbildung 4.5: Temperaturprofil eines dynamischen Sputterprozesses mit den zur Berechnung des Energieeintrages charakteristischen Punkten.

Die Temperatur T_0 steigt vom Zeitpunkt t_0 bis zum Maximum T_1 zum Zeitpunkt t_1 (an dem sich der Wafer direkt unter dem Target befindet) und sinkt bis zu t_2 auf die Temperatur T_2 kurz vor dem Belüften der Anlage. Der Wärmefluss lässt sich aufgrund des variablen dT/dt nicht wie bei der statischen Messung bestimmen. Dennoch kann Wärmefluss dQ/dt im Bereich der Targetmitte aus dem Kurvenverlauf der dynamischen Messung und aus der Abkühlkurve der statischen Messung ermittelt werden. Hierzu wird in Gleichung (4.4) die mittlere Temperatur T_M durch $T(x)$ ersetzt und zum ermittelten Wärmefluss der Strahlungsanteil aus der statischen Messung bei der entsprechenden Temperatur addiert.

$$\left(\frac{dQ}{dt} \right)_{Dyn} = \frac{c_{Si} \cdot m_{Wafer}}{A} \cdot \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{T(x)_{Dyn}} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T(x)_{Abkühlen,Stat}} \right] \quad (4.5)$$

Der nach Gleichung (4.5) bestimmte Wärmeflüsse im Bereich der Targetmitte sollte bei guter Übereinstimmung dem Wärmefluss aus der statischen Messung (bei gleicher Kathodenleistung) entsprechen. Neben der Bestimmung des Wärmeflusses, kann aus den ermittelten Temperaturprofilen der statischen Messung der atomare Energieeintrag E_{at} bestimmt werden. In einer Publikation von

Thornton [73] wurde angenommen, dass sich der atomare Energieeintrag wie folgt abschätzen lässt:

$$E_{at} = U_0 + E_{kin} + E_P \quad [eV] \quad (4.6)$$

Hierbei ist U_0 die Kondensationswärme, E_{kin} die kinetische Energie und E_P die Plasmastrahlung.

Hieraus ergibt sich ein atomarer Energieeintrag in Abhängigkeit der Atommasse, wie in Abbildung 4.6 dargestellt.

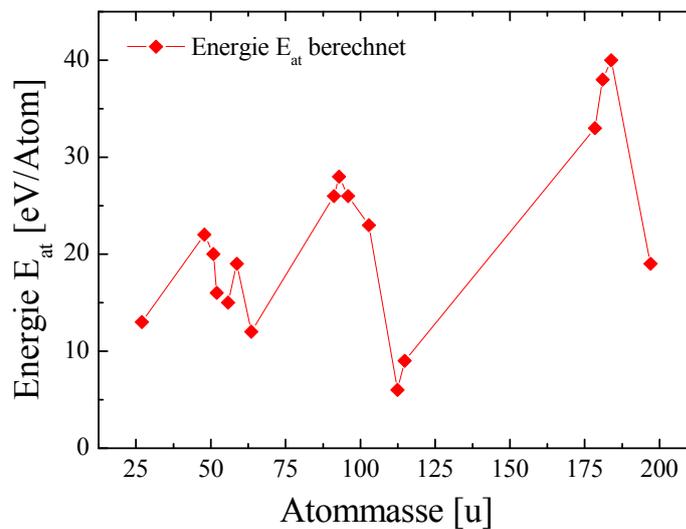


Abbildung 4.6: Berechneter atomarer Energieeintrag in Abhängigkeit der Atommasse nach Thornton [73].

Die berechneten Energieeinträge beziehen sich auf Argon als Prozessgas und wurden für die Elemente zwischen $m = 27$ u (Al) und $m = 197$ u (Au) durchgeführt. Beispielsweise wurde für Titan (mit $m = 47,867$ u) der atomare Energieeintrag zu $E_{at} = 22$ eV berechnet. Im Rahmen des Experimentes konnte der atomare Energieeintrag für statische Messungen direkt über die Bestimmung der Anzahl der Atome ermittelt werden.

Fehlerbetrachtung

Zur exakten Bestimmung des Wärmestroms nach Gleichung (4.1) müsste noch die Wärme der Thermoelementdrähte Q_w berücksichtigt werden, welche aber nach Thornton [71] aufgrund der geringen Drahtdurchmesser vernachlässigt werden kann. Weiterhin wurde eine konstante spezifische Wärmekapazität c_{Si} für alle Messungen angenommen; in Wirklichkeit ändert sich diese in Abhängigkeit der Debye-Temperatur. Zusätzlich ändert sich der Substrataufbau und somit die zur Berechnung des Wärmeflusses benötigte Masse und die Strahlungsleistung mit der Dauer der Messung. Geringe Schwankungen beim Ein- und Ausschalten der Plasmaquelle können das Ergebnis zusätzlich beeinflussen. Die Bestimmung der abgeschiedenen Metallschichten erfolgte ohne Berücksichtigung der Abschattung durch das etwa 1 cm^2 große Klebeband zur Befestigung der Thermoelemente an der Unterseite des Messwafers, wodurch ein geringer systematischer Fehler entstand, welcher für alle Messungen gleich blieb. Zusammengefasst sollten die Ergebnisse – in Bezug auf [71] – mit einem Fehler von $\pm 10 \%$ zu bestimmen sein.

4.2.2 Statische Messung

Zur Bestimmung des Energieeintrages wurden stationäre Temperaturmessungen durchgeführt. Hierzu wurde das Transportsystem der Prozesskammer entkoppelt, der Versuchsaufbau direkt in der Prozesskammer über dem Target positioniert und Messungen am Ti- und Ag-Rotationstarget mit definierten Aufheiz- und Abkühlphasen durchgeführt. In Abbildung 4.7 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur beim Abscheiden von Titan für unterschiedliche Abscheideraten R_{Stat} dargestellt. Der Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ wurde bei allen Versuchsteilen konstant gehalten. Unabhängig von der Beschichtungsrate, wurde eine Aufheizzeit von $t_{\text{Heizen}} \sim 60 \text{ s}$ gewählt und der zugehörige Wärmefluss ermittelt.

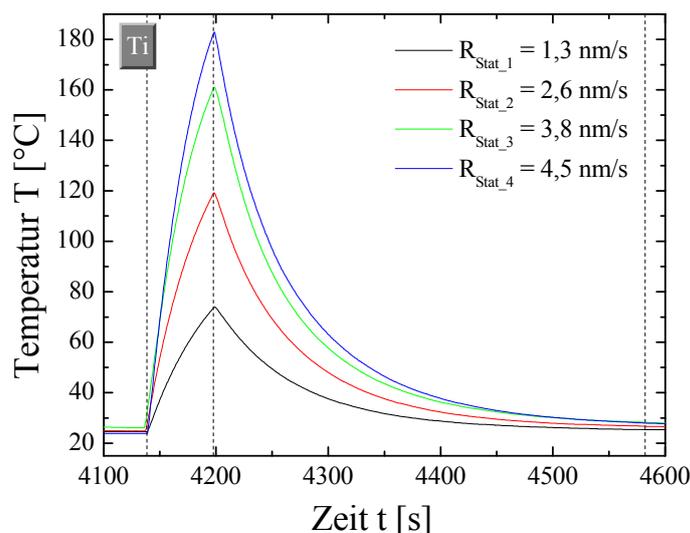


Abbildung 4.7: Temperaturverlauf am Titantarget bei unterschiedlichen Beschichtungsraten ($p = \text{konst.} = 0,13 \text{ Pa}$).

Die Abbildung zeigt, dass mit steigender Beschichtungsrate (entspricht höherer Kathodenleistung) dT/dt steigt und, wie erwartet, höhere Maximaltemperaturen erreicht werden; die maximale Temperatur stieg von $T_{\text{max}} = 72,8 \text{ °C}$ bei $R_{\text{Stat}} = 1,3 \text{ nm/s}$ auf $T_{\text{max}} = 180,0 \text{ °C}$ ($R_{\text{Stat}} = 4,4 \text{ nm/s}$) an und verdeutlichte die Abweichung vom linearen Temperaturanstieg bei steigender Beschichtungsrate, welches unter Anderem durch die größer werdende Metallschicht auf dem Messwafer und der veränderten spezifischen Wärmekapazität der Probe erklärt werden könnte. Die Bestimmung des Wärmeflusses erfolgte nach Gleichung (4.4), indem für die Aufheiz- und Abkühlphase dT/dt bestimmt wurde. In Abbildung 4.8 ist beispielhaft der Kurvenverlauf einer statischen Messung am Ti-Target bei einer Kathodenleistung $P_C = 20 \text{ kW}$ (entspricht $R_{\text{Stat}} = 4,48 \text{ nm/s}$) dargestellt und kann gleichermaßen für alle statischen Messungen am Ti- und Ag-Rotationstarget übertragen werden. Die Datenaufzeichnung erfolgte im Zeitintervall $\Delta t = 0,5 \text{ s}$; teilweise benötigte Zwischenwerte für die Temperatur T wurden durch Interpolation der vorhanden Daten ermittelt. Hierdurch konnte für den untersuchten Prozessbereich dT/dt an beliebiger Stelle betrachtet werden.

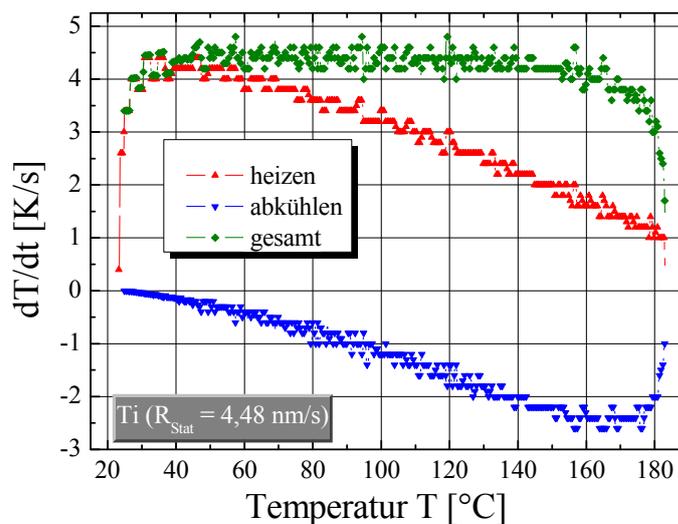


Abbildung 4.8: Vergleich zwischen den verschiedenen Anteilen aus Heizen und Abkühlen bei $R_{Stat} = 4,48 \text{ nm/s}$ am Titantarget.

Die Grafik zeigt den nahezu konstanten Verlauf $(dT/dt)_{gesamt}$ unter Berücksichtigung der Heiz- und Abkühlphase der Probe. Unsicherheiten in der Messung entstanden zu Beginn und am Ende des Plasmaprozesses, welche in der späteren Berechnung des Wärmeflusses unberücksichtigt blieben. Zu sehen ist, dass bereits kurz nach Prozessbeginn zwischen etwa $T = 30 \text{ °C}$ und 40 °C der gemessene Wert für $(dT/dt)_{Heizen}$ nahezu identisch mit der Gesamtänderung ist, da die Abstrahlung in diesem Bereich sehr geringe Werte einnimmt. Der Kurvenverlauf für die Strahlungsleistung zeigt ab $T \sim 170 \text{ °C}$ einen unerwarteten Anstieg für dT/dt (und somit eine reduzierte Strahlung), welches nach Gleichung (4.2) weiter wachsen sollte. Dies ist dem Ausschaltverhalten der Kathode zuzuordnen, da sich der gleiche Effekt bei allen Versuchsteilen mit unterschiedlicher Kathodenleistung und Temperaturbereichen gleichermaßen beobachten ließ. In Abbildung 4.9 sind die zusammengefassten Ergebnisse für $(dT/dt)_{gesamt}$ für alle am Titantarget durchgeführten Untersuchungen zum Energieeintrag im statischen Fall dargestellt.

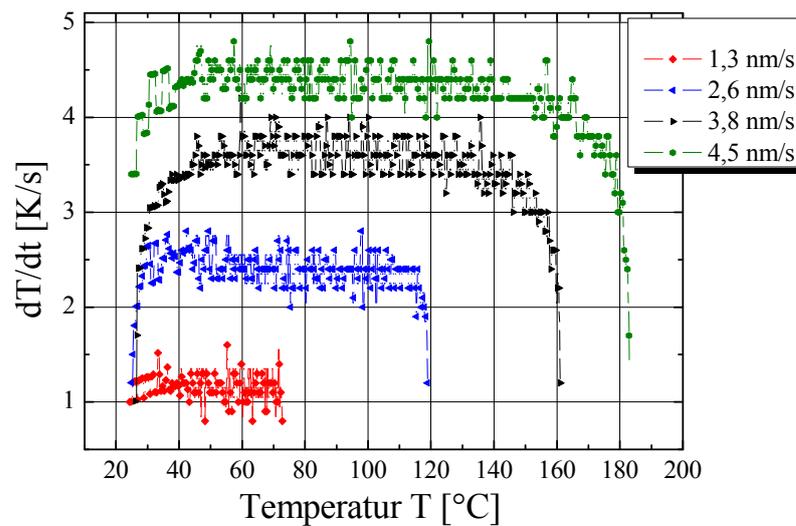


Abbildung 4.9: Vergleich der Änderung von dT/dt (gesamt) für unterschiedliche Beschichtungsraten in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 4.9 zeigt, dass die Gesamtänderung dT/dt direkt proportional zur Beschichtungsrate R_{Stat} ist und nur in den bereits erwähnten Anfangs- und Endbereichen nicht übereinstimmt. Aus der Gesamtänderung dT/dt kann unter Berücksichtigung der Wafermasse und der spezifischen Wärmekapazität der Wärmestrom für alle Prozesseinstellungen ermittelt werden.

Zur späteren Beurteilung der dynamischen Sputterprozesse wurden die Abkühlkurven bei unterschiedlichen Beschichtungsraten miteinander verglichen und in Abbildung 4.10 dargestellt.

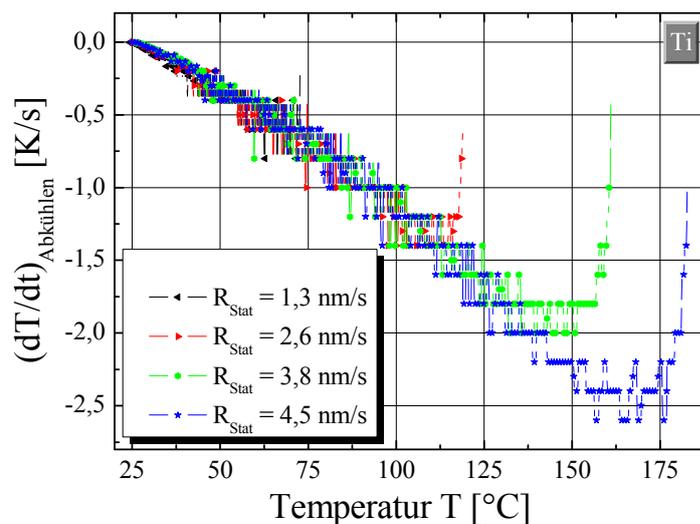


Abbildung 4.10: Abkühlkurve bei Titan für unterschiedliche Beschichtungsraten.

Unabhängig von der gewählten Beschichtungsrate R_{Stat} konnte für $(dT/dt)_{\text{Abkühlen}}$ das gleiche Verhalten beobachtet werden, Anstiege am Ende der Prozesse werden nicht berücksichtigt. Der durch Messung bestimmte Anteil $(dT/dt)_{\text{Abkühlen}}$ wird bei der späteren Untersuchung für dynamische Prozesse zu dem Anstieg dT/dt addiert.

Im zweiten Teil der statischen Messung wurden am Ag-Rotationstarget Temperaturprofile für unterschiedliche Beschichtungsraten aufgezeichnet und in gleicher Weise ausgewertet. Eine Erhöhung der Kathodenleistung führte auch hier zu dem erwarteten Temperaturanstieg; die zusammengefassten Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

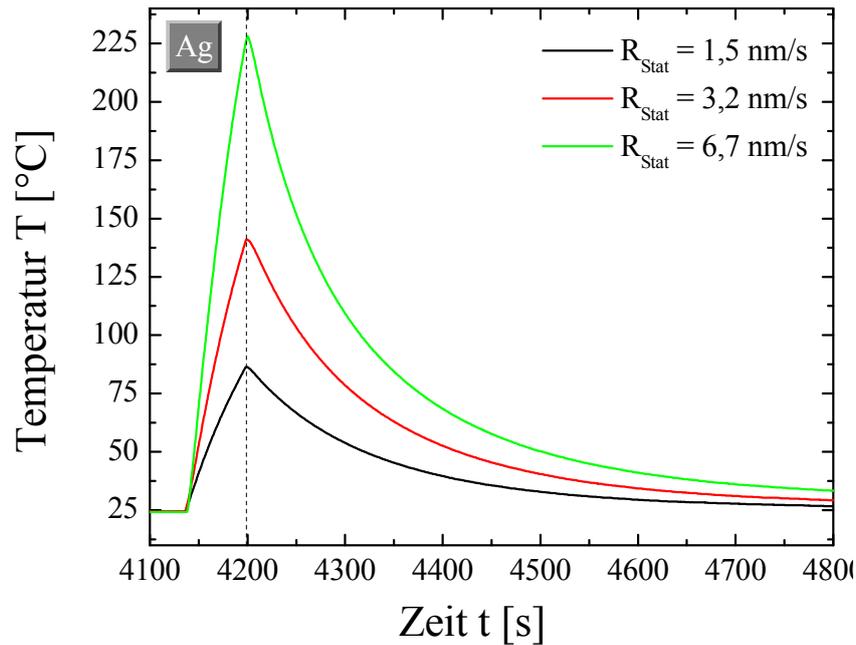


Abbildung 4.11: Temperaturverlauf am Silbertarget bei unterschiedlicher Beschichtungsrate ($p = \text{konst.} = 0,13 \text{ Pa}$).

Das Temperaturprofil ist durch die etwa 60 s andauernde Aufheizphase und die zehnminütige Abkühlphase charakterisiert. Der Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ konnte für alle Messungen konstant eingestellt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Beschichtungsraten zwischen Titan und Silber ($R_{\text{Stat_Ti}} = 1,3 \text{ nm/s}$ und $R_{\text{Stat_Ag}} = 6,7 \text{ nm/s}$) bei gleicher Kathodenleistung $P_C = 5 \text{ kW}$ wurde am Silbertarget eine Maximaltemperatur $T_{\text{Max}} = 228,1 \text{ °C}$ gemessen, im Vergleich zur geringen Maximaltemperatur für Titan ($T_{\text{Max}} = 72,8 \text{ °C}$) bei gleicher Kathodenleistung. Aus den erhaltenen Temperaturprofilen wurden in Abhängigkeit der Beschichtungsrate die Energieeinträge bestimmt.

4.2.2.1 Ergebnis der statischen Messung

Aus den erhaltenen Temperaturprofilen am Ti- und Ag-Target wurde nach Gleichung (4.4) der Wärmestrom berechnet. Hierzu wurde die Vorgehensweise wie in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 auf alle Experimente angewandt und bei der mittleren Temperatur T_M der flächenbezogene Wärmefluss in Abhängigkeit der Waferfläche bestimmt (vgl. Abbildung 4.12).

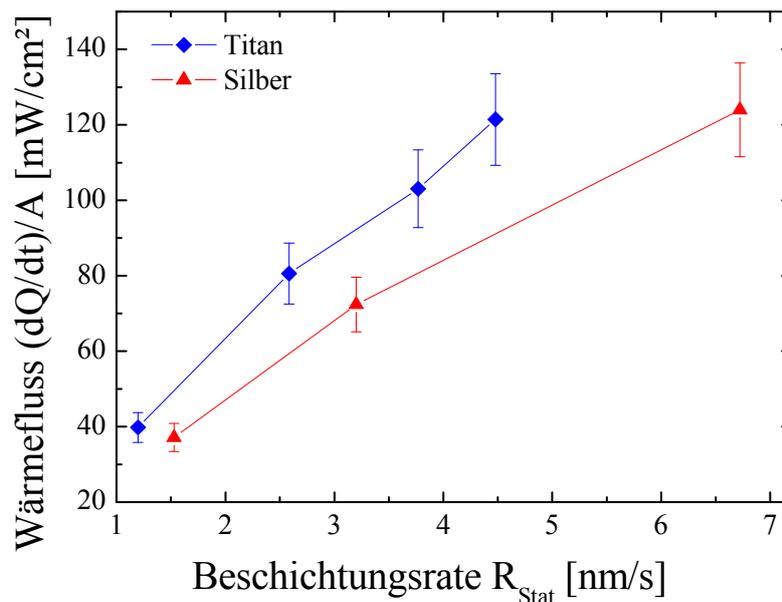


Abbildung 4.12: Vergleich des Energieeintrages (Ag, Ti) bei Änderung der Beschichtungsrate.

Die Abbildung zeigt den Anstieg des Wärmeflusses für Titan von $(dQ/dt)/A = (39,8 \pm 3,9) \text{ mW/cm}^2$ bei einer Beschichtungsrate $R_{\text{Stat}} = 1,3 \text{ nm/s}$ auf $(dQ/dt)/A = (121,4 \pm 12,1) \text{ mW/cm}^2$ ($R_{\text{Stat}} = 4,5 \text{ nm/s}$). Im Gegensatz hierzu stieg am Ag-Rotationstarget der flächenbezogene Wärmestrom von anfänglich $(dQ/dt)/A = (37,1 \pm 3,7) \text{ mW/cm}^2$ auf $(dQ/dt)/A = (123,9 \pm 12,4) \text{ mW/cm}^2$ bei $R_{\text{Stat}} = 6,7 \text{ nm/s}$. Bei einer Waferfläche von $A = 156,25 \text{ cm}^2$ entspricht dies einem Wärmestrom von $(dQ/dt)_{\text{Ti}} = 19,0 \text{ W}$ bzw. $(dQ/dt)_{\text{Ag}} = 19,4 \text{ W}$ für die höchsten untersuchten Beschichtungsraten. Die Ermittlung des Wärmeflusses für unterschiedliche Targetmaterialien für stationäre Sputterprozesse dient als Grundlage zur Untersuchung möglicher Einflüsse auf die Passivierungseigenschaften von Solarzellen, welche in Abschnitt 4.4 und 4.5 näher untersucht wurden.

Neben der Bestimmung des Gesamtwärmestromes wurde der atomare Energieeintrag E_{at} in Abhängigkeit der Beschichtungsraten ermittelt (vgl. Abbildung 4.13).

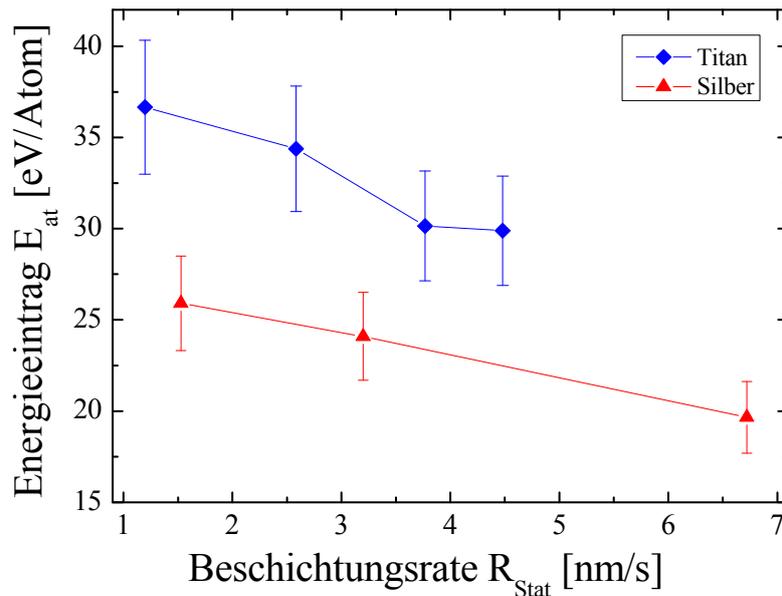


Abbildung 4.13: Atomarer Energieeintrag (Ag, Ti) bei Änderung der Beschichtungsrate.

Zur Bestimmung des atomaren Energieeintrages wurde für jede Temperaturmessung die Masse der Metallschicht bestimmt und hieraus die Anzahl der Atome ermittelt. Der atomare Energieeintrag ($E_{at} = e \cdot Q \cdot \Delta t_{Heizen} / N$) wurde für eine konstante Prozesszeit von 60 s für alle Versuchsteile ermittelt. Die Grafik zeigt, dass der atomare Energieeintrag bei steigender Beschichtungsrate (entspricht steigender Kathodenleistung) sinkt; dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Thornton [73] und Drüsedau [74]. Zu beachten ist hierbei, dass der atomare Energieeintrag nach Gleichung (4.6) neben dem Anteil aus Kondensationswärme (z.B. $U_0 = 4,86$ eV bei Titan) noch die kinetische Energie und den Anteil aus der Plasmastrahlung enthält. Der Energieeintrag ist nicht zwingend ausreichend, um bereits angelagerte Atome von der festen in die gasförmige Phase zu befördern, da hierbei auch die Zeitabstände (welche nicht erfasst sind) zwischen den auftreffenden Atomen von Bedeutung sind.

4.2.3 Dynamisches Temperaturprofil

Die Untersuchungen der statischen Prozesse dienen als Grundlage zur Bewertung dynamischer Magnetron-Sputterverfahren und sollten eine Beurteilung der Veränderung der Passivierungseigenschaften kristalliner Silicium-Solarzellen ermöglichen. Neben den bereits erwähnten Fehlerquellen (Abschnitt

Fehlerbetrachtung) ergeben sich für dynamische Prozesse weitere Einflussfaktoren auf das Temperaturprofil. Im Folgenden wird auf die Prozessführung und die Prozessgeschwindigkeit näher eingegangen.

Dynamische Einflussfaktoren

Die Prototypanlage zum flexiblen Abscheiden metallischer Schichten nach dem Prinzip der physikalischen Gasphasenabscheidung besitzt verschiedene charakteristische Bereiche, welche das Temperaturprofil wesentlich beeinflussen können. In Abbildung 4.14 ist das Temperaturprofil eines Durchlaufes ohne eingeschaltetes Plasma ($dV/dt_{Ar} = 100 \text{ sccm}$) zu sehen.

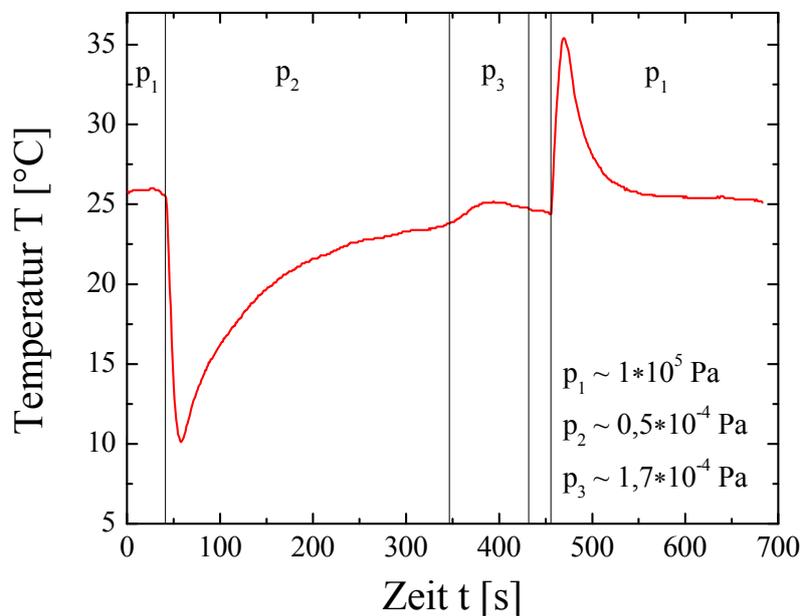


Abbildung 4.14: Einfluss des Evakuierens und Belüftens ohne aktiven Sputterprozess.

Aufgrund des Evakuierens (auf $p_2 \sim 0,05 \text{ mPa}$) und Belüftens (von $p_3 \sim 0,17 \text{ mPa}$ auf Umgebungsdruck) der Anlage ist eine Temperaturänderung durch die entstehende Verdampfungs- und Kondensationswärme zu beobachten. Dies kann einerseits die erreichte Maximaltemperatur beim Aufheizen reduzieren und andererseits das Abkühlverhalten erheblich beeinflussen. Dies steht in direkter Verbindung mit der gewählten Traygeschwindigkeit zur Prozessierung. Die Anlage erlaubt Prozessgeschwindigkeiten zwischen $v_{\min} = 0,2 \text{ m/min}$ und $v_{\max} = 3 \text{ m/min}$. Die Unterschiede im Temperaturverlauf für dynamische Prozesse bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ am Ti- und Ag-Rotationstarget sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

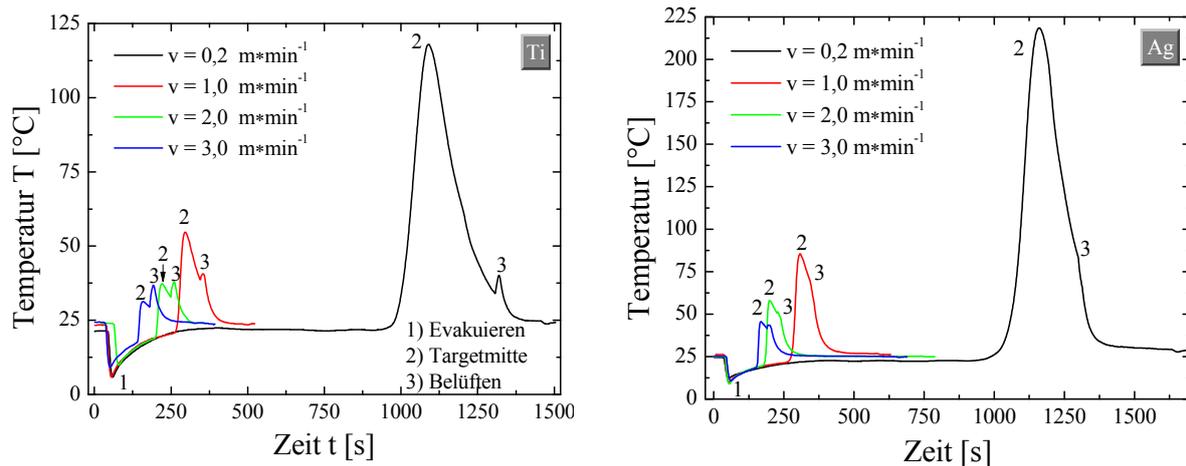


Abbildung 4.15: Temperaturprofil bei unterschiedlichen Prozessgeschwindigkeiten für Titan (links) und Silber (rechts).

Zur Beurteilung der Einflüsse bei dynamischen Prozessen wurden die Kurvenverläufe zum Zeitpunkt des Evakuierens, Targetmitte und Belüften der Anlage näher betrachtet. Es ist gut zu erkennen, dass sowohl für Titan als auch für Silber mit steigender Prozessgeschwindigkeit die Maximaltemperatur erheblich sinkt und teilweise die entstehende Kondensationswärme beim Belüften einen stärkeren Temperaturanstieg als der eigentliche Sputterprozess bewirkt. Der Einfluss des Evakuierens und Belüftens kann bei geeigneter Prozessführung (längere Standzeiten in den jeweiligen Kammern) auch bei höheren Geschwindigkeiten im Prozessbereich eliminiert werden; eine höhere Geschwindigkeit führt nur zu einer veränderten Beschichtungsrate (und somit zu geringeren Temperaturanstiegen und Maximaltemperaturen), welche durch weitere statische Messungen verglichen werden könnten. Aus diesem Grunde werden die folgenden Untersuchungen für dynamische Prozesse bei der niedrigsten Prozessgeschwindigkeit ($v = 0,2 \text{ m/min}$) für Titan durchgeführt, da hier sichergestellt ist, dass die Einflüsse aus Verdampfungs- und Kondensationswärme vernachlässigbar klein sind, und dass das Substrat im Bereich der Targetmitte eine mit dem statischen Prozess (bei gleicher Kathodenleistung) vergleichbare Änderung erfährt.

Einfluss der Beschichtungsrate

Im Vergleich zur statischen Messung ergibt sich für dynamische Abscheideprozesse ein geänderter Prozessverlauf, wodurch die Bestimmung des Energieeintrages differenziert betrachtet werden muss. In Abbildung 4.16 sind die Temperaturprofile für unterschiedliche dynamische Beschichtungsraten R_{Dyn} für Titan dargestellt.

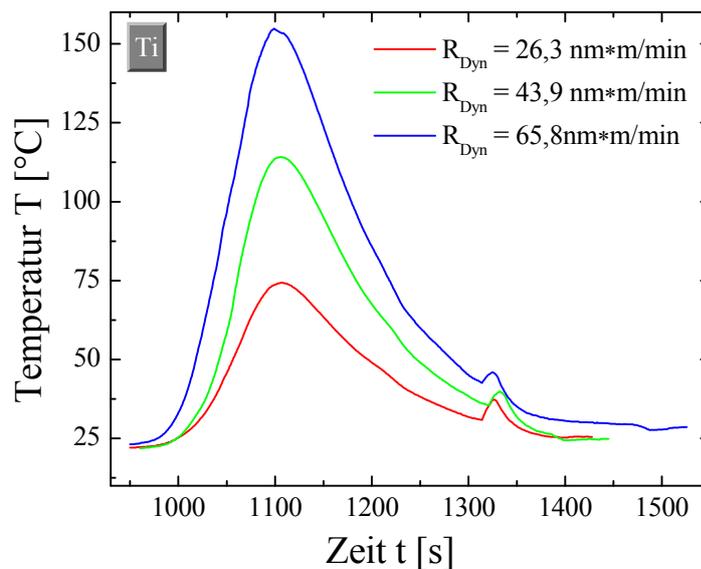


Abbildung 4.16: Temperaturprofile für dynamische Sputterprozesse bei unterschiedlichen Beschichtungsraten für Titan.

Die Abbildung zeigt die Temperaturverläufe bei $R_{\text{Dyn}}=26,3 \text{ nm*m/min}$ ($T_{\text{max}} = 77,6 \text{ °C}$), $R_{\text{Dyn}}=43,9 \text{ nm*m/min}$ ($T_{\text{max}} = 123,6 \text{ °C}$) und $R_{\text{Dyn}}=65,3 \text{ nm*m/min}$ ($T_{\text{max}} = 161,1 \text{ °C}$) bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ für alle Versuchsteile. Aus dem Temperaturverlauf konnte nach Gleichung (4.5) der Wärmefluss im Bereich der Targetmitte bestimmt werden. Die zusammengefassten Ergebnisse für unterschiedliche Beschichtungsraten sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Ermittlung des Gesamtwärmeflusses wurde unter Berücksichtigung der Abkühlleistung aus den statischen Messungen durchgeführt.

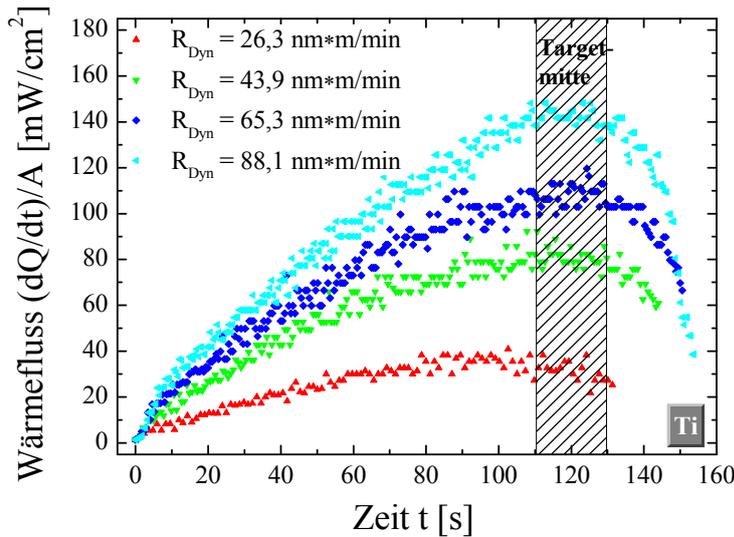


Abbildung 4.17: Wärmefluss in Abhängigkeit der Prozesszeit für unterschiedliche Beschichtungsraten für gesputterte Titanschichten. Die Targetmitte ist ca. nach 120 s Prozesszeit erreicht.

Die Abbildung zeigt die Ergebnisse für den bestimmten Wärmefluss beim dynamischen Sputtern. Die Betrachtung reduziert sich auf den Bereich, an denen sich die Messwafer im Bereich der Targetmitte befinden. An dieser Stelle sollte der Wärmefluss den Ergebnissen aus den statischen Untersuchungen entsprechen. In Abbildung 4.18 ist der bestimmte Wärmefluss in Abhängigkeit der Beschichtungsrate dargestellt.

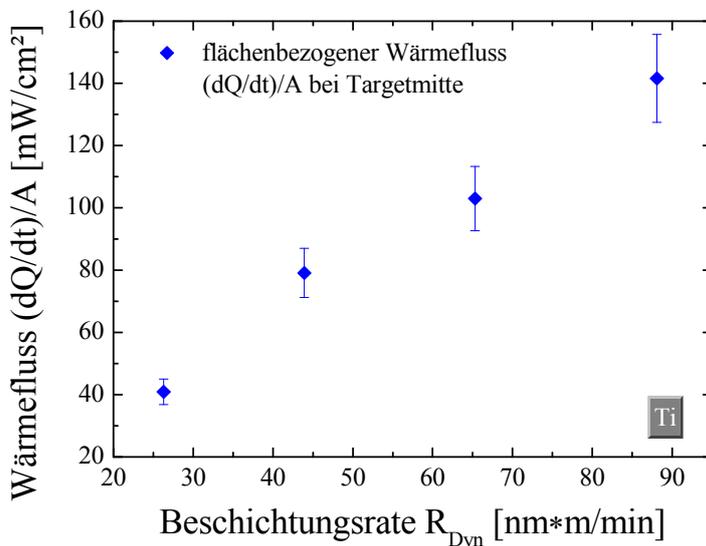


Abbildung 4.18: Flächenbezogener Wärmefluss $(dQ/dt)/A$ in Abhängigkeit der dynamischen Beschichtungsrate (Titan).

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich der flächenbezogene Wärmefluss $(dQ/dt)/A$ (bei Targetmitte) nahezu linear mit Änderung der Abscheiderate verhält und von $(dQ/dt)/A = 40,9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ bei der geringsten untersuchten Beschichtungsrate auf $(dQ/dt)/A = 141,6 \text{ mW}/\text{cm}^2$ bei $R_{\text{Dyn}} = 88,1 \text{ nm}\cdot\text{m}/\text{min}$ an-

steigt. Die Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen zum statischen Temperaturprofil (vgl. Abbildung 4.12); Unterschiede ergeben sich durch verschiedene Heizzeiten und Massen der Substrate. Nicht möglich war im Gegensatz zur statischen Messung die Bestimmung des mittleren atomaren Energieeintrages E_{at} , da der Wärmefluss dQ/dt nicht konstant ist.

Ergebnis

Die vorliegenden Untersuchungen zu statischen und dynamischen Magnetron-Sputterverfahren dienten der Bewertung des bei der Prozessierung auftretenden Wärmestroms, welcher Aussagen über den Energieeintrag zulässt. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für Titan und Silber zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Wärmestrom und atomarer Energieeintrag für statische Messungen am Ti- und Ag-Rotationstarget und Wärmefluss für dynamische Abscheidungen von Titan.

Nr.	P [kW]		Statisch			Dynamisch	
			R_{Stat} [nm/s]	$(dQ/dt)/A$ [mW/cm ²]	E_{at} [eV]	R_{Dyn} [nm*m/min]	$(dQ/dt)/A$ [mW/cm ²]
1	1,3	Ag	1,5	37,1	25,9	-	-
2	2,5	Ag	3,2	72,4	24,1	-	-
3	5	Ag	6,7	123,9	19,7	-	-
4	5	Ti	1,3	39,8	36,7	26,3	40,9
5	10	Ti	2,6	80,6	34,4	43,9	79,1
6	15	Ti	3,8	103,1	30,1	65,3	102,9
7	20	Ti	4,5	121,4	29,9	88,1	141,6

Es konnte gezeigt werden, dass der flächenbezogene Wärmestrom $(dQ/dt)/A$ mit steigender Beschichtungsrate nahezu linear ansteigt, aber der atomare Energieeintrag E_{at} mit steigender Beschichtungsrate sinkt. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Thornton [71] und Drüsedau [74]. Zur Bewertung eines möglichen Einflusses des Energieeintrages auf die Grenzflächenstörstellendichte bei Silicium-Solarzellen wurde in weiterführenden Untersuchungen der Ionenenergieeintrag durch eine Gegenfeldanalyse im folgenden Abschnitt untersucht.

4.2.4 Bestimmung des Ionenenergieeintrages

Die Grundlagen zur Gegenfeldanalyse wird im Folgenden anhand der Ausführungen von Szyszka [75] näher erläutert.

Grundlagen und Messaufbau

Die Bestimmung des Ionenenergieeintrages beim Magnetron-Sputterverfahren wurde mit einer Gegenfeldsonde des Typs RFA-17 der Firma Jenion realisiert. Der skizzierte Aufbau der Sonde ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

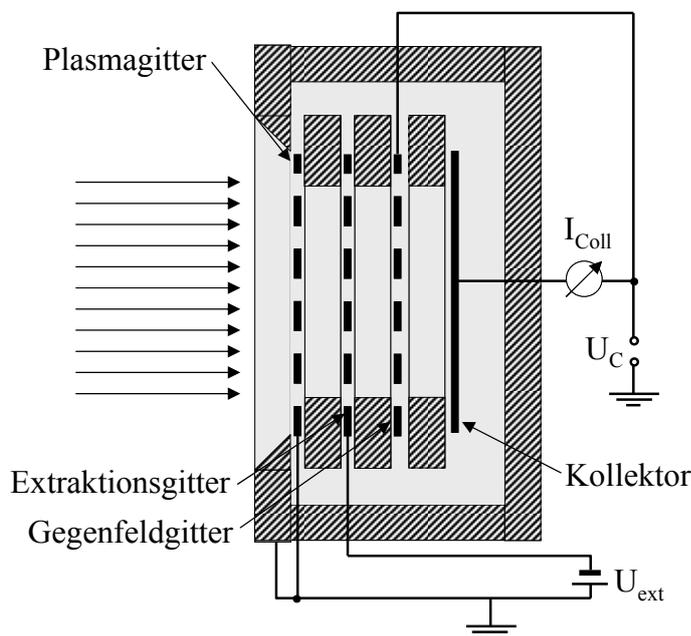


Abbildung 4.19: Aufbau des Gegenfeldanalysators RFA-17 der Firma Jenion. Der Aufbau des Gegenfeldanalysators beinhaltet Plasma-, Extraktions- und Gegenfeldgitter mit dem Kollektor. Durch eine negative Vorspannung zwischen Plasma- und Extraktionsgitter wird bei der Bestimmung der Ionenstromdichte verhindert, dass Elektronen aus dem Plasma den Kollektor erreichen.

Die Sonde besteht aus einer Frontblende mit einem Durchmesser von 10 mm und mehreren Edelstahlgittern, welche durch keramische Isolatoren voneinander elektrisch getrennt sind. Die Messung der Ionenenergie wird durch das sequentielle Erhöhen der Kollektorspannung U_C (zwischen -30 V und +250 V regelbar) erreicht. Das dem Plasma direkt zugewandte Gitter – mit einer optischen Transmission $T_G = 19\%$ – wird als Plasmagitter (PG) bezeichnet und besitzt eine Gitterkonstante $a = 32\ \mu\text{m}$. Es kann üblicherweise auf ein festes (Masse) oder variierendes Potential (floating potential) gelegt werden. Im floatenden Betrieb können beispielsweise RF-Plasmen vermessen werden, bei denen das Potential an der Anode ständig variiert. Die Untersuchungen an der DC-Sputteranlage (ATON 500 Ev + Sp) konnten somit vollständig bei geerdetem Plasmagitter durchgeführt werden. Ein notwendiges Kriterium zum fehlerfreien Betrieb ist

die Aufrechterhaltung einer Äquipotentialfläche des Plasmagitters gegenüber dem Plasma. Dies kann erreicht werden, wenn die Gitterkonstante a klein gegenüber der Debye-Länge λ_D ist. In typischen Niederdruckplasmen können beispielsweise Elektronentemperaturen von $T_e \approx 2 \text{ eV}$ und Elektronendichten $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet werden [32]. Hieraus folgt für $\lambda_D \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$, so dass die Bedingung ($a \ll \lambda_D$) erfüllt ist. Durch das Anlegen einer negativen Spannung U_{ext} zwischen Plasma- und Extraktionsgitter (EG) wird verhindert, dass Elektronen den Kollektor erreichen und das Messsignal verfälschen. Gleichzeitig werden ankommende Ionen aufgrund der negativen Vorspannung zum Extraktionsgitter hin beschleunigt, wobei ein Teil der Ionen am Gitter neutralisiert wird. Als Veranschaulichung der Potentialverläufe dient Abbildung 4.20.

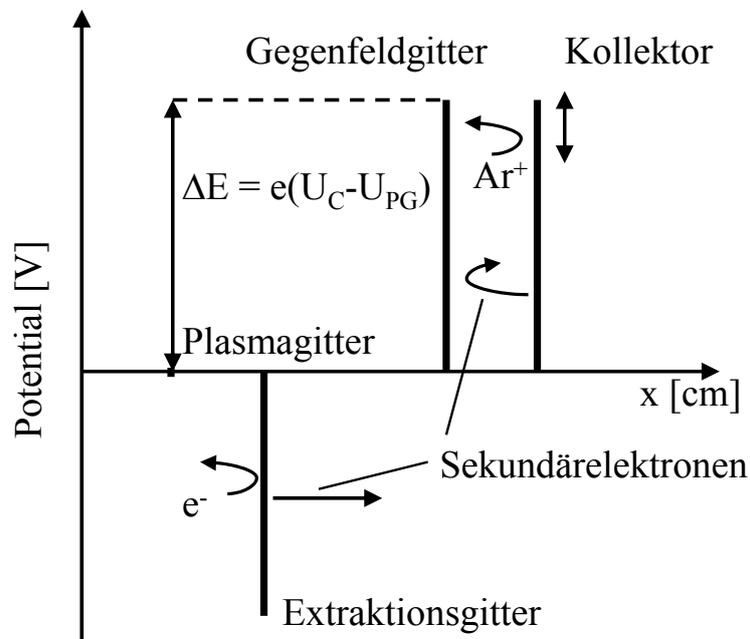


Abbildung 4.20: Potentialverlauf bei der Gegenfeldanalyse mit festem Potential des Plasmagitters (nachgezeichnet aus [75]).

Parasitäre Sekundärelektronen des Plasmagitters werden durch die negative Vorspannung zwischen Plasma- und Extraktionsgitter den Kollektor nicht erreichen. Sekundärelektronen des EG werden am Gegenfeldgitter (GG) eingefangen, tragen aber nicht zum Messsignal bei, da dieses direkt am Kollektor detektiert wird. Nur die Sekundärelektronen des GG können vom Kollektor aufgenommen werden und das Signal verfälschen, wohingegen die entstehenden Se-

kundärelektronen des Kollektors direkt wieder eingefangen werden. Die kinetische Energie E_{Ion} der Ionen wird durch die Kollektorspannung – und für den allgemeinen Fall der Spannung zwischen Kollektor und PG – bestimmt. Die maximal bestimmbare Ionenenergie ergibt sich zusammen mit U_{Brems} :

$$U_{Brems} = U_C - U_{PG} \quad (4.7)$$

Somit zu:

$$E_{Ion} = e \cdot U_{Brems} \quad (4.8)$$

Hierbei ist e die Elementarladung der Elektronen und $U_{PG} = 0$ V (PG auf Masse) für alle Untersuchungen des folgenden Abschnittes.

Der gemessene Kollektorstrom I_C wird bei der Messung in Abhängigkeit der Kollektorspannung U_C dargestellt. Für das zur Verfügung stehende Messsystem konnten Kurvenverläufe $I_C = f(U_C)$ bis zu $U_{C,Max} = 200$ V aufgezeichnet werden.

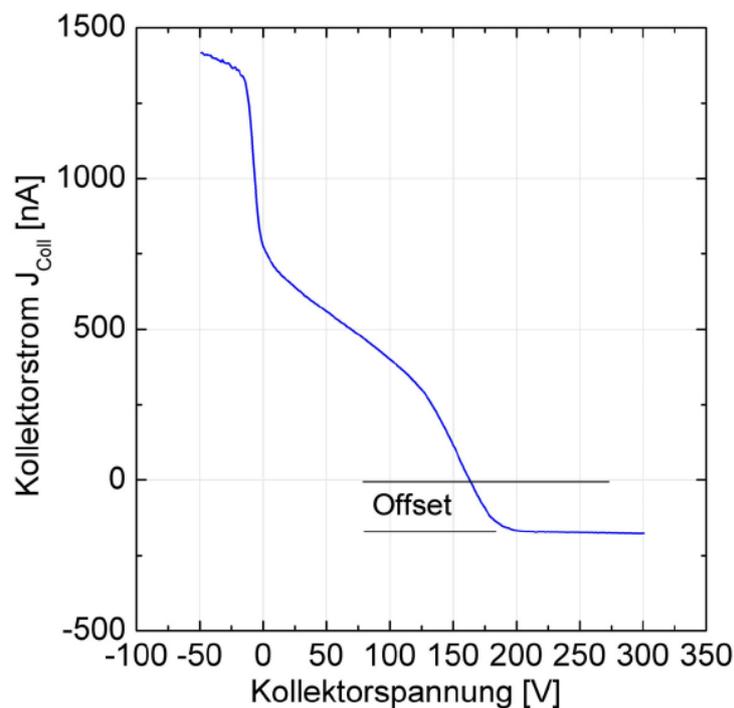


Abbildung 4.21: Kennlinienverlauf eines TWIN-MAG-Plasmas Ab einer Kollektorspannung von etwa 200 V bleibt das Signal nahezu konstant, der Kollektorstrom wird negativ [34].

Die interne Auswertung des Messsystems gibt als erste relevante Größe die Ionenstromdichte j_{Ion} in Abhängigkeit der Energie E an. Ein typischer Verlauf des Kollektorstroms ist in Abbildung 4.21 zu sehen.

Die Abbildung zeigt den Verlauf des Kollektorstroms in Abhängigkeit der Kollektorspannung. Deutlich zu sehen ist, dass ab $U_C \sim 200 \text{ V}$ I_C konstant bleibt, aber negativ wird. Dies ist aufgrund eines parasitären Stroms, verursacht durch Sekundärelektronen, entstanden, und wird mit Hilfe eines Nullabgleichs (Offset) des Kollektorstroms wieder ausgeglichen. Die wirksame Gitterfläche A_{eff} ergibt sich aus den geometrischen Abmessungen $A_0 = 2,2 \text{ cm}^2$ und der optischen Transmission $T_{Gi} = 19 \%$ der Gitter ($A_{eff} = A_0 \cdot T_{Gi}$). Die gute Übereinstimmung der Transmission mit der optischen Transmission wurde beispielsweise von Prokopenko [76] gezeigt. Somit kann der korrigierte Wert für die Ionenstromdichte j_{Ion} nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$j_{Ion} = \frac{(I_C - I_{Offset})}{A_{eff}} \quad (4.9)$$

Aus der bestimmten Ionenstromdichte j_{Ion} kann auf die energieabhängige Ionen-dichte $n_{Ion}(E)$ geschlossen werden. Die Ionenstromdichte wird durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt:

$$j_{Ion}(E_{min}) = e \int_{E_{min}}^{\infty} n_{Ion}(E) v(E) dE \quad (4.10)$$

Hierbei ist $v(E)$ die mittlere Geschwindigkeit der Ionen, und E_{min} die Energie, für welche gilt: $E_{kin} > E_{min}$.

Differentiation von Gleichung (4.10) nach E_{min} liefert:

$$\frac{dj_{Ion}}{dE} = -e \cdot n_{Ion}(E) \cdot v(E) \quad (4.11)$$

Dieser Ausdruck ist direkt proportional zum Impuls der einfallenden Ionen und führt bei Auflösen nach $n_{Ion}(E)$ zur eigentlichen Ionenenergie-Verteilungsfunktion (kurz: IEDF⁹):

$$n_{Ion}(E) = -\frac{1}{e \cdot v(E)} \frac{dj_{Ion}}{dE} \quad (4.12)$$

Die Ionendichte n_{Ion} ergibt sich durch Integration von Gleichung (4.12) über den untersuchten Energiebereich:

$$n_{Ion} = \int n_{Ion}(E) dE \quad (4.13)$$

Anhand der getroffenen Vorüberlegungen kann schließlich aus der gemessenen Ionenstromdichte der flächenbezogene Energieeintrag bestimmt werden. Hierbei wird in grober Näherung angenommen, dass die kinetische Energie der Ionen vollständig auf das Substrat (analog zum elastischen Zweierstoß) übertragen wird und dass alle einfallenden Ionen senkrecht auf die Substratoberfläche auf-treffen. Dann ergibt sich der Energieeintrag pro Fläche (P/A) zu:

$$\left(\frac{P}{A} \right) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dj_{Ion}}{dE} E \right) dE \quad \left[\frac{mW}{cm^2} \right] \quad (4.14)$$

Aus den gewonnenen Messdaten zur Ionenstromdichte kann somit eine Aussage über die Ionenenergieverteilung (4.12) getroffen und der von Ionen verursachte Energieeintrag pro Fläche P/A (4.14) bestimmt werden.

⁹ IEDF = Ion Energy Distribution Function (aus dem Englischen: Ionenenergie-Verteilungsfunktion)

Experiment zum Ionenenergieeintrag

Die experimentelle Bestimmung des Ionenenergieeintrages gliederte sich in eine Kalibrierung des Messaufbaus und einer Fehlerbetrachtung vor dem Beginn der eigentlichen Untersuchung. Der Ionenenergieeintrag wurde anschließend in einer Druck- und Leistungsvariation näher betrachtet.

Kalibrierung des Messaufbaus

Zur fehlerfreien Messung der Ionenenergieverteilung mussten im Vorfeld verschiedene Einstellungen des Messaufbaus an das Magnetron-Sputterverfahren angepasst werden. Hierzu wurden bei konstanter Kathodenleistung $P_C = 15 \text{ kW}$ und $p = 0,13 \text{ Pa}$ am Ti-Rotationstarget die Ionenstromdichten in Abhängigkeit der angelegten Vorspannung zwischen PG und EG bestimmt. Parasitäre Sekundärelektronen führen im Sättigungsbereich zu einem negativen Kollektorstrom I_{Coll} und müssen mit einem Offset korrigiert werden. In Abbildung 4.22 ist der Sättigungsbereich ($dj_{\text{Ion}}/dE_{\text{Ion}} \approx 0$) für unterschiedliche Extraktionsspannungen U_{ext} dargestellt.

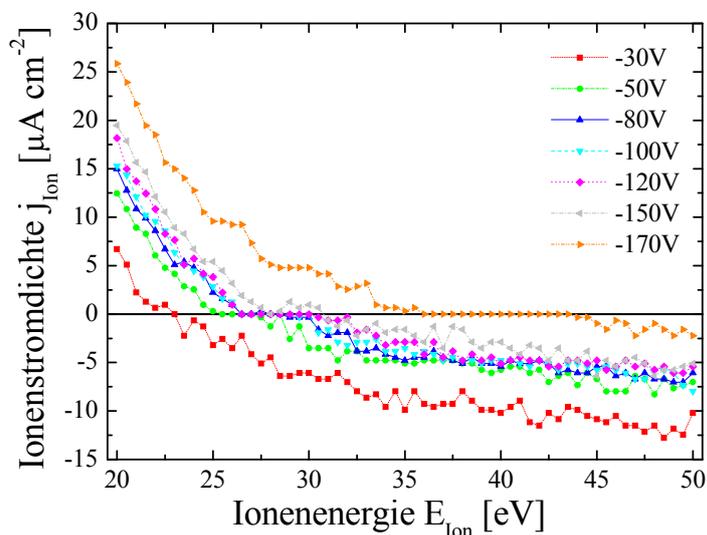


Abbildung 4.22: Unkorrigierte Ionenstromdichte j_{Ion} in Abhängigkeit der Energie im Bereich zwischen 20-50 eV für unterschiedliche Extraktionsspannungen (-30 V bis -170 V).

Abhängig von der Wahl der Vorspannung zwischen Plasma- und Extraktionsgitter, fällt der Kollektorstrom I_{Coll} (bzw. die unkorrigierte Ionenstromdichte j_{Ion}) weiter ins Negative ab. Beispielsweise ist der Einfluss im Sättigungsbereich

($E = 50 \text{ eV}$) bei $j_{\text{Ion}}(U_{\text{ext}} = -50 \text{ V}) = -10,21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ etwa doppelt so groß im Vergleich zur Ionenstromdichte $j_{\text{Ion}}(U_{\text{ext}} = -150 \text{ V}) = -5,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und muss aus diesem Grund für jede Änderung der Extraktionsspannung neu abgeglichen werden. Die optimierte Extraktionsspannung wurde in einem iterativen Verfahren bestimmt; die Kurvenverläufe für unterschiedliche Extraktionsspannungen sind in Abbildung 4.23 zu sehen.

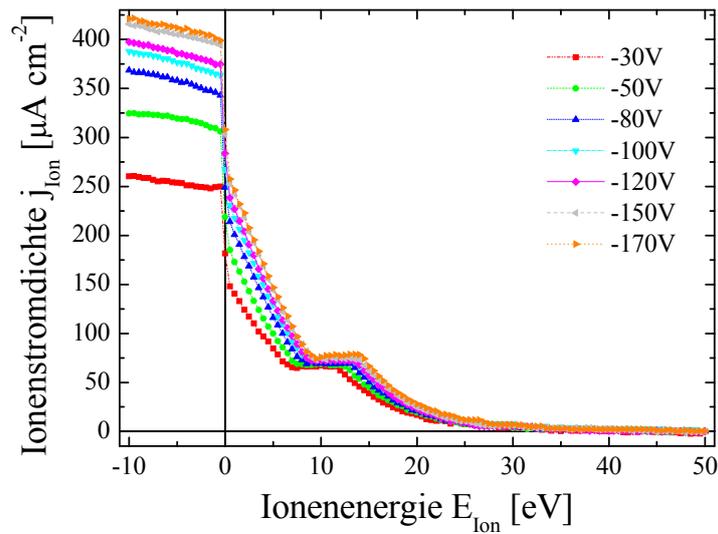


Abbildung 4.23: Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Energie für unterschiedliche Extraktionsspannungen.

Die Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Energie wurde für Extraktionsspannungen zwischen -30 V und -170 V näher untersucht. Ein wichtiges Kriterium zur Wahl der geeigneten Vorspannung befindet sich im Bereich zwischen -10 V und 0 V für U_{Coll} ; die Änderung der Stromdichte sollte bei geeigneter U_{C} gering sein, bzw. gegen null gehen. Eine ausreichende Vorspannung ist erreicht, wenn sich $dj_{\text{Ion}}/dU_{\text{Coll}}$ in diesem Bereich kaum ändert, obwohl die Extraktionsspannung weiter variiert wird. Die Steigung der Tangenten für unterschiedliche Spannungen sind in Abbildung 4.24 gegenübergestellt.

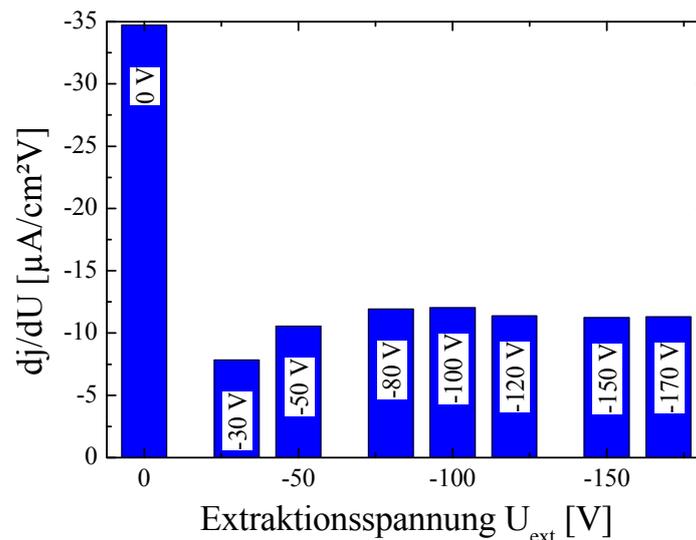


Abbildung 4.24: Änderung dj/dU in Abhängigkeit der gewählten Extraktionsspannung.

Beim Verzicht auf eine Vorspannung würde mit $dj/dU = -34,71 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$ die Änderung sehr hoch sein und ist ein Indiz dafür, dass sehr viele Elektronen eingefangen werden. Erst ab einer Extraktionsspannung von -80 V ändert sich dj/dU – im Vergleich zu höheren Extraktionsspannungen – nur unwesentlich und kann als konstant betrachtet werden. Aus diesem Grund wird für die folgenden Untersuchungen $U_{\text{ext}} = -80 \text{ V}$ gewählt und $j_{\text{offset}} = 6,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (vgl. hierzu Abbildung 4.23) bei allen Versuchsteilen dem Messwert zugeordnet.

Fehlerkorrektur

Die Änderung der Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Energie zeigte über den gesamten Zeitraum des Experiments ein untypisches Verhalten, welches nicht auf die Eigenschaften des Plasmaprozesses zurückzuführen war. So konnte für alle Messungen über einen Bereich von ca. $\Delta U = 5 \text{ V}$ eine konstante Ionenstromdichte bei steigender Kollektorspannung beobachtet werden, obwohl ein weiterer Abfall von j_{Ion} zu erwarten gewesen wäre.

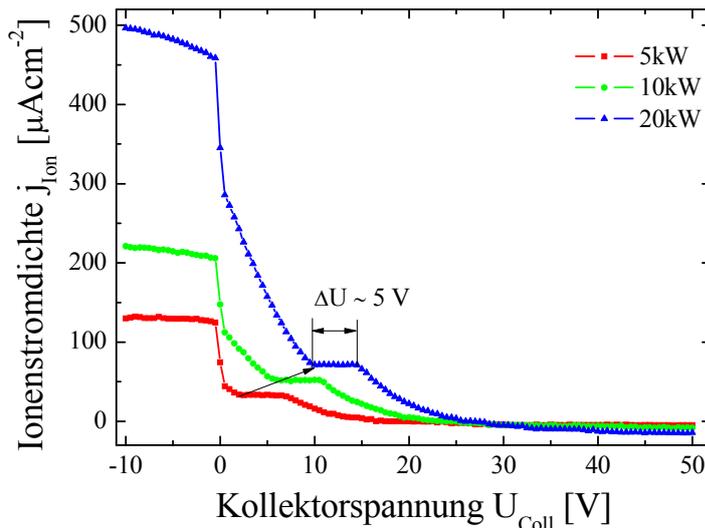


Abbildung 4.25: Gemessene Ionenstromdichte am Ti-Target in Abhängigkeit der Kollektorspannung für unterschiedliche Kathodenleistungen (5, 10 und 20 kW).

Abbildung 4.25 zeigt die Änderung der Ionenstromdichte in Abhängigkeit der Kollektorspannung für unterschiedliche Kathodenleistungen am Ti-Target. Deutlich zu sehen ist die konstant bleibende Ionenstromdichte im abfallenden Teil der Kurve, welche sich mit steigender Prozessleistung zu höheren Kollektorspannungen verschiebt. Durch den Messaufbau bedingt kann (laut Hersteller) angenommen werden, dass sich aufgrund der hohen Ionendichte an der Sonde ein zusätzliches Potential von etwa 5 V bildet und bereits bei $U_{\text{Coll}} = 0 \text{ V}$ alle Ionen mit der Energie $E \leq 5 \text{ eV}$ den Kollektor nicht mehr erreichen. Erst wenn die Anzahl der Ionen ausreichend abnimmt, wird das fehlerhafte Potential abgebaut und die Messung funktioniert wieder fehlerfrei. Für die folgenden Ergebnisse zu Leistungs- und Druckvariationen beim Magnetron-Sputterverfahren wird eine Korrektur der Kurvenverläufe durchgeführt. Die Anpassung der Messwerte erfolgte durch Interpolation mit einem kubischen Spline, so dass sich der zu erwartende Verlauf (vgl. Messungen zu DC-Magnetron-Sputterprozesse von Szyszka [75]) einstellte. Die Anpassung der Messwerte erfolgte für alle Versuchsteile gleichermaßen und ist in Abbildung 4.26 exemplarisch bei einer Kathodenleistung von $P_{\text{C}} = 10 \text{ kW}$ dargestellt.

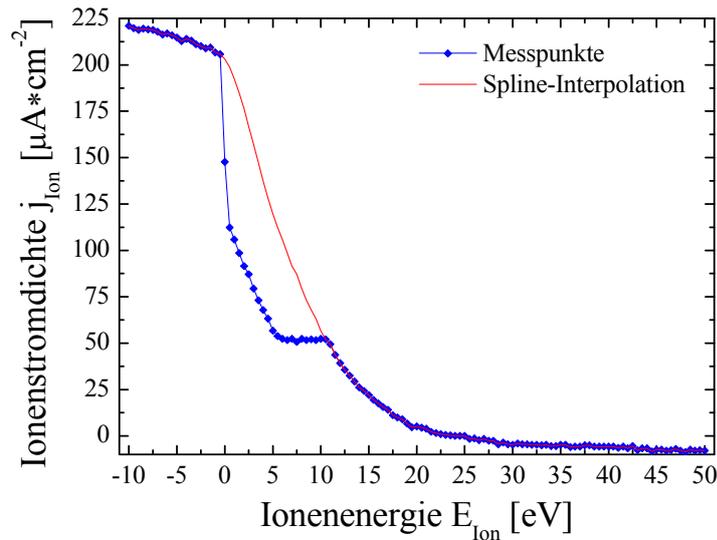


Abbildung 4.26: Gemessene Ionenstromdichte j_{Ion} und mit kubischem Spline interpolierter Verlauf.

Durch die angepassten Kurvenverläufe wird eine Unsicherheit in der Ermittlung der Verteilung der Ionenenergien bestehen bleiben, wohingegen der Energieeintrag genauer bestimmt werden kann. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der stetigen Beschichtung der Transmissionsgitter während der Messung. Dies könnte durch Referenzmessungen (vor, während und am Ende des Experimentes) und anschließender Korrektur der Messwerte behoben werden oder durch einen Vorversuch, in welchem die maximale Messzeit ohne signifikante Änderung des Transmissionsverhaltens der Gitter bestimmt wird. Aufgrund der bereits notwendigen Korrektur der Messkurven (vgl. Abbildung 4.26) wurde in einem Vorversuch die Anzahl der möglichen Messintervalle bestimmt, so dass auf weitere Korrekturrechnungen verzichtet werden konnte.

Leistungsvariation

Zur Untersuchung des Ionenenergieeintrages beim Magnetron-Sputterverfahren wurde in einer ersten Variation die Kathodenleistung an den unterschiedlichen Rotationstargets (Titan, Silber und Aluminium) variiert. Aufgrund der beschriebenen Unsicherheit in der Bestimmung der Ionenenergieverteilung (vgl. Abschnitt Fehlerkorrektur) wurde die Ionendichte n_{Ion} aus den interpolierten Ergebnissen der gemessenen Ionenstromdichten j_{Ion} durch Integration nach Gleichung (4.13) bestimmt.

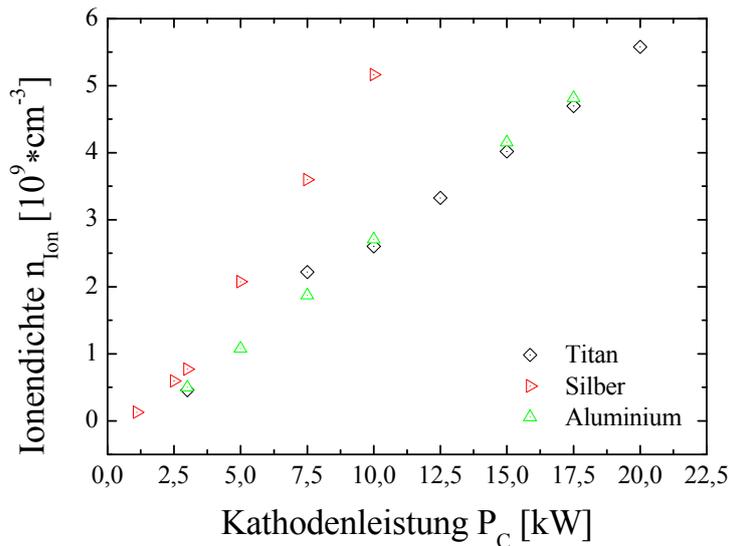


Abbildung 4.27: Änderung der Ionendichte n_{Ion} in Abhängigkeit der Kathodenleistung an unterschiedlichen Rotationstargets (Ti, Ag und Al).

Eine Erhöhung der Kathodenleistung bewirkt einen nahezu linearen Anstieg der Ionendichte im untersuchten Bereich des Sputterprozesses. Die Abbildung zeigt, dass der Anstieg für Titan und Aluminium gleich verläuft; die Ionendichte n_{Ion} bei Silber nimmt bei steigender Kathodenleistung höhere Werte an. So sind beispielsweise die Werte für Al und Ti bei $P_C = 10 \text{ kW}$ und einem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ mit $n_{\text{Ion,Ti}} = 2,60 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ und $n_{\text{Ion,Al}} = 2,71 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ nahezu identisch, wohingegen die Ionendichte für Ag bei der gleichen Prozessleistung mit $n_{\text{Ion,Ag}} = 5,16 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ etwa doppelt so hoch ist. Bei der Bestimmung des Energieeintrages in Abhängigkeit der Kathodenleistung konnte gezeigt werden, dass der Ionenenergieeintrag direkt aus dem Verlauf der Ionendichte folgt. In Abbildung 4.28 sind die Energieeinträge P/A nach Gleichung (4.14) für Untersuchungen am Ti-, Al- und Ag-Target dargestellt.

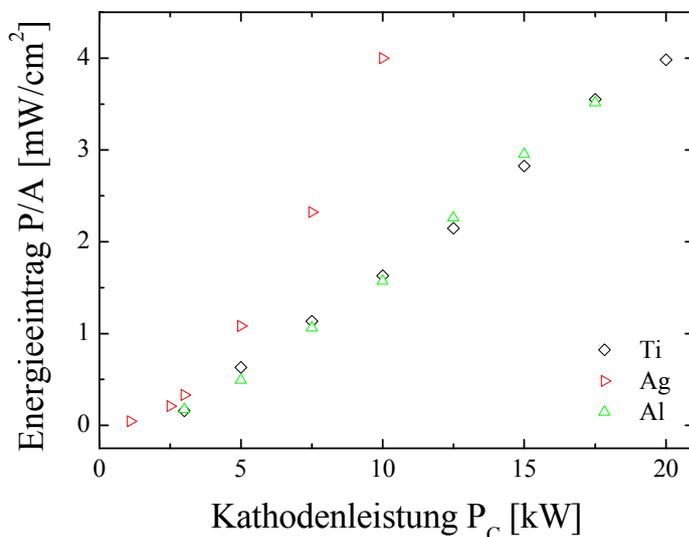


Abbildung 4.28: Energieeintrag P/A für Ti, Ag und Al in Abhängigkeit der Kathodenleistung P_C bei konstantem Prozessdruck ($p = 0,13 \text{ Pa}$).

Der Energieeintrag P/A stieg für Untersuchungen am Ti- und Al-Target nahezu identisch an. Bei $P_C = 3 \text{ kW}$ konnte ein Energieeintrag von $P/A_{\text{Ti}} = 0,16 \text{ mW/cm}^2$ bzw. $P/A_{\text{Al}} = 0,17 \text{ mW/cm}^2$ bestimmt werden, welcher bei $P_C = 17,5 \text{ kW}$ auf $P/A_{\text{Ti}} = 3,55 \text{ mW/cm}^2$ bzw. $P/A_{\text{Al}} = 3,51 \text{ mW/cm}^2$ anstieg. Der Energieeintrag für Silber erreichte bereits bei $P_C = 10 \text{ kW}$ einen Wert von $P/A_{\text{Ag}} = 4,0 \text{ mW/cm}^2$; dieser Wert wurde für Titan bei der doppelten Kathodenleistung $P/A_{\text{Ti}} = 3,98 \text{ mW/cm}^2$ beobachtet. Beim Vergleich der Energieeinträge und der ermittelten Ionendichten bei einer mittleren Kathodenleistung $P_C = 10 \text{ kW}$ ist ersichtlich, dass die Änderung der Ionendichte ($n_{\text{Ion,Ti,Al}} \approx 2 \cdot n_{\text{Ion,Ag}}$) nicht alleine den Energieeintrag dominiert. Der Energieeintrag für Titan und Aluminium beträgt bei $P_C = 10 \text{ kW}$ mit $P/A_{\text{Ti}} = 1,63 \text{ mW/cm}^2$ bzw. $P/A_{\text{Al}} = 1,57 \text{ mW/cm}^2$ nur etwa 40 % des Energieeintrages von Silber.

Druckvariation

Im zweiten Teil der Gegenfeldanalyse wurde am Titantarget bei konstanter Prozessleistung eine Variation des Prozessdruckes über die Änderung des Argonvolumenstroms durchgeführt und der Energieeintrag P/A mit der Änderung der Ionendichte verglichen (siehe Abbildung 4.29).

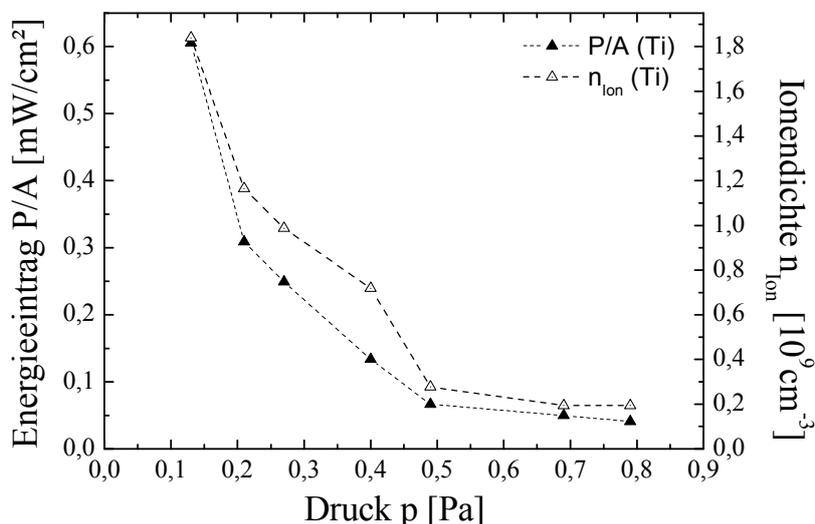


Abbildung 4.29: Energieeintrag P/A und Ionendichte für Ti in Abhängigkeit des Prozessdruckes bei konstanter Kathodenleistung ($P_C = 5 \text{ kW}$).

Der Energieeintrag bei $p = 0,13 \text{ Pa}$ entspricht mit $P/A = 0,61 \text{ mW/cm}^2$ dem Ergebnis zur Leistungsvariation (bei $P_C = 5 \text{ kW}$) und nimmt bei $p = 0,79 \text{ Pa}$ mit

$P/A = 0,04 \text{ mW/cm}^2$ den geringsten Wert an. Deutlich zu sehen ist auch der direkte Zusammenhang zur Änderung der Ionendichte (Abbildung 4.29), welche mit steigendem Druck kontinuierlich abnimmt. Dies steht in direktem Zusammenhang mit der Abnahme der mittleren freien Weglänge bei Druckerhöhung.

Zusammenfassung Ionenenergieeintrag

Mit Hilfe der Gegenfeldanalyse konnte der Ionenenergieeintrag P/A für unterschiedliche Konfigurationen des Magnetron-Sputterverfahrens näher bestimmt werden. Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss des Ionenenergieeintrages auf den Gesamtenergieeintrag genauer zu bestimmen. Aufgrund der notwendigen Fehlerkorrektur konnte keine verlässliche Aussage über die Energieverteilung der Ionen getroffen werden; der Gesamtenergieeintrag konnte durch die Korrektur sehr gut bestimmt werden. Im ersten Teil wurde für unterschiedliche Targetmaterialien (Ti, Ag und Al) eine Variation der Kathodenleistung durchgeführt und der Energieeintrag näher bestimmt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass aufgrund unterschiedlicher Targetmaterialien erhebliche Unterschiede im Energieeintrag entstehen können. Ausschlaggebend für den variierenden Energieeintrag lassen sich beispielsweise in Arbeiten von Yamamura [77] und Matsunami [78] finden. Wesentliche Größen sind (neben den unterschiedlichen Massen der Targetatome) hierbei die Sublimations- und Schwellenenergie (E_{th}). Letztere bezeichnet die Mindestenergie zum Herauslösen einzelner Atome aus dem Target, welche für Silber ($E_{\text{th}} = 11,11 \text{ eV}$) nur etwa 43 % im Vergleich zu Titan ($E_{\text{th}} = 25,79 \text{ eV}$) beträgt. Auch die Sublimationsenergie ist mit $U_{\text{Ag}} = 2,95 \text{ eV}$ viel geringer als bei Titan und Aluminium ($U_{\text{Ti}} 4,85 \text{ eV}$ bzw. $U_{\text{Al}} 3,39 \text{ eV}$) und führt zusammen mit den verschiedenen Atommassen zu einem unterschiedlichen Energieeintrag für Silber. Bei isolierter Betrachtung der Sputterausbeute für Al und Ti könnte angenommen werden, dass auch der Energieeintrag sich etwa um den Faktor 2 unterscheiden sollte, da beispielsweise in einer Arbeit von Laegreid [79] gezeigt wurde, dass die Sputterausbeute $S_{\text{Al}} \approx 2 \cdot S_{\text{Ti}}$ beträgt, wohingegen von Matsunami [78] empirisch gezeigt wurde, dass die Schwellenenergie zwischen Al und Ti fast gleich sind und die Ergebnisse der Gegenfeldanalyse bestätigen. In einer weiteren Variation des Prozessdruckes bei konstanter Kathodenleistung am Ti-Rotationstarget wurde gezeigt, dass der Energieeintrag mit steigendem Druck und gleichzeitiger Abnahme der Ionen-

dichte sinkt und sich entsprechend der Änderung der mittleren freien Weglänge verhält. Die Ergebnisse der Gegenfeldanalyse werden mit den Resultaten zur Bestimmung der Gesamtenergie verglichen, um den Beitrag der Ionen zur Gesamtenergie bewerten zu können.

4.2.5 Ergebnis

In der vorliegenden Untersuchung wurde zunächst der Wärmestrom für statische und dynamische Sputterprozesse aus den aufgezeichneten Temperaturprofilen ermittelt. Hierbei ergaben sich direkte Zusammenhänge zur Änderung der Beschichtungsrate der jeweiligen Targetmaterialien. Aus den Abkühlkurven der statischen Abscheidung konnte die Strahlungsleistung ermittelt und bei der dynamischen Prozessführung mit berücksichtigt werden. In einer weiteren Untersuchung wurde der Anteil des Ionenenergieeintrages zum Gesamtenergieeintrag durch eine Gegenfeldanalyse ermittelt. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Wärmestrom, atomarer Energieeintrag und Ionenenergieeintrag für statische Prozessbedingungen am Ti- und Ag-Rotationstarget im Vergleich.

Nr.	P [kW]		Gesamt (statisch)			Ionen P/A [mW/cm ²]	Anteil [%]
			R _{Stat} [nm/s]	(dQ/dt)/A [mW/cm ²]	E _{at} [eV]		
1	1,3	Ag	1,5	37,1	25,9	0,05	0,13
2	2,5	Ag	3,2	72,4	24,1	0,2	0,28
3	5	Ag	6,7	123,9	19,7	1,1	0,89
4	5	Ti	1,3	39,8	36,7	0,6	1,51
5	10	Ti	2,6	80,6	34,4	1,6	1,99
6	15	Ti	3,8	103,1	30,1	2,8	2,72
7	20	Ti	4,5	121,4	29,9	4,0	3,29

Der Ionenenergieeintrag P/A beträgt für alle Untersuchungen am Ag-Target weniger als 1 % im Vergleich zum Gesamtenergieeintrag; die gemessenen Energieeinträge der Ionen für Titanabscheidungen lagen mit Werten zwischen 1,5 % und 3,3 % etwas höher, leisten aber auch keinen wesentlichen Beitrag zum Gesamtwärmestrom. Weitaus größer ist der Anteil der Kondensationswärme U_0 der entsprechenden Materialien. Beispielsweise beträgt $U_0 = 4,86$ eV/Atom für Titan [71]; dies entspricht einem Anteil zwischen 13,5-16,2 % zum atomaren

Energieeintrag (Nr. 4-8 in Tabelle 4.2). Weitere Größen, welche zum Gesamtenergieeintrag beitragen könnten, wären ankommende Elektronen, Photonen, abgeschiedene Metallatome (Ti, Ag) oder reflektierte neutrale Argonatome. In einer Publikation von Drüsedau [74] wird darauf hingewiesen, dass für Sputterprozesse bei geringen Drücken ($p \sim 0,13$ Pa) der Einfluss der Elektronen verschwindet; der Anteil an reflektierten Neutralen zum Gesamtenergieeintrag ist nach [73] schwieriger abzuschätzen. Durch die exakte Bestimmung des Energieeintrages beim Magnetron-Sputterverfahren ist die Voraussetzung geschaffen, eine mögliche Reduktion der Ladungsträgerlebensdauer anhand eines veränderten Energieeintrages zu bewerten. Ein weiterer Grund zur möglichen Lebensdauerreduktion besteht in der Annahme, dass kurzwellige Strahlung maßgeblich die Schädigung verursacht, welche im Folgenden näher untersucht wird.

4.3 Kurzwellige Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren

4.3.1 Ausgangssituation

Grundlage der Untersuchungen bilden vornehmlich folgende Annahmen zur Schädigung der Passivierungseigenschaften (von SiO_2 -Schichten) bei kristallinen Silicium-Solarzellen. Die Bandbreite einer möglichen Strahlungsschädigung erstreckt sich von Vakuum-Ultravioletter-Strahlung (VUV) bis hin zu weicher Röntgenstrahlung (SXR¹⁰) [80], [40], [70]. Abbildung 4.30 gibt einen Überblick über die einzelnen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums kurzwelliger Strahlung.

¹⁰ Soft X-Rays, englisch für weiche Röntgenstrahlung.

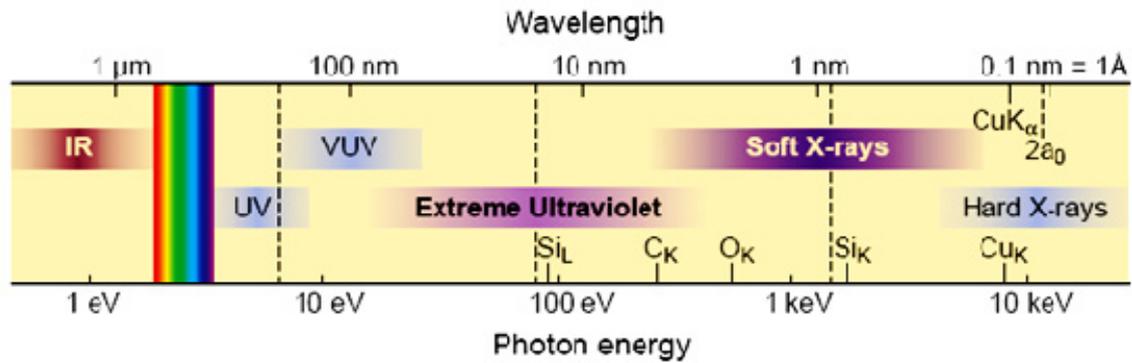


Abbildung 4.30: Unterteilung des elektromagnetischen Spektrums kurzwelliger Strahlung [81].

Die Abbildung zeigt zwischen dem VUV und dem SXR das Extreme-Ultraviolett (EUV), welches etwa von 30~250 eV (entspricht Wellenlängen von 5-40 nm) reicht, wohingegen die weiche Röntgenstrahlung von 250 eV bis zu einigen keV eingeteilt wird. Zusätzlich sind in Abbildung 4.30 zur Orientierung einige charakteristische Emissionslinien eingezeichnet, wie beispielsweise die Emissionslinie der L-Schale für Silicium bei 99,2 eV [82], die K-Linie (Si) bei 1838,9 eV [83] und die K-Absorptionskante für Kohlenstoff bei 284 eV [84]. Zusammengefasst bedeutet dies, dass ein sehr großer Bereich zur Untersuchung einer möglichen schädigenden Wirkung, bedingt durch kurzwellige Strahlung, mit einer Messmethode erfasst werden muss. In erster Näherung wird der Bereich auf etwa 1-120 nm eingegrenzt.

Absorption der Passivierungsschicht

Unter der Annahme, dass beim Magnetron-Sputterverfahren weiche Röntgenstrahlung auftreten könnte, wurde in folgender Berechnung untersucht, inwieweit eine Passivierungsschicht aus SiO_2 durch das Auftreffen kurzwelliger Strahlung beeinflusst werden könnte. Für den Fall, dass die Strahlung nicht ungehindert die Passivierungsschicht vollständig durchdringen kann bzw. die Strahlung vollständig reflektiert wird, besteht die Möglichkeit eines Einflusses der kurzwelligen Strahlung auf die Passivierungsschicht bzw. auf die Grenzfläche zwischen Silicium (Substrat) und Siliciumdioxid. Zum Übertrag auf die Wirkung weicher Röntgenstrahlung bei Solarzellen muss der spezifische Aufbau mit berücksichtigt werden. Abgesehen von den unterschiedlichen Substratdicken, sind die Eigenschaften der Passivierungsschicht von großer Bedeutung.

Für später verwendete Zellkonzepte wurde eine Passivierungsschicht aus Siliciumdioxid mit einer Dicke von $d_{\text{SiO}_2} = 105 \text{ nm}$ verwendet. Die Absorption in SiO_2 ist in Abbildung 4.31 in Abhängigkeit der Photonenenergie dargestellt, und soll verdeutlichen, dass bereits im kurzwelligen Bereich die ankommende Strahlungsleistung reduziert und die Eigenschaften der Passivierungsschicht verändert werden können.

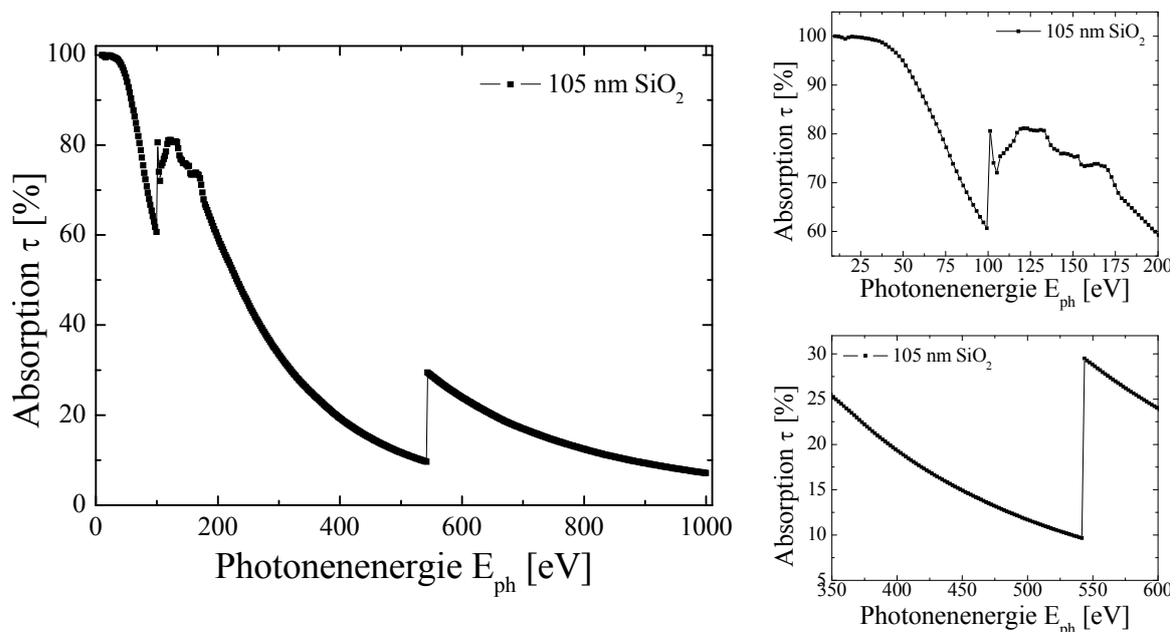


Abbildung 4.31: Absorption einer SiO_2 -Schicht in Abhängigkeit der Photonenenergie (ermittelt aus [85]).

Bei einer 105 nm dicken Schicht aus SiO_2 lassen sich anhand der berechneten Absorption charakteristische Bereiche der Passivierungsschicht feststellen, wie beispielsweise die Bindungsenergie für SiO_2 bei etwa 102 eV (Abbildung 4.31 oben rechts) [82, 86] und der K-Linie für Sauerstoff [87] bei ungefähr 543 eV (Abbildung 4.31 rechts). Im Bereich zwischen 350-600 eV (entspricht einer Wellenlänge von ca. 2,0-3,5 nm) erreicht die Absorption $\tau_{\text{max}} = 29,5 \%$ und im Mittel $\tau_{\text{m}} = (18 \pm 6) \%$. Neben einer Reduzierung des Anteils der weichen Röntgenstrahlung können durch die erhöhte Absorption im SiO_2 weitere Prozesse ausgelöst werden, die einen wesentlichen Beitrag zur Reduzierung der Passivierungseigenschaften leisten. Aus den Berechnungen ist zu sehen, dass kurzwellige Strahlung (sofern diese auftritt) die Grenzfläche erreichen und diese beeinflussen kann.

4.3.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Zur Bestimmung kurzwelliger Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren wurden zwei verschiedene Verfahren eingesetzt. Bei der ersten Methode wurde indirekt über bereichssensitive Photodioden (vom Hersteller International Radiation Detectors) der Photostrom bestimmt und durch weiterführende Rechnungen auf den jeweiligen Strahlungsbereich eingegrenzt. Weiterhin konnte durch die Verwendung eines Flat-Field-Spektrographen mit streifendem Einfall direkt die Wellenlänge der jeweiligen charakteristischen Linien detektiert werden.

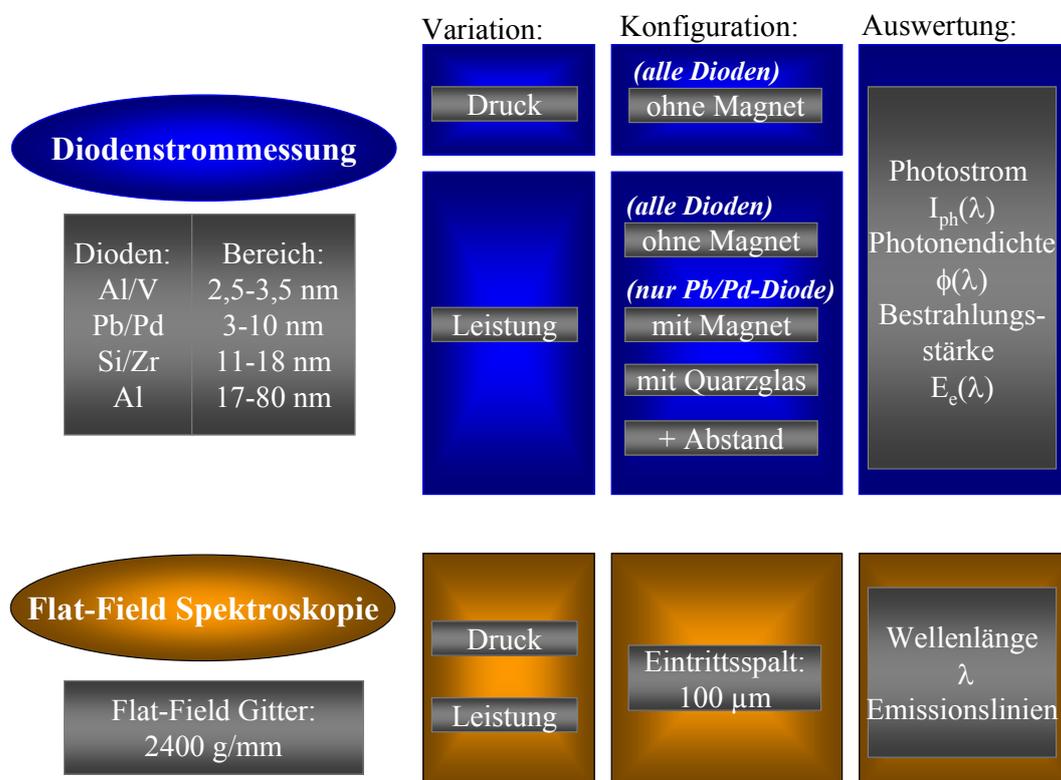


Abbildung 4.32: Gesamtübersicht zur Bestimmung weicher Röntgenstrahlung mit bereichssensitiven Photodioden (Versuchsteil 1) und Bestimmung einzelner Emissionslinien mit einem Flat-Field-Spektrometer (Versuchsteil 2).

Abbildung 4. gibt eine Gesamtübersicht der folgenden Untersuchungen. Im Versuchsteil 1 werden über Druck- und Leistungsvariationen mit verschiedenen Konfigurationen des Messaufbaus die Messsignale über ein Amperemeter detektiert und bewertet. Im zweiten Versuchsteil kann mit Hilfe eines Flat-Field-Spektrometers direkt die Wellenlänge bestimmt werden.

4.3.3 Diodenstrommessung

Die experimentelle Bestimmung einer möglichen kurzwelligen Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren wurde anhand einer Kathodenleistungs- und Druckvariation durchgeführt. Grundlage des Messverfahrens bilden sogenannte bereichssensitive Dioden. Hierbei handelt es sich um vorzugsweise für den kurzwelligen Bereich entwickelte Photodioden, welche zusammen mit speziell für die Untersuchung hergestellten Halterungen und vakuumtauglichen Verbindungselementen an die Prozesskammer angeschlossen werden konnten.

4.3.3.1 Grundlagen

Im Folgenden werden der Messaufbau, die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Dioden und hilfreiche Berechnungsgrundlagen erläutert.

Messaufbau

Die Versuchsanordnung, bestehend aus einem Amperemeter (Keithley 6485 Picoammeter), einem Adapter zum Anschluss an die Prozesskammer und der bereichssensitiven Photodiode inklusive Halterung, ist in Abbildung 4.33 skizziert.

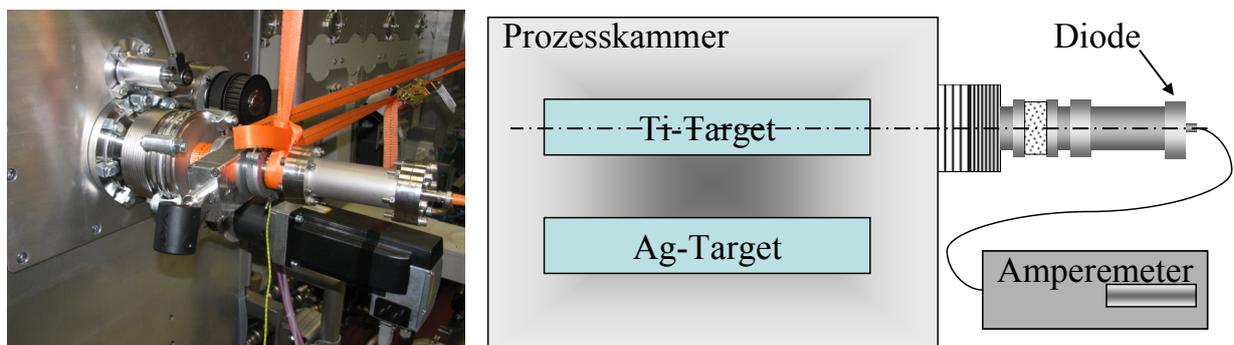


Abbildung 4.33: Aufnahme der justierten Halterung mit Diode zur Untersuchung kurzwelliger Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren (links) und skizzierte Darstellung des vollständigen Messsystems (rechts) zur Verdeutlichung der relativen Lage zwischen Diode und Rotationstarget (Aufsicht).

Der vollständige Messaufbau, wie in Abbildung 4.33 (rechts) skizziert, gibt nur bedingt die Lage zwischen Diode und Plasmaquelle wieder. Durch den Einbau

eines Federungskörpers (entspricht dem Verbindungselement zwischen Prozesskammer und Diodenhalterung) kann zum einen gewährleistet werden, dass eine Nachjustierung zur Plasmamitte hin möglich ist, andererseits muss nach jedem Belüften der Prozesskammer die Photodiode wieder neu ausgerichtet werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer möglichen Signalschwankung bei gleichen Prozessbedingungen, wenn beispielsweise die manuelle Nachjustierung von der originären Einstellung abweicht. Über einen BNC-Anschluss ist die Diode mit dem Keithley 6485 Picoammeter verbunden, welches im Messbereich $-20 \mu\text{A}$ einen relativen Fehler von $f = \pm 0,105 \%$ besitzt [88]. Zusätzlich ist in der Halterung zwischen Federungskörper und Diode eine manuelle Klappe eingebaut, welche die Diode (bei nicht laufender Messung) bei aktivem Sputterprozess vor Kontamination schützt.

Grundlagen der Photodiode

Die Photodioden zur Untersuchung einer möglichen kurzwelligen Strahlung, vom Hersteller International Radiation Detectors, Inc. (IRD) arbeiten nach dem Funktionsprinzip einer Solarzelle. Durch eine Phosphordiffusion wird dem p-dotierten Grundmaterial aus Silicium ein n-dotierter Bereich zugefügt, wodurch ein pn-Übergang entsteht, an welchem die erzeugten Ladungsträger getrennt und die Stromstärke direkt über das angeschlossene Amperemeter gemessen werden kann. In Abbildung 4.34 (links) ist eine montierte Photodiode mit Sockel und Halterung zum Einbau in das Messsystem zu sehen.

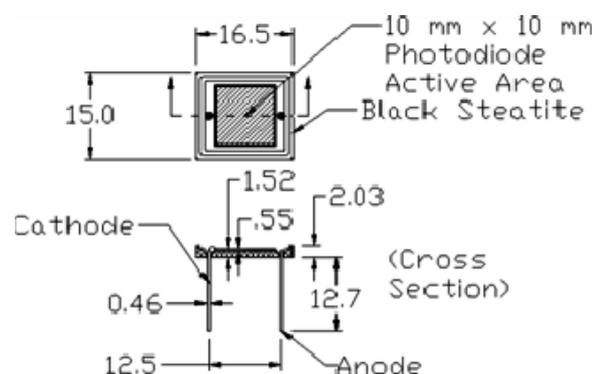
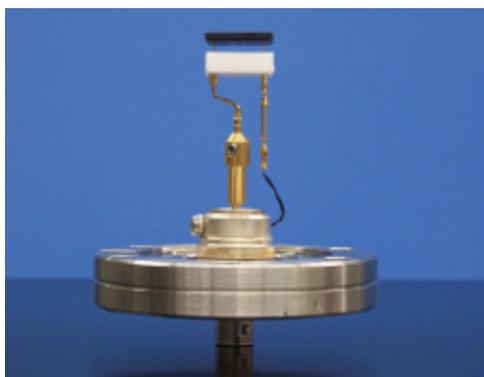


Abbildung 4.34: Montierte Photodiode mit Sockel zur direkten Integration in die vorgefertigte Halterung des Versuchsaufbaus und geometrische Abmessungen der verwendeten Dioden mit Anschlussbezeichnungen des Herstellers (rechts) [89].

Abbildung 4.34 (rechts) zeigt die Abmessungen und Anschlüsse der Photodiode; eine wichtige Größe für spätere Berechnungen ist die aktive Detektionsfläche der Diode, welche für alle verwendeten Dioden $A_D = 100 \text{ mm}^2$ beträgt. Der prinzipielle Aufbau der Photodiode, welche im Folgenden als AXUV-Diode¹¹ bezeichnet wird, ist in Abbildung 4.35 skizziert. Das p^+ -dotierte Basismaterial wurde epitaktisch verdickt und anschließend der pn-Übergang durch einen Diffusionsprozess mit Phosphor (oder Arsen [90]) erzeugt.

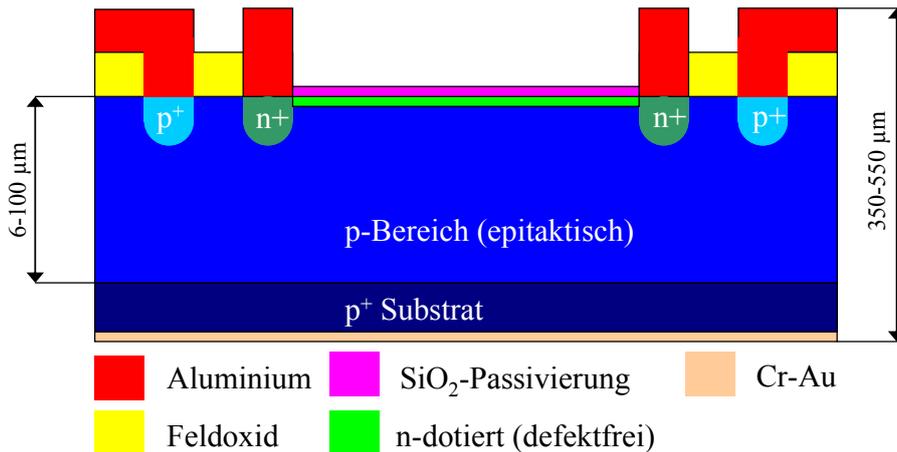


Abbildung 4.35: Schematischer Aufbau der Photodiode (nachgezeichnet aus [91]).

Der n-dotierte Bereich und die Grenzfläche zwischen Si/SiO₂ wird von IRD als nahezu defektfrei definiert, wodurch keine unerwünschte Rekombination der Ladungsträger stattfindet. Ein weiteres Merkmal der Photodioden besteht im Aufbringen einer sehr dünnen (etwa 3-7 nm) SiO₂-Passivierungsschicht, welche zusammen mit dem defektfreien Bereich die hohe Genauigkeit der Photodiode gewährleistet. Dies wurde beispielsweise in Untersuchungen von Funsten [92], [93] [94] gezeigt. Als charakteristische Größe der AXUV-Diode wird die Empfindlichkeit R angegeben. Unter Anderem konnte gezeigt werden, dass die gemessene Empfindlichkeit vom theoretisch angenommenen Wert kaum abweicht:

¹¹ AXUV steht für Absolute Extreme Ultraviolet Radiation (engl.)

$$R_M = R_A(1 - \Delta_{DL} - \Delta_B - \Delta_R - \Gamma) \quad (4.15)$$

Hierbei bezeichnet R_M die gemessene Empfindlichkeit, R_A die ideale Empfindlichkeit (0,27 A/W für Silicium), Δ_{DL} Verluste durch Rekombination im Dead Layer, Δ_B Verluste durch Rückstreuung, Δ_R Verluste durch Rekombination in der Raumladungszone und Γ als Korrekturfaktor aufgrund der höheren Empfindlichkeit für Photonen mit geringerer Energie [95].

Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass keine weiteren Verluste (unter Vernachlässigung von Leitungs- und Übergangswiderständen des verbleibenden Messaufbaus) auftreten und der gemessene Diodenstrom I_D , direkt als Photostrom I_{ph} bezeichnet werden kann.

$$I_D \equiv I_{ph} \quad (4.16)$$

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Funsten [92] wird bei einer Energie von etwa 3,71 eV pro einfallendem Photon genau ein Elektron-Loch-Paar erzeugt und führt bei höheren Energien zu steigenden Quantenausbeuten [96]. Die Untergrenze ist durch die Bandlücke in Silicium bei E_g 1,12 eV definiert, für alle Photonen mit $E_{ph} < E_g$ werden keine Ladungsträger in der Diode erzeugt. Die Quantenausbeute der AXUV-Diode in Abhängigkeit der Photonenenergie ist in Abbildung 4.36 dargestellt.

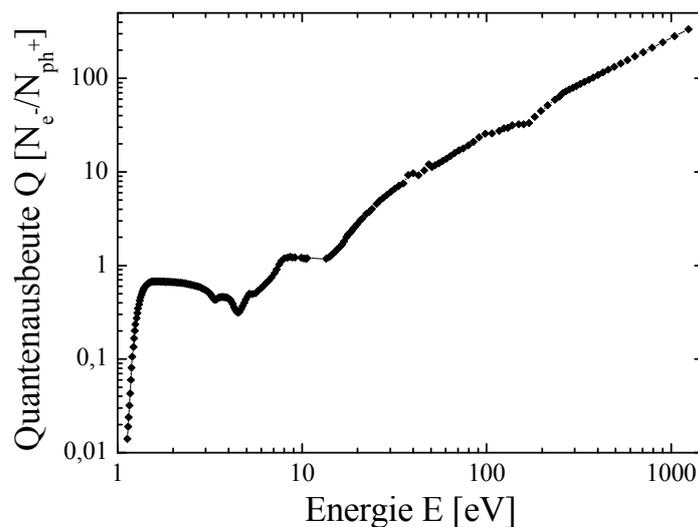


Abbildung 4.36: Quantenausbeute der AXUV-Diode in Abhängigkeit der Photonenenergie (aus [97]).

Im Bereich zwischen 1,13 eV und 1240 eV steigt die Quantenausbeute von $Q_{1,13 \text{ eV}} = 0,014 N_e/N_{ph^+}$ (Anzahl erzeugter Elektronen pro Anzahl Photonen) auf $Q_{1240 \text{ eV}} = 335,14 N_e/N_{ph^+}$ an.

Die verwendeten bereichssensitiven Dioden wurden durch das Aufbringen selektiver Schichten mit unterschiedlichen Transmissionen auf die unbeschichtete AXUV-Diode erzeugt. Eine Übersicht der einzelnen Dioden ist in Tabelle 4.3 zu sehen.

Tabelle 4.3: Übersicht der verwendeten Dioden zur Bestimmung kurzweiliger Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren.

Nr.	Bezeichnung	Material		Schichtdicke		Bereich	
		Schicht 1	Schicht 2	$d_{\text{Schicht 1}}$ [nm]	$d_{\text{Schicht 2}}$ [nm]	λ_{min} [nm]	λ_{max} [nm]
1	Al/V-Diode	Al	V	400	600	2,4	3,5
2	Pb/Pd-Diode	Pb	Pd	50	100	3	10
3	Si/Zr-Diode	Si	Zr	100	200	11	18
4	Al-Diode	Al		300		17	80

Die Transmissionen der einzelnen Dioden kann aus den Angaben der unbeschichteten AXUV-Diode [97] in Kombination mit den ermittelten Transmissionskennlinien der Beschichtungsmaterialien [85], wie in Abbildung 4.37 dargestellt, gewonnen werden.

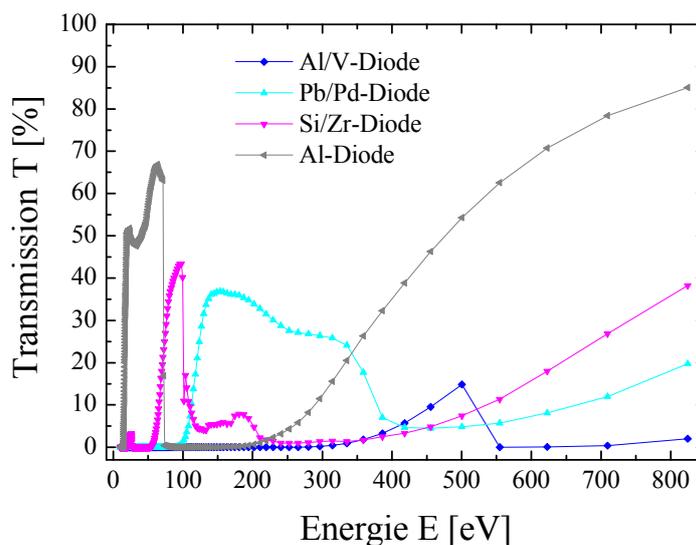


Abbildung 4.37: Transmissionen der unterschiedlich beschichteten Dioden in Abhängigkeit der Photonenenergie.

Aus der Messung des Photostroms mit den beschriebenen bereichsensitiven Dioden kann nicht direkt auf die Wellenlänge einer möglichen Strahlung geschlossen werden. Deshalb werden im Folgenden die zur Bewertung wichtigen Größen und Zusammenhänge näher erläutert.

Berechnungsgrundlagen

Der gemessene Photostrom, bei konstanter Detektionsfläche ($A = 1 \text{ cm}^2$) der Photodiode, steht in direkter Beziehung zu den einfallenden Photonen aus dem Plasma. Hierbei ist, neben den Eigenschaften der speziellen Beschichtungen der Diode und dem Absorptionsverhalten des Argons, die Empfindlichkeit der Diode eine wesentliche Größe, mit welcher sich die Photonenstromdichte abschätzen lässt. Die Empfindlichkeit R_{PD} der Diode kann beispielsweise durch Messung an Photonenquellen mit veränderbarer Wellenlänge oder aus Datenblättern entnommen werden. Hierbei ist der Zusammenhang zwischen Quanteneffizienz (QE oder η_{PD}) und Empfindlichkeit der Diode nutzbar [98].

$$R_{PD} = \frac{\eta_{PD} \cdot q}{h \cdot \nu} \quad \left[\frac{A}{W} \right] \quad (4.17)$$

Hierbei ist η_{PD} die Quanteneffizienz, q die Elementarladung, h das plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz ($\nu = c/\lambda$).

Die Quanteneffizienz η_{PD} als Verhältnis aus erzeugter Ladungsträger pro einfallendem Photon (N_e/N_{ph}) kann bei den verwendeten Dioden sehr hoch sein ($\eta_{PD} \gg 1$), da ein Photon mehrere Ladungsträger erzeugen kann. Die Empfindlichkeit der verwendeten Photodioden ist in Abbildung 4.38 in Abhängigkeit der Wellenlänge (im Bereich zwischen 2,3-80 nm und für den Bereich zwischen 2,3-18 nm) dargestellt.

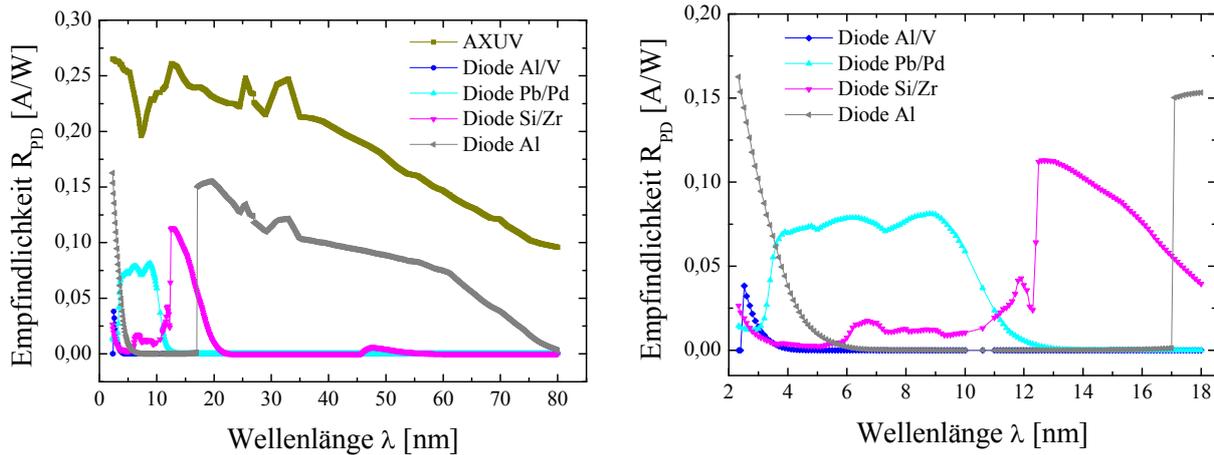


Abbildung 4.38: Empfindlichkeit der verwendeten Photodioden in Abhängigkeit der Wellenlänge im Bereich zwischen 2,3-80 nm (links) und detaillierte Betrachtung des Bereichs von 2,3-18 nm (rechts).

Die Empfindlichkeiten der einzelnen bereichssensitiven Photodioden wurden anhand vorliegender Daten der unbeschichteten Diode (AXUV100) ermittelt. Die Gesamtempfindlichkeit konnte durch die Bestimmung der Transmissionen für jede einzelne Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke und Wellenlänge berechnet werden, welche in Abbildung 4.38 dargestellt sind. Die Grafiken verdeutlichen, dass nur die Al/V- und Pb/Pd-Diode im spezifizierten Bereich eine erhöhte Empfindlichkeit aufweisen, wohingegen die Si/Zr- und die Al-Diode neben den spezifizierten Wellenlängenbereich (11-18 nm für Si/Zr bzw. 17-18 nm für Al) durchaus eine erhöhte Empfindlichkeit im kurzwelligen Bereich besitzen (vgl. Abbildung 4.38 rechts) und deshalb in der Auswertung gesondert berücksichtigt werden müssen. Allgemein kann die Empfindlichkeit der Photodiode R_{PD} nach Sze [98] wie folgt ermittelt werden:

$$R_{PD}(\lambda) = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \quad \left[\frac{A}{W} \right] \quad (4.18)$$

Hierbei ist I_{ph} der Photostrom und P_{opt} die Strahlungsleistung, welche wie folgt definiert ist:

$$P_{opt}(\lambda) = \phi \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad [W] \quad (4.19)$$

Mit der Photonendichte ϕ , dem planckschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ .

Aus dem Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit R_{PD} und der Strahlungsleistung errechnet sich die Photonendichte ϕ nach folgender Gleichung:

$$\phi(\lambda) = \frac{I_{ph}}{R_{PD} \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}} \quad \left[\frac{1}{s} \right] \quad (4.20)$$

Aus dem Verhältnis der Strahlungsleistung (in Abhängigkeit der Photonendichte und der Wellenlänge) zur aktiven bestrahlten Fläche (Diodenfläche $A_D = 100 \text{ mm}^2$) kann die Bestrahlungsstärke E_e berechnet werden:

$$E_e(\lambda) = \phi \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot \frac{1}{A_D} \quad \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (4.21)$$

Die Bestrahlungsstärke bezeichnet die Größe am Empfänger, der Photodiode. Durch Einsetzen von Gleichung (4.20) in (4.21) kann die Bestrahlungsstärke wie folgt berechnet werden:

$$E_e(\lambda) = \frac{I_{ph}}{R_{PD}} \cdot \frac{1}{A_D} \quad \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (4.22)$$

Aufgrund des Aufbaus der Dioden kann nur das Signal über einen bestimmten Wellenlängenbereich betrachtet werden und nicht für diskrete Wellenlängen. Hieraus ergibt sich für die spätere Auswertung, dass die Empfindlichkeit über den entsprechenden Wellenlängenbereich gemittelt werden muss; somit ist auch die Bestrahlungsstärke als Mittelwert zu sehen.

4.3.3.2 Durchführung der Experimente

Variation des Prozessdrucks

Im ersten Teil der Untersuchung wurde bei konstanter Kathodenleistung $P_C = 5 \text{ kW}$ Titan bei unterschiedlichen Drücken abgeschieden und der entstandene Photostrom an den Dioden gemessen. Zur Änderung des Prozessdruckes wurde der Argonvolumenstrom dV_{Ar}/dt ausgehend von der bisherigen Standardeinstellung $\dot{V}_{p1Ar} = 100 \text{ sccm}$ auf maximal $\dot{V}_{p10Ar} = 1000 \text{ sccm}$ ($\Delta \dot{V}_{Ar} = 100 \text{ sccm}$) erhöht. In Abbildung 4.39 ist der gemessene Photostrom in Abhängigkeit des

Prozessdruckes dargestellt. Die Druckvariation wurde für alle zur Verfügung stehenden Dioden durchgeführt (Al/V-, Pb/Pd-, Si/Zr- und Al-Diode).

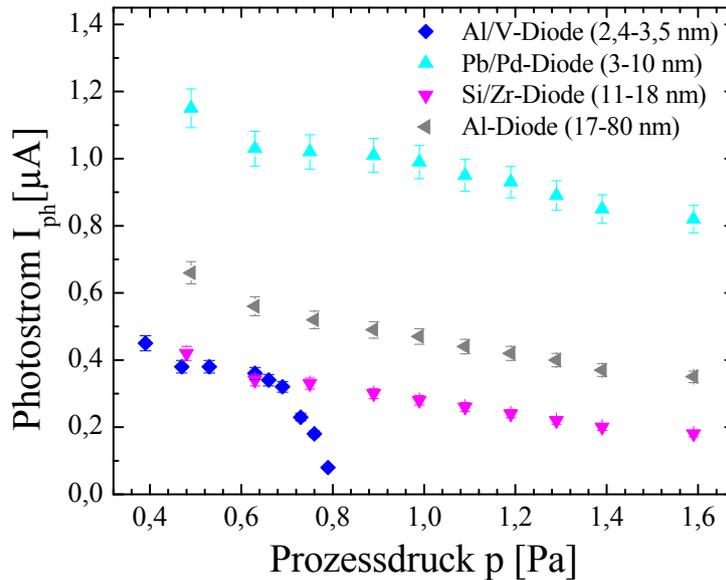


Abbildung 4.39: Diodenstrom für verschiedene, bereichsensitive Dioden bei unterschiedlichem Prozessdruck und konstanter Kathodenleistung.

Bei Druckerhöhung ist für alle Dioden eine Reduzierung des Photostroms I_{ph} zu sehen; das Signal der Al/V-Diode bricht bei etwa $p = 0,8$ Pa vollständig ein. Der Kurvenverlauf wird anhand der beiden Extrema für die Al/V- und die Pb/Pd-Diode im Folgenden näher betrachtet. Ausgehend von einem Prozessdruck von $0,39$ Pa stellte sich bei der Al/V-Diode ein Strom von $I_{ph_{0,39Pa_{Al/V}}} = (0,40 \pm 0,02) \mu A$ ein, welcher bei einer weiteren Druckerhöhung konstant blieb ($I_{ph_{0,53Pa_{Al/V}}} = (0,38 \pm 0,02) \mu A$) und schließlich sehr schnell auf $I_{ph_{0,79Pa_{Al/V}}} = 0,8 \mu A$ fast vollständig abfiel. Im Vergleich hierzu konnten für die weiteren Dioden bis zum maximal untersuchten Prozessdruck von $p_{max} = 1,59$ Pa Signale beobachtet werden, wobei die Pb/Pd-Diode die höchsten Absolutwerte im Diodenstrom lieferte. Bei einem Prozessdruck $p = 0,49$ Pa betrug der Diodenstrom $I_{ph_{0,49Pa_{Pb/Pd}}} = (1,11 \pm 0,06) \mu A$. Eine weitere Druckerhöhung veränderte das Signal zunächst nur unwesentlich. Insgesamt betrachtet wäre ein Anstieg des Photostroms mit steigendem Prozessdruck erwartet worden [99]. Um zu überprüfen, inwieweit die Abnahme der mittleren freien Weglänge bzw. das verwendete Prozessgas die Ursache für dieses Verhalten sein könnten, wurde im Folgenden die Änderung der mittleren freien Weglänge und das Absorptionsverhalten von Argon in Abhängigkeit der Druckänderung bestimmt.

Änderung der mittleren freien Weglänge

Eine mögliche Ursache des Verhaltens der Dioden bei Druckerhöhung liegt in der Änderung der mittleren freien Weglänge (λ_{MFP}). Hierzu wurde nach Gleichung (2.28) die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit der Druckänderung (vgl. Abbildung 4.39) beispielhaft am Verhalten der Si/Zr-Diode dargestellt (Abbildung 4.40).

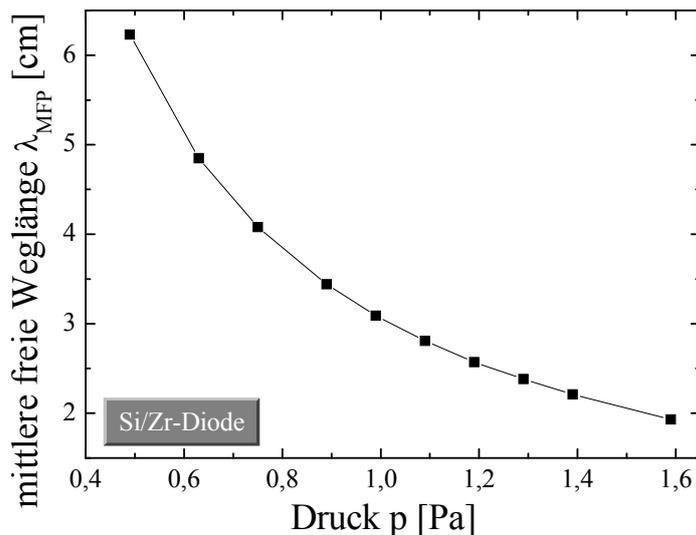


Abbildung 4.40: Mittlere freie Weglänge λ_{MFP} in Abhängigkeit der Druckänderung der Si/Zr-Diode.

Die Prozesstemperatur wurde aus experimentell bestimmten Verläufen entnommen ($T_{p=0,49 \text{ Pa}} = 74,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T \sim 0,2 \text{ K}$ mit steigendem Druck p). Die Abbildung zeigt eine Reduzierung der mittleren freien Weglänge von $\lambda_{MFP} = 6,23 \text{ cm}$ bei $p = 0,49 \text{ Pa}$ zu $\lambda_{MFP} = 1,93 \text{ cm}$ bei $p = 1,59 \text{ Pa}$. Anschließend wurde der gemessene Photostrom I_{ph} (vgl. Abbildung 4.39) an der Si/Zr-Diode mit der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit des Druckes verglichen. Hierzu wurde die prozentuale Änderung (bzgl. der erhaltenen Werte beim Anfangsdruck $p = 0,49 \text{ Pa}$) über den gemessenen Bereich miteinander verglichen und in Abbildung 4.41 dargestellt.

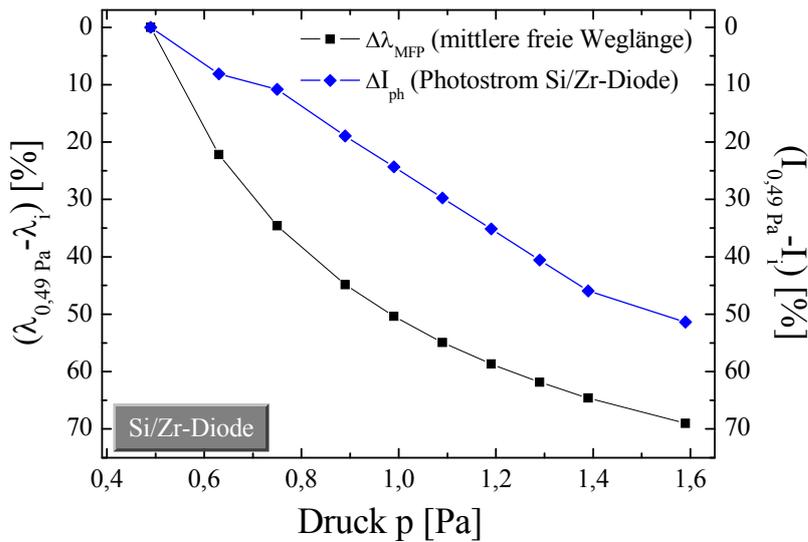


Abbildung 4.41: Vergleich der prozentualen Änderung der Mittlere freien Weglänge λ_{MFP} und des gemessenen Photostroms in Abhängigkeit der Druckänderung der Si/Zr-Diode.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass (abgesehen von der Änderung des Photostroms zwischen $p = 0,63$ Pa und $p = 0,75$ Pa) die Änderung des Photostroms in direktem Bezug zur Änderung der mittleren freien Weglänge zu stehen scheint. Beispielsweise stellt sich bis zum maximal untersuchten Druck ($p = 1,59$ Pa) eine Reduzierung der mittleren freien Weglänge ($\lambda_{0,49 \text{ Pa}} - \lambda_{1,59 \text{ Pa}} = 69,02$ % ein; die Änderung des Photostroms beträgt $(I_{0,49 \text{ Pa}} - I_{1,59 \text{ Pa}}) = 51,35$ %, entspricht aber dem Verlauf der Änderung der mittleren freien Weglänge. Neben der Reduzierung der mittleren freien Weglänge ist die Absorption im Argon eine mögliche Ursache für den Verlauf des Photostroms bei Druckerhöhung.

Absorption durch Argon

Auf dem Weg von der Plasmaquelle zur Diode durchlaufen die Photonen eine überwiegend mit Argon besetzte Atmosphäre. Abhängig von der Weglänge und vom Kammerdruck wird ein bestimmter Anteil des Signals reduziert. Im Folgenden wird eine Übersicht der unterschiedlichen Transmissionen in Argon in Abhängigkeit der Druckänderung bzw. bei unterschiedlichem Abstand Plasmaquelle zur Photodiode gegeben.

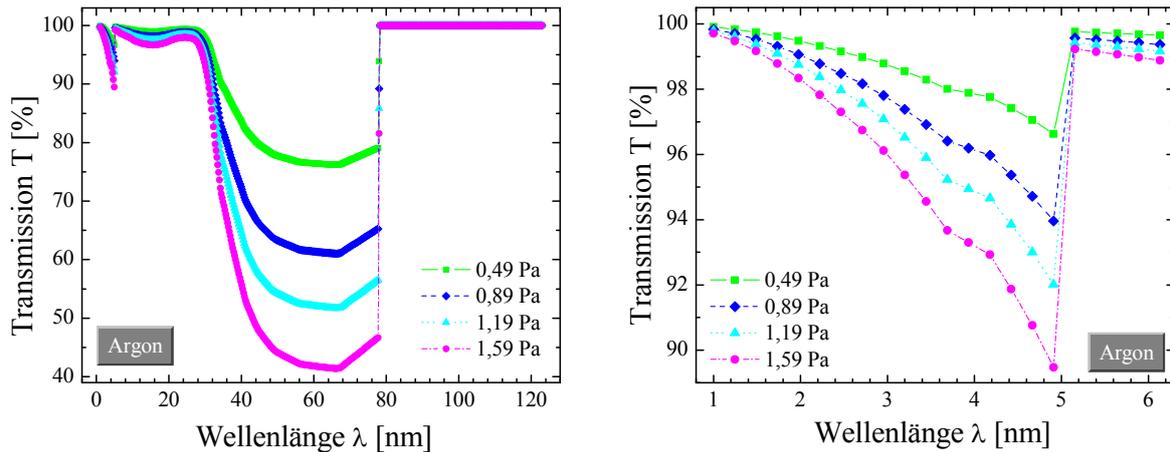


Abbildung 4.42: Transmissionskurve für Argon bei verändertem Prozessdruck (berechnet aus [85]).

In Abbildung 4.42 ist die Transmission für Argon in Abhängigkeit der Wellenlänge ($1 \text{ nm} \leq \lambda \leq 123 \text{ nm}$) im Druckbereich zwischen $p = 0,49 \text{ Pa}$ und $p = 1,59 \text{ Pa}$ dargestellt. Der kurzwellige Bereich bis 6 nm ist in Abbildung 4.42 rechts vergrößert zu sehen. Der Abstand zwischen Plasmaquelle und Diode betrug für alle Berechnungen etwa 60 cm und entspricht den Messbedingungen beim Versuchsteil zur Druckvariation. Deutlich zu erkennen ist hierbei die Absorptionskante des Argons der L-Schale ($L_{III}M_I$ bei $220,1 \text{ eV}$) [67] und die Ionisierungsenergie (bzw. Bindungsenergie der Elektronen der M-Schale) bei $15,76 \text{ eV}$ [100]. Eine Vergrößerung des Abstandes bei konstant bleibendem Prozessdruck führt zum erwarteten Verlauf, wie in Abbildung 4.43 ersichtlich.

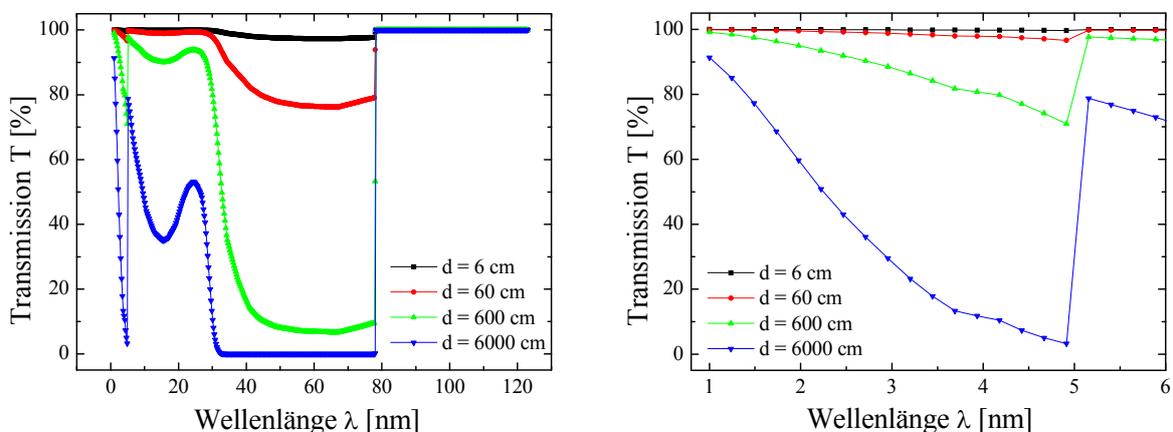


Abbildung 4.43: Transmissionskurve für Argon bei unterschiedlichem Abstand zwischen Plasmaquelle und Diode (berechnet aus [85]).

Die Intensitätsabnahme in Abhängigkeit von Druck und Weglänge lässt sich direkt aus dem Lambert-Beerschen Gesetz erkennen:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d} \quad (4.23)$$

Hierbei ist ρ die Dichte, d die Weglänge und μ der wellenlängenabhängige Massenabsorptionskoeffizient.

Mit steigender Dichte (entspricht höherem Druck, bei ansonsten gleichen Bedingungen) und größerem Abstand wird somit, abhängig vom Massenabsorptionskoeffizienten, die Intensität geringer. Beispielsweise bedeutet dies für die Al/V-Diode (spezifiziert im Bereich zwischen 2,4-3,5 nm) eine Abweichung von etwa einem Prozent bei $p = 0,49$ Pa und lediglich 4 % beim höchsten untersuchten Druck ($p = 1,59$ Pa), erklärt aber nicht den Signaleinbruch bei $p = 0,8$ Pa für die Al/V-Diode. Ein Einfluss auf den gemessenen Photostrom sollte anhand des Absorptionsverhaltens am deutlichsten bei der Al-Diode zu sehen sein (unter der Annahme, dass Strahlung im Bereich zwischen 40-80 nm auftreten könnte), welche zwischen 17-80 nm sensitiv ist. Dies konnte allerdings nicht beobachtet werden. Eine Änderung des Abstandes der Diode zum Plasma bewirkt erst ab sehr großen Unterschieden eine Intensitätsabnahme und kann vernachlässigt werden.

Diskussion Druckvariation

Durch eine Erhöhung des Prozessdruckes, wurde eine Reduzierung des Photostroms für alle Dioden beobachtet. Zusätzlich brach das Signal der Al/V-Diode bereits bei $p = 0,79$ Pa vollständig ein. Aufgrund zusätzlicher Untersuchungen zur Reduzierung der mittleren freien Weglänge bei Druckerhöhung und dem Absorptionsverhalten des Argons konnte das Verhalten besser verstanden werden. Die Reduzierung der mittleren freien Weglänge verhält sich (wie sich aus den Berechnungen zur Si/Zr-Diode ergibt) ähnlich zur Reduzierung des Photostroms mit steigendem Druck. Dem entgegen zeigten die Berechnungen zum Absorptionsverhalten des Argons keinen wesentlichen Einfluss auf die gemessenen Photoströme. Im Folgenden werden die Untersuchungen anhand der Änderung der Kathodenleistung (bei konstantem Prozessdruck p) fortgeführt.

Variation der Kathodenleistung

Im zweiten Teil der parameterabhängigen Untersuchung wurde am Titantarget bei einem konstanten Argonvolumenstrom $dV_{Ar}/dt = 100$ sccm das Verhalten bei einer Veränderung der Kathodenleistung $P_C = 5-20$ kW ($\Delta P_C = 5$ kW) untersucht. In Abbildung 4.44 (links) ist schematisch dargestellt, welche Dioden für die Messung bei unterschiedlicher Kathodenleistung herangezogen wurden.

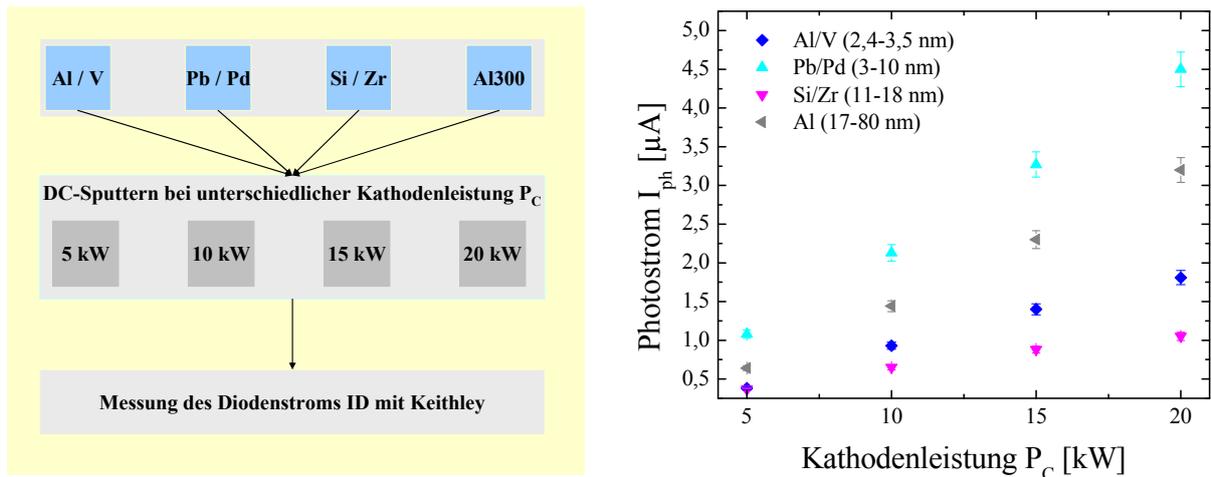


Abbildung 4.44: Übersicht der Prozessvariation zur Bestimmung des Photostroms I_{ph} in Abhängigkeit der Wellenlänge (links) und gemessener Photostrom für verschiedene, bereichsensensitive Dioden bei unterschiedlicher Kathodenleistung und konstantem Prozessdruck (rechts).

In Abbildung 4.44 (rechts) ist der gemessene Diodenstrom in Abhängigkeit der eingestellten Prozessleistung und des untersuchten Wellenlängenbereichs dargestellt. Bei der verwendeten Al/V-Diode (durchlässig im Bereich zwischen 2,4-3,5 nm) konnte bei $P_C = 5$ kW ein Diodenstrom $I_{ph} = (0,38 \pm 0,02) \mu A$ gemessen werden, welcher bei größer werdende Kathodenleistung linear ansteigt und bei $P_C = 20$ kW einen Wert von $I_{ph} = (1,81 \pm 0,09) \mu A$ erreicht. Unter Verwendung der Pb/Pd-Diode, welche im Bereich von 3-10 nm sensitiv ist, stieg der Diodenstrom mit $I_{ph_20kW_Pb/Pd} = (4,50 \pm 0,23) \mu A$ auf den höchsten Absolutwert bei $P_C = 20$ kW an, zeigte aber auch den linearen Zusammenhang zwischen Kathodenleistung und gemessenen Photostrom. Insgesamt kann der kontinuierliche Anstieg des Photostroms bei steigender Kathodenleistung für alle verwendeten Dioden beobachtet werden.

Ablenkung durch Magneten

Die verwendete Methode zur Untersuchung einer möglichen kurzwelligigen Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren kann nicht zwischen Photonen aus dem Plasma und möglichen ankommenden geladenen Teilchen unterscheiden. Aus diesem Grunde wird durch einen separaten Permanentmagneten erreicht, dass evtl. vorhandene Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen werden, und somit die Diode nicht mehr erreichen können. Der resultierende Bahnradius r berechnet sich hierbei aus dem Zusammenhang, dass die Lorentzkraft F_L [101]

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.24)$$

(mit der elektrischen Ladung q , der Geschwindigkeit v und der magnetischen Flussdichte B) gleich der Zentripetalkraft F_Z [35]

$$\vec{F}_Z = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (4.25)$$

(mit der Masse m , der Geschwindigkeit v und dem Radius der Kreisbahn r) sein muss. Aus den Gleichungen (4.24) und (4.25) lässt sich bei bekannter Geschwindigkeit v und bekannter magnetischer Flussdichte B , der Bahnradius r errechnen [102]:

$$r = \frac{m \cdot v}{B \cdot e} \quad (4.26)$$

Hierbei bezeichnet e die Elementarladung für Elektronen. Eine Abschätzung des Bahnradius lässt sich anhand der bekannten Werte für Magnet 2 (mit der magn. Flussdichte $B = 1,38$ T) durchführen. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} der Elektronen kann bei einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung [32]

$$n(E) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{e_0}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.27)$$

nach Chapman bestimmt werden [31]:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times k_B \times T_e}{\pi \times m_e}} \quad (4.28)$$

T_e bezeichnet hierbei die Elektronentemperatur, k_B die Boltzmann-Konstante und m_e die Masse der Elektronen.

Der Einfluss eines Magnetfeldes wurde mithilfe unterschiedlicher Magneten ($B_{\text{Magnet1}} \neq B_{\text{Magnet2}}$), im Folgenden als Magnet 1 und Magnet 2 bezeichnet, untersucht. Die Magnete wurden für die Untersuchung an drei verschiedenen Positionen (Pos 1, Pos 2 und Pos 3) laut Abbildung 4.45 montiert.

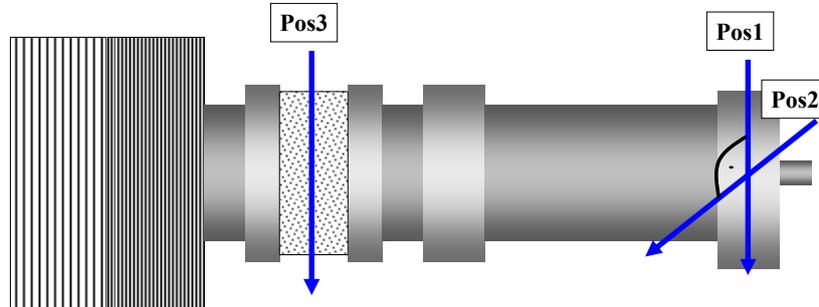


Abbildung 4.45: Anordnung des Magneten (Position 1, Position 2 und Position 3) zur Untersuchung des Diodenstroms.

Die Untersuchung wurde anhand der Pb/Pd-Diode bei konstantem Prozessdruck und variierender Kathodenleistung für alle Einstellungen mit Magneten durchgeführt (vgl. Abbildung 4.). Gegenüber dem vorherigen Versuchsteil wurden für die Kathodenleistung 3, 5, 10 und 15 kW verwendet; der Argonvolumenstrom blieb mit 100 sccm unverändert. Der gemessene Photostrom bei steigender Kathodenleistung mit Magnet 1 ist in Abbildung 4.46 dargestellt.

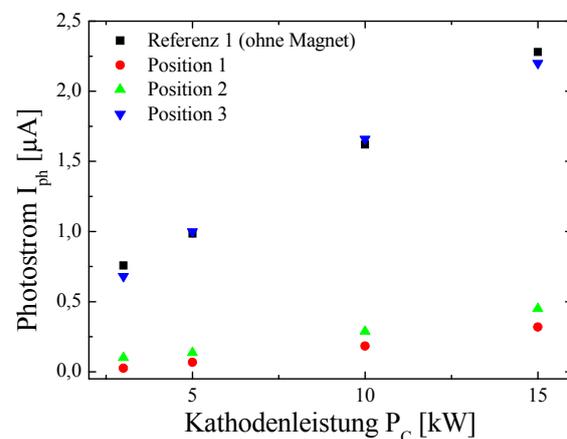
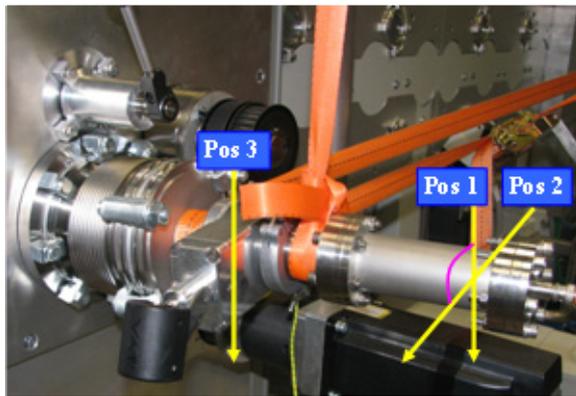


Abbildung 4.46: Anordnung des Magneten 1 (links) und gemessener Photostrom bei unterschiedlicher Kathodenleistung und konstantem Prozessdruck

Eine Anordnung des Magneten in Position 1 und 2 liefert sehr ähnliche Kurvenverläufe und Werte für den Photostrom, allerdings in der Intensität stark reduziert. Im Gegensatz hierzu befinden sich die Diodenströme ohne Magneten und Magnet in Position 3 in guter Übereinstimmung. Der Photostrom I_{ph} nimmt (oh-

ne Magnet) die Werte zwischen $I_{\text{ph1_OM_M1}} = 0,76 \mu\text{A}$, $I_{\text{ph2_OM_M1}} = 0,99 \mu\text{A}$, $I_{\text{ph3_OM_M1}} = 1,62 \mu\text{A}$ und $I_{\text{ph4_OM_M1}} = 2,28 \mu\text{A}$ an und ist nahezu identisch mit dem gemessenen Diodenstrom mit Magneten an Position 3. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen an Position 1/Position 2 mit dem Ergebnis an Position 3 lässt vermuten, dass das Magnetfeld eine unerwünschte Änderung in der Diode verursacht und somit das Signal bei Messungen mit Magnet nahe der Photodiode verfälscht wird, da die Ablenkung der Elektronen vom Abstand zwischen Magnet und Diode nicht beeinflusst werden sollte. Ausgehend von der Überlegung, dass eventuell vorhandene geladene Teilchen aus dem Plasma die Messung des Diodenstroms beeinflussen, sind die gezeigten Ergebnisse ein Indiz, dass es sich bei dem Photostrom um eine Photonenstrahlung aus dem Plasma handelt. Um auszuschließen, dass der verwendete Magnet nicht ausreichend geeignet ist, um Elektronen auf eine Kreisbahn zu zwingen und von der Diode abzuhalten, wird die Untersuchung mit einem weiteren Magneten (im Experiment als Magnet 2 bezeichnet) durchgeführt. Vorteil bei Magnet 2 ist die Bekanntheit der magnetischen Flussdichte $B = 1,38 \text{ T}$, woraus sich der zu erwartende Bahnradius r der Elektronen abschätzen lässt. Die Elektronentemperatur in typischen Niederdruckplasmen liegt zwischen 2-8 eV [32]. Bei der Abschätzung des Bahnradius wird die maximale Elektronentemperatur $T_e = 8 \text{ eV}$ zur Berechnung verwendet. Hieraus ergibt sich mit Gleichung (4.26) ein Bahnradius für Magnet 2 von $r = 0,01 \text{ mm}$. Somit kann ausgeschlossen werden (unter der Voraussetzung, dass die Magnetfeldlinien senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Elektronen verlaufen), dass bei der Verwendung des Magneten 2, Elektronen die Diode noch erreichen und zum Diodenstrom einen Beitrag zum gemessenen Strom leisten. Die Einstellungen für den Prozessdruck und die Leistungsvariation wurden gleich zum Versuchsteil mit Magnet 1 durchgeführt.

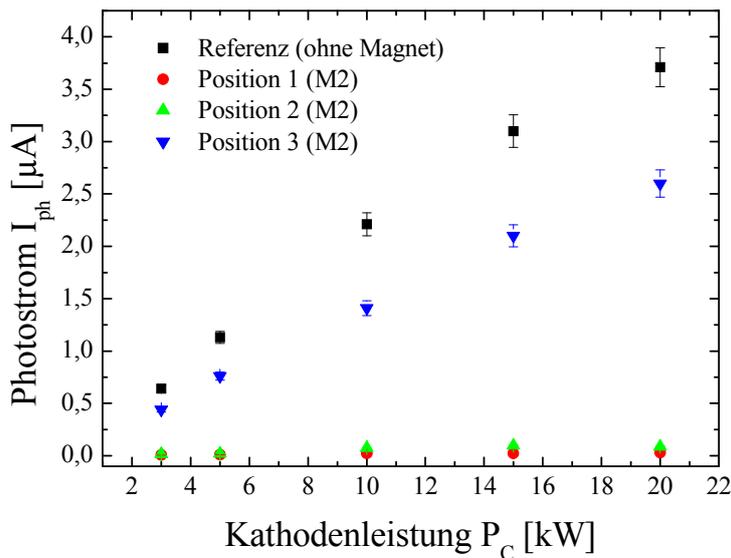


Abbildung 4.47: Photostrom für verschieden Anordnungen des Magneten 2 der Pb/Pd-Diode bei unterschiedlicher Kathodenleistung und konstantem Prozessdruck.

In Abbildung 4.47 sind die Ergebnisse der Untersuchung grafisch dargestellt. Der Magnet wurde an den Positionen 1,2 und 3 angebracht; zusätzlich wurde eine Referenzmessung ohne Magnet durchgeführt. Zur Bestimmung des Diodenstroms wurde ausschließlich die Pb/Pd-Diode verwendet. In guter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen (ohne Magnet) steigt der Photostrom linear von $I_{ph1_Ref_M2} = 0,64 \mu\text{A}$ auf $I_{ph4_Ref_M2} = 3,10 \mu\text{A}$ an. Für die beiden Positionen 1 und 2 verschwindet das Diodensignal nahezu vollständig. Die genauere Betrachtung des Photostroms I_{ph} mit Magnet 2 an Position 3 könnte zu dem Schluss führen, dass durch den Magneten Elektronen abgelenkt und das Signal reduziert wird. Beispielsweise sinkt der Diodenstrom $I_{ph1_Pos3_M2} = 0,44 \mu\text{A}$ um $\Delta I_{ph} = 0,20 \mu\text{A}$ im Vergleich zur Referenzmessung ohne Magneten $I_{ph1_Ref_M2}$ bzw. $I_{ph4_Pos3_M2} = 2,10 \mu\text{A}$ um $\Delta I_{ph} = 1,0 \mu\text{A}$ im Vergleich zu $I_{ph4_Ref_M2}$. Zusammen mit den bisherigen Untersuchungen am Magneten 1 ist es dennoch davon auszugehen, dass der starke Magnet 2 selbst in Position 3 noch einen Einfluss auf die Diode ausübt und hierdurch das reduzierte Signal zustande kam. Verstärkt wird diese Annahme, dass beim Verschieben des Magneten von Position 3 zu Position 1 während einer laufenden Messung eine kontinuierliche Abnahme des Signals zu beobachten war.

Variation Abstand Diode-Plasmamitte

Die Anzahl der ankommenden Photonen an der Diode wird zusätzlich von den Eigenschaften des durchquerten Mediums (vgl. hierzu Abschnitt Absorption

durch Argon) beeinflusst. Eine Abnahme der Intensität mit größer werdendem Abstand der Photodiode zur Plasmaquelle würde für die Konsistenz der Ergebnisse sprechen. In Abbildung 4.48 sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Photostroms bei steigender Kathodenleistung mit unterschiedlichem Abstand zur Quelle dargestellt.

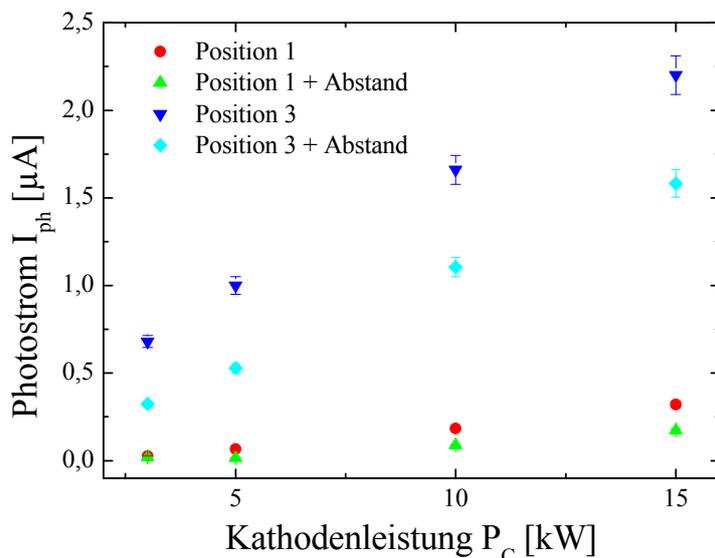


Abbildung 4.48: Änderung des Photostroms (Pb/Pd-Diode) bei zusätzlichem Abstand zwischen Diode und Plasmamitte (+20,8 cm) bei den Positionen 1 und 3 des Magneten 1.

Bei Position 1 und 2 wurde der Magnet 1 bei konstant bleibendem axialem Abstand zur Diode um 90° gedreht. In Abbildung 4.48 ist zu sehen, dass der Diodenstrom von anfangs $I_{\text{ph1_Pos1_M1}} = 0,03 \mu\text{A}$ linear ansteigt und bei einer Kathodenleistung $P_C = 15 \text{ kW}$ einen Wert von $I_{\text{ph4_Pos1_M1}} = 0,32 \mu\text{A}$ erreicht. Ähnlich ist der Verlauf bei einem vergrößerten Abstand Diode-Plasmamitte; hier wird ein Anstieg des Signals bei maximaler Kathodenleistung von $I_{\text{ph4_Pos1_M1_Abstand}} = 0,17 \mu\text{A}$ detektiert. Wird der Versuchsaufbau dahingehend verändert, dass der Magnet an Position 3 verschoben wird, zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Der Photostrom steigt von $I_{\text{ph1_Pos3_M1}} = 0,68 \mu\text{A}$ auf $I_{\text{ph4_Pos3_M1}} = 2,20 \mu\text{A}$ linear an. Bei einer Vergrößerung des Abstandes zum Plasma reduziert sich das Signal auf $I_{\text{ph1_Pos3_M1}} = 0,32 \mu\text{A}$ bzw. $I_{\text{ph4_Pos3_M1}} = 1,58 \mu\text{A}$ zeigt aber den gleichen linearen Anstieg. Unabhängig von der Position des Magneten konnte gezeigt werden, dass bei einem größeren Abstand der Diode zum Rotationstarget der Photostrom geringer wird.

Aufgrund der Messergebnisse kann eine weiche Röntgenstrahlung beim Magnetron-Sputterverfahren als sehr wahrscheinlich angenommen werden, ein Einfluss von Elektronen kann bei der Verwendung der Permanentmagneten aus-

geschlossen werden. Zusätzliche Untersuchungen durch Einbau einer Barriere (vgl. Anhang Abschnitt A3 Verhalten mit Quarzglas) zeigten zudem, dass das Signal aus dem Plasma kommt und nicht durch Randeffekte direkt an der Diode generiert wurde. Die untersuchten Prozessvariationen lieferten unterschiedliche Verläufe des gemessenen Diodenstroms. Die Messgröße wird im Folgenden durch weitere Berechnungen direkt auf die Plasmastrahlung bezogen. Wesentliche Einflussgröße bildet hierbei die unterschiedliche Beschichtung der Dioden.

Bestrahlungsstärke bei veränderter Beschichtungsrate

Aufgrund des Versuchsaufbaus und der eingesetzten Dioden ist eine Zuordnung des gemessenen Photostroms zur entsprechenden Wellenlänge nur bedingt möglich. Die Auswertung wurde deshalb in zwei wesentliche Teilaspekte gegliedert. Zum einen sollte unter der Annahme, dass der gemessene Photostrom nur im (vom Hersteller) angegebenen Wellenlängenbereich (Durchlässigkeitsbereich der Dioden) entstanden ist, die Bestrahlungsstärke untersucht werden und zum anderen wurde besonders der kurzwellige Bereich zwischen 2,5-3,5 nm genauer betrachtet. Die Bestrahlungsstärke wurde nach Gleichung (4.22) ermittelt. Wie bereits erläutert wird hierzu ein Mittelwert für die Empfindlichkeit der Photodiode über den entsprechenden Wellenlängenbereich gebildet und zusammen mit dem gemessenen Photostrom in Gleichung (4.22) eingesetzt.

Aus den im Abschnitt Variation der Kathodenleistung bestimmten Photoströmen wurde nach dem soeben beschriebenen Vorgehen die Bestrahlungsstärke ermittelt. Aus den Ergebnissen konnte, in Abhängigkeit des spezifizierten Bereichs der Photodioden, die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der Beschichtungsrate (entspricht steigender Kathodenleistung) ermittelt werden. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Abbildung 4.49 dargestellt.

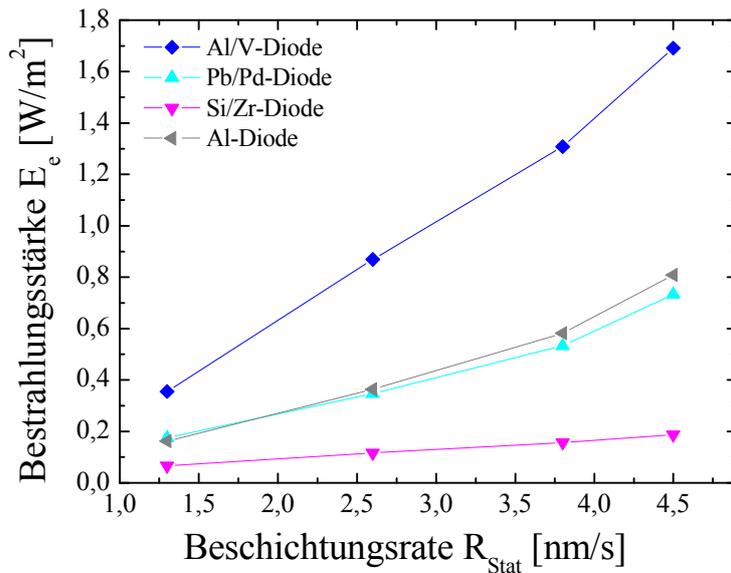


Abbildung 4.49: Bestrahlungsstärke aller verwendeten Dioden in Abhängigkeit der Beschichtungsrate (Titan) bei konstantem Prozessdruck.

Der Kurvenverlauf für die Bestrahlungsstärke aller Dioden entspricht einem linearen Anstieg mit steigender Beschichtungsrate. Die Kurvenverläufe der beiden Dioden Pb/Pd (Bereich von 3-10 nm) und Al (17-80 nm) liegen annähernd auf einer Geraden, wohingegen dE_e/dR_{Stat} für die Al/V- und die Si/Zr-Diode sehr unterschiedlich sind. Dies widerspricht der Annahme, dass der gemessene Photostrom ausschließlich durch Photonen im spezifizierten Wellenlängenbereich der Dioden entstanden ist. Bei einem direkten Zusammenhang sollten die Steigungen ähnliche Verläufe zeigen, da zur Bestimmung der Bestrahlungsstärke die gemittelte Empfindlichkeit der einzelnen Dioden berücksichtigt wurde.

In weiterführenden Überlegungen wurde die Annahme getroffen, dass der gemessene Photostrom für alle Dioden im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm seine Ursache haben könnte. Grund hierfür ist, dass alle Dioden in diesem Wellenlängenbereich eine (zusätzliche) Durchlässigkeit besitzen (vgl. Abbildung 4.38). Die Bestrahlungsstärke wurde wiederum über die gemittelten Empfindlichkeiten (zwischen 2,5-3,5 nm) und dem gemessenen Photostrom ermittelt. Die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der Beschichtungsrate ist in Abbildung 4.50 dargestellt.

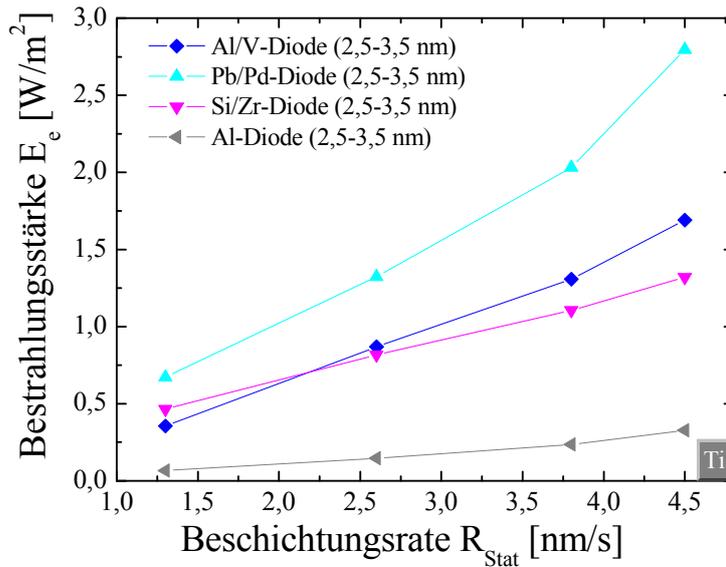


Abbildung 4.50: Ermittelte Bestrahlungsstärke E_e im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm für die unterschiedlichen Dioden (Al/V, Pb/Pd, Si/Zr und Al) in Abhängigkeit der Beschichtungsrate.

Im Vergleich zu Abbildung 4.49 ist bei der Bestrahlungsstärke (von 2,5-3,5 nm für alle Dioden) in Abhängigkeit der Beschichtungsrate ein annähernd gleicher Verlauf zwischen Al/V- und Si/Zr-Diode erkennbar. Die Bestrahlungsstärke der Pb/Pd-Diode nimmt über den untersuchten Bereich die höchsten Werte ein. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der Al-Diode (zwischen 2,5-3,5 nm) ergibt sich ein relativ geringer Wert für die Bestrahlungsstärke.

Die unterschiedlichen Verläufe der Pb/Pd- und Al-Diode konnte bis zu diesem Zeitpunkt nicht vollständig geklärt werden. Allerdings liefert die genauere Betrachtung der Al/V- und Si/Zr-Diode einen Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme, dass der Großteil der entstandenen Strahlung im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm liegen muss. Obwohl die Durchlässigkeitsbereiche der beiden Dioden sehr verschieden sind (2,5-3,5 nm bzw. 11-18 nm), die Empfindlichkeit der Si/Zr-Diode zwischen 11-18 nm hoch ist (im Vergleich zur Empfindlichkeit der Al/V-Diode von 2,5-3,5 nm) und die Al/V-Diode zwischen 11-18 nm das Signal nahezu vollständig absorbiert, liegen die Werte sehr dicht zusammen (zwischen 0,4-1,7 W/m² mit steigender Beschichtungsrate). Dies entspricht auch dem Verlauf beider Empfindlichkeiten (im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm).

Bei einer exakten Übereinstimmung der Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der jeweiligen Beschichtungsrate, unabhängig von der verwendeten Diode, wäre eine eindeutige Zuordnung zum genannten Wellenlängenbereich (2,5-3,5 nm) möglich. Aus Abbildung 4.50 ist ersichtlich, dass dies nicht zutrifft. Bei genauere Betrachtung der Empfindlichkeiten (vgl. Abbildung 4.38 rechts) der unter-

schiedlichen Dioden, kann ein sehr eingegrenzter Durchlassbereich für die Al/V-Diode (2,5-3,5 nm) und weiterhin ein sehr gleichmäßiger Verlauf von R_{PD} der Pb/Pd-Diode festgestellt werden. Alle weiteren Dioden unterliegen größeren Änderungen in der Empfindlichkeit mit steigender Wellenlänge, wodurch die Bildung eines Mittelwertes zu höheren Schwankungen in der berechneten Bestrahlungsstärke führt. Im Folgenden wurde die Bestrahlungsstärke zwischen 2,5-3,5 nm (λ_1) und 3,5-10 nm (λ_2) aus den Ergebnissen der Al/V- und der Pb/Pd-Diode ermittelt. Hierzu wurden die gemittelten Empfindlichkeiten beider Dioden berechnet (vgl. Abbildung 4.51) und hieraus die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit des Wellenlängenbereichs bestimmt.

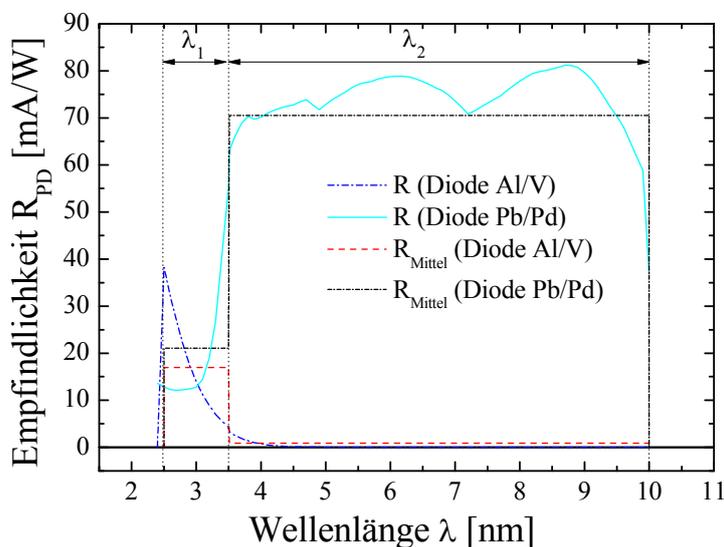


Abbildung 4.51: Empfindlichkeit R_{PD} im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm für die unterschiedlichen Dioden (Al/V, Pb/Pd) in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Die Abbildung verdeutlicht den definierten Durchlassbereich der Al/V-Diode und die gute Übereinstimmung der Mittelwerte R_{Mittel} beider Dioden im Bereich λ_1 . Weiterhin ist eine sehr gute Übereinstimmung der Pb/Pd-Diode für λ_2 mit dem Mittelwert (im Vergleich zum realen Verlauf) erkennbar. Die Bestrahlungsstärke (λ_1) wird aus Gleichung (4.22) und dem gemessenen Photostrom ermit-

telt. Im Anschluss wird die Bestrahlungsstärke $E_e(\lambda_2)$ ¹² berechnet, indem der gemessene Photostrom der Pb/Pd-Diode (vgl. Abbildung 4.44 rechts) anteilig auf den jeweiligen Wellenlängenbereich angewendet wird.

$$I_{Ph_Pb/Pd}(\lambda_1) = E_{e(Al/V)}(\lambda_1) \cdot \bar{R}_{Pb/Pd}(\lambda_1) \cdot A_D \quad (4.29)$$

und.

$$I_{Ph_Pb/Pd}(\lambda_2) = I_{Ph_Pb/Pd}(\text{gesamt}) - I_{Ph_Pb/Pd}(\lambda_1) \quad (4.30)$$

Aus den Ergebnissen kann die Bestrahlungsstärke $E_e(\lambda)$ im Bereich λ_1 und λ_2 wiederum nach Gleichung (4.22) abgeschätzt werden (vgl. Abbildung 4.52).

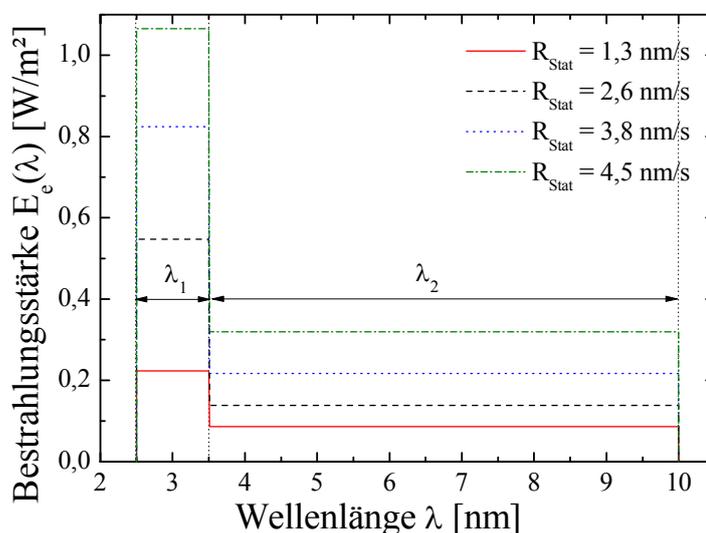


Abbildung 4.52: Bestrahlungsstärke $E_e(\lambda)$ in Abhängigkeit der Wellenlänge für unterschiedliche Beschichtungsraten.

Die Abbildung zeigt die Bestrahlungsstärke $E_e(\lambda)$ zwischen 2,5-10 nm aus den gemittelten Werten der Al/V- und der Pb/Pd-Diode. Zusammen mit den getroffenen Annahmen sollte hiermit eine Möglichkeit gefunden sein, die Bestrahlungsstärke exakter auf einen Wellenlängenbereich einzugrenzen. Zu bedenken ist weiterhin, dass beispielsweise der Detektionsbereich der Pb/Pd-Diode auch

¹² Die Bestrahlungsstärke $E_e(\lambda)$ wird in diesem Zusammenhang bewusst mit dieser Notation versehen; es handelt sich nicht um eine spektrale Bestrahlungsstärke E_{sp} im üblichen Sinne.

für Wellenlängen unterhalb von 2,5 nm und über 10 nm liegen kann, wodurch nicht auszuschließen ist, dass sich hierdurch Abweichungen ergeben können.

4.3.4 Ergebnis

Zur experimentellen Bestimmung kurzwelliger Strahlung wurden bereichssensitive Photodioden mit unterschiedlichen Beschichtungen eingesetzt. Im Vorfeld wurde anhand der rechnerischen Bestimmung des Absorptionsverhaltens in SiO₂-Schichten gezeigt, dass beim Vorhandensein kurzwelliger Strahlung ein Teil der Strahlung die Grenzfläche (Si-SiO₂) erreichen kann. In einem ersten Schritt wurde ein Versuchsaufbau zur direkten Montage an die Prozesskammer der Sputtereinheit realisiert und anschließend der Photostrom in Abhängigkeit des Prozessdruckes und der Kathodenleistung am Ti-Rotationstarget untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass ein parameterabhängiger Diodenstrom auftritt, welcher durch kurzwellige Strahlung initiiert wurde. Durch die manuelle Positionierung unterschiedlicher Magnete wurde weiterhin geprüft, inwiefern der gemessene Photostrom von Elektronen aus dem Plasma verursacht sein könnte. Zusammen mit den Berechnungen zum erwarteten Bahnradius der Elektronen (beim Magneten) konnte letztendlich ausgeschlossen werden, dass Elektronen für den gemessenen Photostrom verantwortlich sind. Zusätzlich wurde die Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit der Beschichtungsrate für die durchgeführten Leistungsvariationen bestimmt und eine Einschränkung bzgl. des möglichen Wellenlängenbereichs berücksichtigt. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Verhalten zwischen der Al/V- und der Si/Zr-Diode (welche im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm ähnlichen Empfindlichkeiten besitzen) mit steigender Beschichtungsrate gleicht. Besonders durch den eingegrenzten Transmissionsbereich der Al/V-Diode sind die Ergebnisse ein Indiz, dass der detektierte Photostrom auf weiche Röntgenstrahlung im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm zurückzuführen ist. In weiteren Berechnungen – anhand der Ergebnisse der Al/V- und der Pb/Pd-Diode – wurde die Bestrahlungsstärke für den Wellenlängenbereich zwischen 2,5-10 nm ermittelt. Die Auswertung der Druckänderung zeigte hingegen, dass die verwendeten Dioden bei Druckerhöhung keinen fehlerfreien Betrieb garantieren können. Beispielsweise brach das Signal der Al/V-Diode bei etwa 0,79 Pa vollständig ein.

Insgesamt könnte aus den ermittelten Bestrahlungsstärken an den Photodioden eine Aussage über die Strahlungsquelle möglich sein, indem die Strahldichte L_e (flächiger Strahler) bzw. Strahlstärke I_e (bei einer Punktquelle) abgeschätzt wird. Aufgrund der Anlagengeometrie und der relativen Position der Dioden zur Targetoberfläche konnte dies nicht durchgeführt werden. Schwierig an der Auswertung bleibt eine exakte Eingrenzung des Wellenlängenbereichs. Aus diesem Grunde wird im Folgenden eine Spektrumsbestimmung mit einem Flat-Field-Spektrographen durchgeführt.

4.3.5 Flat-Field-Spektroskopie

Im Versuchsteil zur Bestimmung weicher Röntgenstrahlung mit Hilfe bereichsensensitiver Photodioden konnte unter der Annahme, dass das resultierende Messsignal im Bereich zwischen 2,5-3,5 nm entstanden ist, der Zusammenhang zwischen Photonendichte und Bestrahlungs- bzw. Strahlstärke hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Detektion kurzwelliger Strahlung ist durch die Verwendung eines Flat-Field-Spektrometers gegeben. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber den vorherigen Untersuchungen ist die direkte Zuordnung der Intensitätsunterschiede zur entsprechenden Wellenlänge bzw. Energie. Die folgenden Experimente wurden mit einem Flat-Field-Spektrometer im Bereich zwischen 1-5 nm durchgeführt. Hierbei wurden die Prozessvariationen zu Leistung und Druck aus dem obigen Abschnitt übernommen.

4.3.5.1 Grundlagen und Messaufbau

Die Bestimmung der Spektren zwischen 1-5 nm wurde mit Hilfe eines Spektrometers (von Joseph von Fraunhofer entwickelt) des Fraunhofer-Instituts für Lasertechnik (ILT) durchgeführt. Das Prinzip des Spektroskopieren beruht auf der Beugung von einfallender Strahlung an einem Reflexionsgitter. Die entstehenden Maxima n -ter Ordnung können an einem geeigneten System abgebildet werden (Fotoplatte, CCD-Kamera). Wichtigstes Element beim Spektrometer ist das Gitter, welches aufgrund der geometrischen Bedingungen gekrümmt ist, um Abbildungsfehler an der CCD-Kamera zu verhindern. Hierbei wurde ein mit Gold beschichtetes konkaves Gitter von Hitachi verwendet, welches wie in Abbildung 4.53 dargestellt, im Spektrographen positioniert ist.

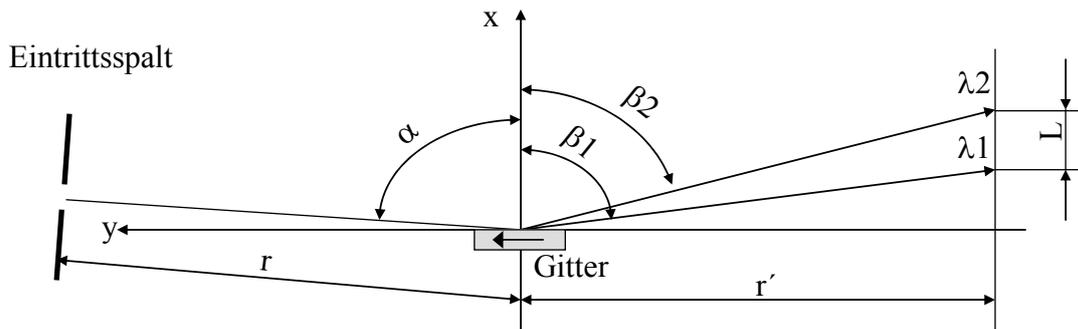


Abbildung 4.53: Aufbau des Hitachi-Gitters (nachgezeichnet aus [103]).

Das verwendete konkave Gitter [104], mit einem Radius von $R = 15920$ mm und 2400 g/mm (Grooves¹³/mm), ist in einem Abstand $r = 237$ mm zum Eintrittsspalt ($100 \mu\text{m}$) und $r' = 235,3$ mm zur Abbildungsebene positioniert. Der Eintrittsspalt ist gegenüber der Gitternormalen um $\alpha = 88,7^\circ$ verkippt. Die Bestimmung des optimalen Eintrittswinkels α , abhängig vom zu untersuchenden Wellenlängenbereich wurde unter Anderem von Chowdhuri [105] gezeigt. Die Gitterebene steht senkrecht zur Fokalebene. Hieraus ergibt sich für das goldbeschichtete Gitter (Grundmaterial Pyrex) für Spektren zwischen $1-5$ nm auf der Abbildungsfläche eine Fokallänge von $L = 19,99$ mm. Der Blaze-Winkel des Gitters beträgt $1,9^\circ$. Bei dem verwendeten Spektrographen werden die Signale direkt über eine CCD-Kamera (Roper Scientific) aufgezeichnet. Die zu bestimmende Wellenlänge kann aus folgendem Zusammenhang ermittelt werden [106]:

$$m \cdot \lambda = \sigma_0 \cdot (\sin \alpha + \sin \beta) \quad (4.31)$$

Hierbei bezeichnet σ_0 den Linienabstand, m die Beugungsordnung, α den Einfallswinkel und β den Beugungswinkel.

Die Fokallänge L ergibt sich aus:

¹³ Englische Bezeichnung für Furchen bzw. Linien.

$$L = -r' \cdot \cot \beta \quad (4.32)$$

Auflösen der Gleichung (4.31) nach $\sin \beta$ und einsetzen in (4.32), mit

$$\cot \beta = \frac{\cos \beta}{\sin \beta} = \frac{\sqrt{1 - \sin^2 \beta}}{\sin \beta} \quad (4.33)$$

führt bei Umformulierung nach λ direkt zu einer vom Beugungswinkel unabhängigen Gleichung, mit welcher aus dem gemessenen Abstand l der Fokalebene die Wellenlänge bestimmt werden kann [107]:

$$\lambda(l) = \frac{\sigma_0}{m} \cdot \frac{r' - \sin \alpha \cdot \sqrt{r'^2 + (l + r' \cdot \cot \alpha)^2}}{\sqrt{r'^2 + (l + r' \cdot \cot \alpha)^2}} \quad (4.34)$$

Bei dem verwendeten Gitter von Hitachi kann nicht ausgeschlossen werden, dass Maxima höherer Ordnungen angezeigt werden, wodurch die Zuordnung charakteristischer Linien schwieriger gestaltet ist. Dennoch wurde beispielsweise bei Saemann [108] gezeigt, dass die Verwendung des Hitachi-Gitters mit 2400 g/mm vorteilhaft erscheint. So ist z.B. der Wirkungsgrad der $L\beta$ -Linie von Kohlenstoff bei 2,85 nm 2. Ordnung nur noch 3,2 % im Vergleich zur ersten Ordnung, womit eine eindeutige Zuordnung des Spektrums möglich erscheint. Die Linienbreite könnte durch die Verwendung eines anderen Gitters durchaus noch reduziert werden, was z.B. bei Beiersdorfer [109] gezeigt wurde, war aber im Rahmen der Experimente nicht verfügbar. Zur Untersuchung auftretender weicher Röntgenstrahlung beim Magnetron-Sputterverfahren wurde der Flat-Field-Spektrograph laut Abbildung 4. an die Prozesskammer der ATON 500 Ev+Sp angeschlossen.

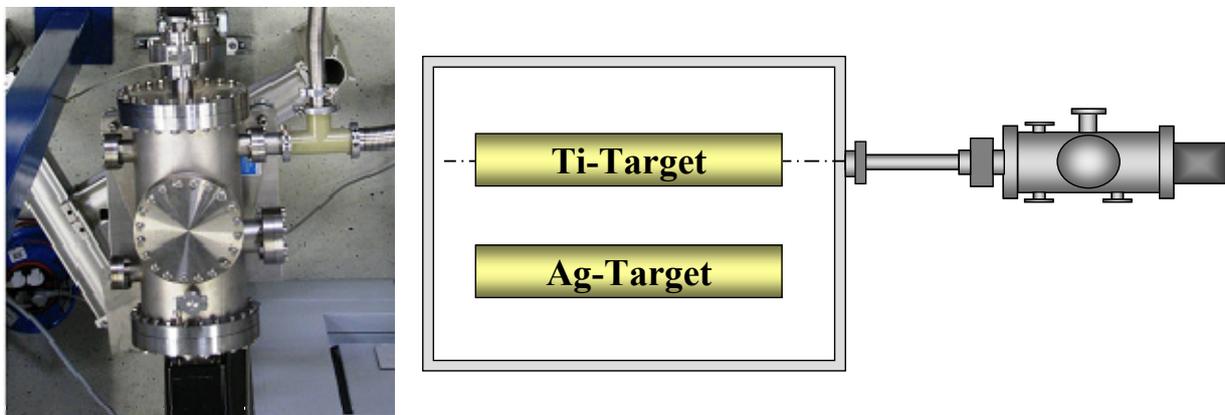


Abbildung 4.54: Flat-Field-Spektrograph mit CCD-Kamera (links) und Skizze (Aufsicht) der Position des Spektrographen zum Ti-Rotationstarget (rechts).

Die Messungen wurden ausschließlich in der abgebildeten Konfiguration am Ti-Target durchgeführt. Die Auswertung erfolgte direkt über das mit der CCD-Kamera aufgenommene Bild.

4.3.5.2 Spektrumsbestimmung

Bedingt durch den Versuchsaufbau und besonders durch den Aufbau der Rotationstargets mit Permanentmagneten kann vom Spektrometer kein homogenes Bild mit gleichen horizontalen Intensitätsverteilungen aufgezeichnet werden. In Abbildung 4.55 sind die Spektren bei konstanter Leistung und unterschiedlichem Prozessdruck dargestellt. Neben den Emissionslinien kann beobachtet werden, dass die horizontale Intensitätsverteilung stark variiert.

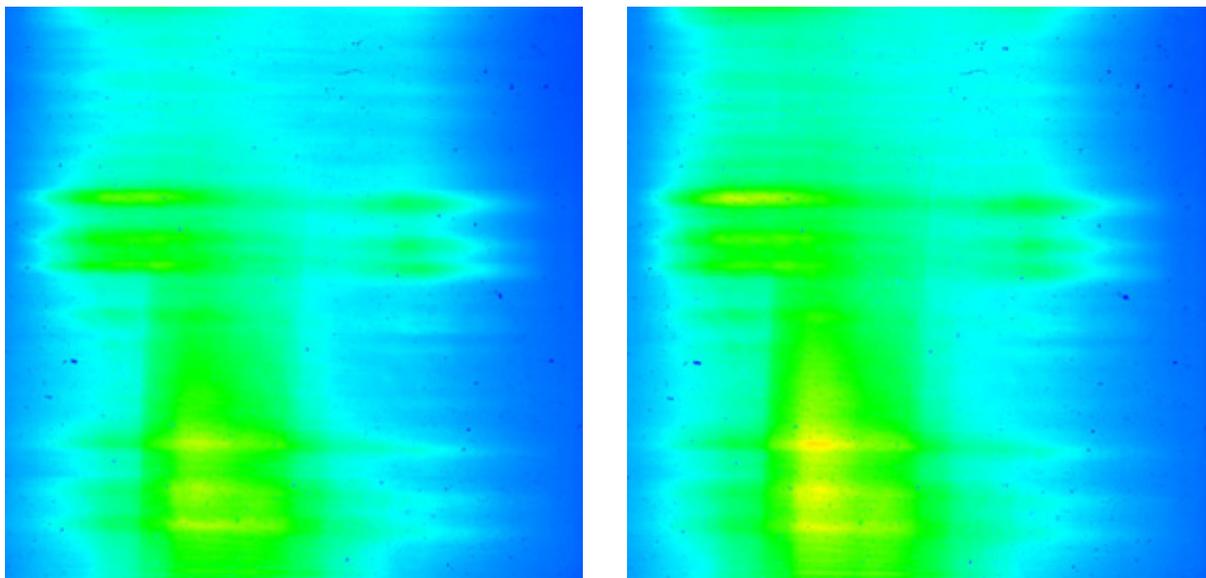


Abbildung 4.55: Aufgenommene Spektren bei konstanter Prozessleistung $P_C = 5 \text{ kW}$ und $dV/dt = 100 \text{ sccm}$ (links) bzw. $dV/dt = 1000 \text{ sccm}$ (rechts).

Aus diesem Grunde wurde bei der folgenden Betrachtung darauf verzichtet, Druck- und Leistungsvariationen anhand der ermittelten Intensitäten zu charakterisieren. Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt vielmehr in der Charakterisierung der beobachteten Emissionslinien. Im ersten Teil der Untersuchung mit dem Flat-Field-Spektrometer wurde bei konstantem Argonvolumenstrom ($dV_{\text{Ar}}/dt = 100 \text{ sccm}$) die Kathodenleistung von 5-20 kW ($\Delta P_C = 5 \text{ kW}$) variiert und das Spektrum aufgezeichnet. Die Zusammenfassung der Messungen ist in Abbildung 4.56 dargestellt.

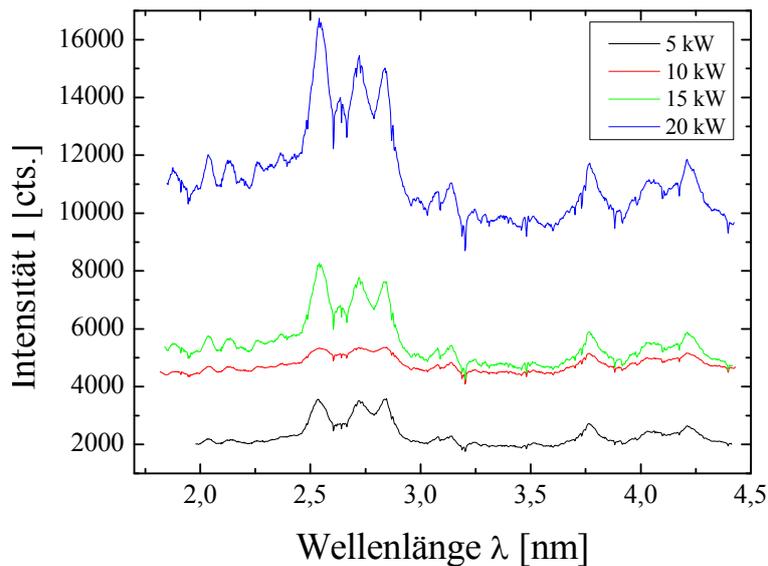


Abbildung 4.56: Gemessene Spektren im Bereich zwischen 1,8-4,3 nm bei steigender Kathodenleistung.

Die Spektren im Bereich zwischen 1,8-4,4 nm zeigen einen Anstieg der Intensität mit zunehmender Leistung; welche aber aufgrund der angesprochenen inhomogenen Intensitätsverteilung nicht exakt untersucht werden kann. Deutlich zu sehen sind die wiederkehrenden Peaks (vermutete Emissionslinien) bei gleichen Wellenlängen. Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Versuchsteil mit konstanter Kathodenleistung und steigendem Prozessdruck. Die Regelung des Prozessdruckes wurde durch die Änderung des Argonvolumenstroms (100-1000 sccm, $\Delta(dV_{Ar}/dt) = 100$ sccm) realisiert und somit ein Druckbereich zwischen 0,13 und 0,87 Pa untersucht.

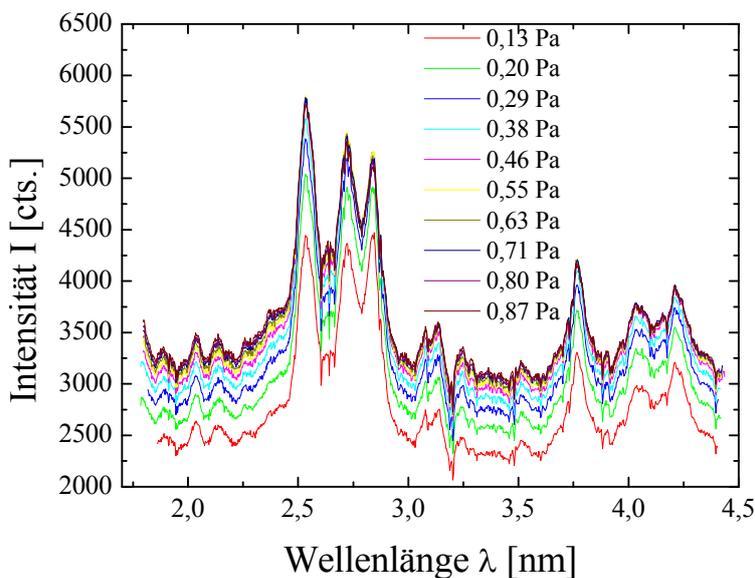


Abbildung 4.57: Resultierende Spektren bei konstanter Kathodenleistung $P_C = 5$ kW und steigendem Prozessdruck.

In Abbildung 4.57 ist zu erkennen, dass alle charakteristischen Peaks, unabhängig vom Prozessdruck, bei gleicher Wellenlänge zu sehen sind. Zur weiteren Untersuchung der ermittelten Spektren, wurden zunächst die drei intensivsten Emissionslinien für alle Prozesseinstellungen miteinander verglichen und aus dem Mittelwert die resultierende Wellenlänge bestimmt, welche in Tabelle 4.4 aufgelistet sind.

Tabelle 4.4: Gemittelte Wellenlängen der drei intensivsten Peaks (P6, P8 und P9) für die beiden Versuchsteile zur Leistungs- und Druckvariation.

Nr.	Variation		Peak 6		Peak 8		Peak 9	
	Leistung	Druck	λ_{P6} [nm]	σ_{P6} [nm]	λ_{P8} [nm]	σ_{P8} [nm]	λ_{P9} [nm]	σ_{P9} [nm]
1	X		2,538	$\pm 0,002$	2,720	$\pm 0,001$	2,842	$\pm 0,002$
2		X	2,534	$\pm 0,002$	2,732	$\pm 0,003$	2,839	$\pm 0,003$

Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung der Ergebnisse unabhängig vom eingestellten Druck oder der Prozessleistung mit einer Standardabweichung von $\pm 0,002$ nm wurde die Charakterisierung anhand eines ausgewählten Spektrums ($P_C = 15$ kW, $p = 0,13$ Pa) durchgeführt. In Abbildung 4.58 (links) ist der Ausschnitt des aufgezeichneten Spektrums mit den deutlich erkennbaren Emissionslinien zu sehen.

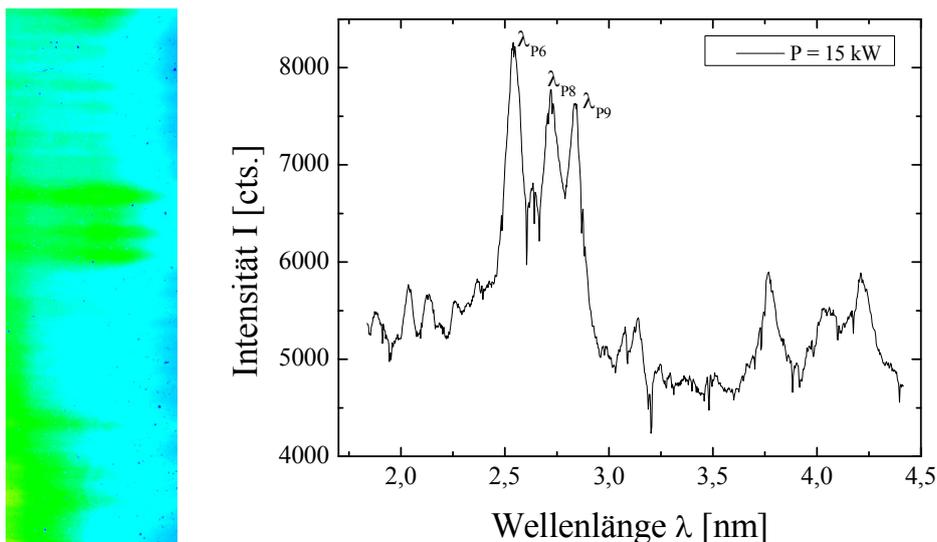


Abbildung 4.58: Aufnahme mit einer CCD-Kamera (links) und resultierendes Spektrum bei einer konstanten Kathodenleistung $P_C = 15$ kW mit charakteristischen Emissionslinien (z.B. λ_{P6} , λ_{P8} und λ_{P9}).

Die Zuordnung einzelner Emissionslinien wurde anhand verfügbarer Datenblätter und Literatur durchgeführt. Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht aller untersuchten Peaks und deren möglichen Emissionslinien.

Tabelle 4.5: Ermittelte Wellenlängen und Vergleich mit Literaturwerten für das Spektrum bei $P_C = 15 \text{ kW}$ und $p = 0,13 \text{ Pa}$.

Nr	λ [nm]	E [eV]	I [cts.]		Linie	Referenz
1	1,884	658,2	5466	Ti		Bearden [83]
2	2,039	608,0	5736	Ti _{XV}		Fawcett [110]
3	2,136	580,5	5667	Ti _{XV}		Fawcett [110]
4	2,262	548,1	5591	Ti _{XV}		Fawcett [110]
5	2,368	523,7	5810	Ti		Mantouvalou [111]
6	2,540	488,2	8259	Ti		Zeng [112]
7	2,633	471,0	6764	Ti		Saloman [113]
8	2,719	456,0	7773	Ti	$L\beta_1 (L_{II}M_{IV})$	Bearden [67]
9	2,839	436,7	7633	Ar _{IX-XII}		Lepson [114]
10	3,075	403,3	5264	Ar _{IX-XII}		Bergmann [115]
11	3,138	395,2	5415	Ti	$L\alpha_1 (L_{III}M_I)$	Bearden [67]
12	3,769	329,0	5890	O _{II}		Martin [116]
13	4,055	305,8	5501	Ar _{IX-XII}		Lepson [114]
14	4,211	294,5	5885	Ar _{IX-XII}		Lepson [114]

Neben den eindeutig definierten Linien $L\beta_1$ und $L\alpha_1$ bei 2,719 nm bzw. 3,138 nm für Titan und den Emissionslinien für mehrfach ionisiertes Argon (Peak 9 bis Peak 14) ergeben sich weitere mögliche Emissionslinien, welche vornehmlich durch Titan bzw. Titanoxid verursacht sind und besonders durch die Arbeiten von Fawcett [110] und Lepson [114] begründet werden können.

4.3.6 Ergebnis

Zur Bestimmung elektromagnetischer Strahlung im VUV, EUV und besonders im SXR Bereich wurde im ersten Versuchsteil durch die Verwendung unterschiedlich beschichteter Dioden der Photostrom bei Druck- und Leistungsvariationen gemessen und anhand der Bestrahlungsstärke näher untersucht. In weiteren Untersuchungen wurde durch die Montage eines Permanentmagneten zwi-

schen Plasmaquelle und Diode gezeigt, dass keine Elektronen aus dem Plasma das Diodensignal erzeugen, sondern durch kurzwellige Strahlung erzeugt werden muss. Unter Verwendung eines Flat-Field-Spektrometers mit einem goldbeschichteten Gitter für streifenden Einfall wurden im zweiten Versuchsteil die getroffenen Annahmen aus der Untersuchung mit Photodioden bestätigt. Hierbei konnten diskrete Emissionslinien detektiert und zugeordnet werden. Die Einflüsse weicher Röntgenstrahlung sind somit auf die Targeteigenschaften und das verwendete Arbeitsgas zurückzuführen. Für das dynamische Magnetron-Sputterverfahren konnte erstmalig der experimentelle Beweis einer kurzwelligen Strahlung gezeigt werden, welcher als Ursache für die signifikante Erhöhung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer gesehen werden kann.

4.4 Lebensdauer SiO₂-passivierter Teststrukturen

Zur Untersuchung der reduzierenden Einflüsse durch das Magnetron-Sputterverfahren wurden Teststrukturen unterschiedlichen Aufbaus angefertigt und die Änderung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer evaluiert.

4.4.1 Probenpräparation

Die Untersuchung einer möglichen Lebensdauerreduktion beim Magnetron-Sputterverfahren gestaltet sich im Wesentlichen durch der Bestimmung der effektiven Lebensdauer an drei charakteristischen Prozessstadien der Probenherstellung, welche im Folgenden näher erläutert wird (vgl. Abbildung 4.59). Zur Minimierung unerwünschter Randeffekte werden hierbei sehr hochwertige, p-dotierte, monokristalline Substrate aus FZ¹⁴-Silicium mit einem spez. Widerstand von $\rho_{\text{Si,Bulk}} = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ verwendet. Die Proben werden zur einfachen Handhabung in den ersten Prozessschritten auf eine Größe von $A_{\text{Wafer}} = 125 \cdot 125 \text{ mm}^2$

¹⁴ FZ = floatzone (aus dem Englischen. Steht für das Zonenschmelzverfahren zur Herstellung monokristallinem Siliciums mit geringen Verunreinigungen)

ausgeschnitten und einer SC1/SC2-Reinigung unterzogen. Dies dient als Vorbehandlung für die trockene Oxidation. Die beidseitig aufgewachsene Siliciumdioxidschicht, mit einer Dicke $d_{\text{SiO}_2} = 105 \text{ nm}$, dient als Passivierung der Proben und wird durch einen sich anschließenden Tempersschritt unter Formiergas bei $T = 425 \text{ °C}$ für $t = 25 \text{ min}$ konditioniert.

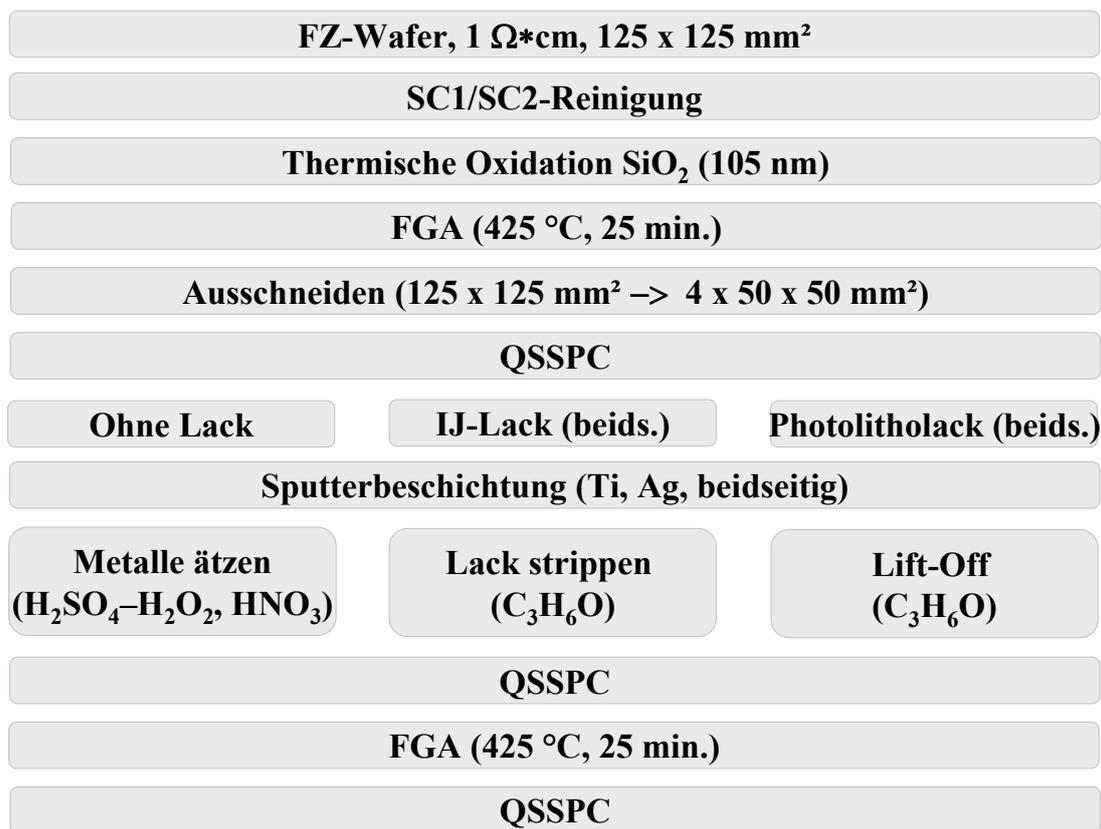


Abbildung 4.59: Prozessübersicht zur Herstellung von symmetrischen Teststrukturen zur Bestimmung der effektiven Lebensdauer.

Um zu gewährleisten, dass die Untersuchung mit einer angemessenen Anzahl von Proben durchgeführt werden kann, wird in einem weiteren Prozessschritt jeder Wafer auf $50 \times 50 \text{ mm}^2$ große Probenstücke ausgeschnitten. Unter Verwendung der QSSPC-Methode [21] wird im Anschluss die effektive Lebensdauer der symmetrischen Teststrukturen bestimmt und als Ausgangslebensdauer definiert. Die Proben werden in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt. In der ersten Gruppe (Experiment A) wird die Metallschicht direkt auf die Probenoberfläche abgeschieden, in der zweiten Gruppe (Experiment B) wird ein vollflächiger Inkjet-Schutzlack deponiert und die Proben der letzten Gruppe (Experiment C) erhalten einen Schutz mit unterschiedlichen Photolacken. Nach der beidseitigen

Metallisierung aller Proben mit dem Magnetron-Sputterverfahren wird das Metall, der Vorbehandlung entsprechend, wieder von den Teststrukturen entfernt. Direkt auf der Passivierung abgeschiedenes Titan wird in einem nasschemischen Prozessschritt ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$) bei einer Temperatur $T = 120\text{ °C}$ wieder entfernt; für gesputtertes Silber wird zum Entfernen HNO_3 verwendet. Metall- und Lackrückstände, bei den mit IJ-Lack und Photolack geschützten Proben, werden mit Aceton entfernt. Im Anschluss wird wiederum die effektive Lebensdauer bestimmt, und mit der Ausgangslebensdauer verglichen. Abschließend wird zur Ausheilung der Schädigung ein Temperschnitt unter Formiergas bei einer Temperatur $T = 425\text{ °C}$ für eine Dauer von 25 min durchgeführt und die finale Lebensdauer bestimmt.

4.4.2 Durchführung der Experimente

4.4.2.1 Experiment A – Ungeschützte Proben

Der Probenaufbau des ersten Versuchsteils gleicht dem früherer Untersuchungen und dient somit auch als Vergleich, inwieweit das Verhalten bei Aufdampfprozessen zu vergleichen ist. Im Experiment A wurde untersucht welcher Einfluss auf unterschiedliche Verweildauern der Proben in der Prozesskammer (bei konstanten Prozessbedingungen) auf verschiedene Kathodenleistungen und auf unterschiedliche Targetmaterialien (Titan und Silber) zurückzuführen ist.

Variation der Expositionszeit

Ein möglicher Einflussfaktor auf die Lebensdauerreduktion beim Sputterprozess, könnte die Verweildauer der Proben im Plasma sein. Aus diesem Grunde wurden unterschiedlich dicke Titanschichten bei einer konstanten Kathodenleistung von $P_C = 7,5\text{ kW}$, aber variierenden Prozessgeschwindigkeiten – und somit unterschiedlichen Expositionszeiten – hergestellt. In Abbildung 4.60 sind die effektiven Lebensdauern zu den unterschiedlichen Prozessstadien im Vergleich dargestellt.

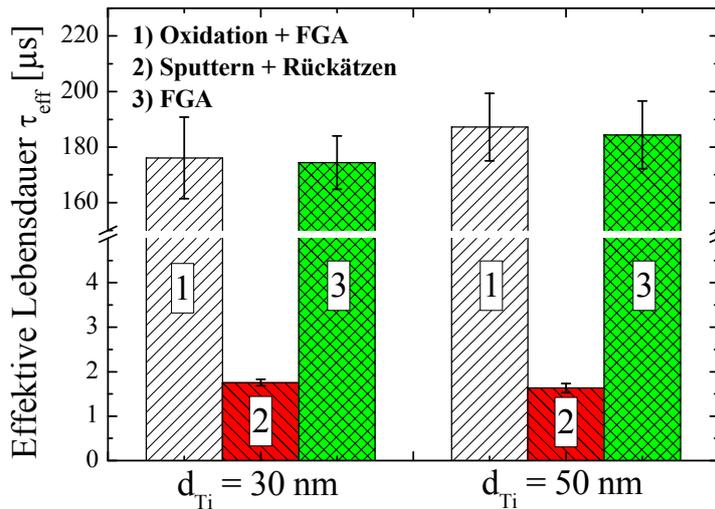


Abbildung 4.60: Resultate für die effektive Lebensdauer; gemessen an drei Prozessstadien für unterschiedlich dicke, gesputterte Titanschichten bei konstanter Kathodenleistung [69]

Die gemessene Ausgangslebensdauer $\tau_{\text{eff},30\text{nm}} = (176,09 \pm 14,67) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{eff},50\text{nm}} = (187,18 \pm 12,18) \mu\text{s}$ nach der Oxidation und dem ersten Tempern unter Formiergas reduziert sich zunächst auf $\tau_{\text{eff},30\text{nm}} = (1,75 \pm 0,07) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{eff},50\text{nm}} = (1,63 \pm 0,10) \mu\text{s}$ für die beiden unterschiedlichen Expositionszeiten in der Prozesskammer und dem notwendigen Entfernen des Metalls in Piranha-Lösung (H_2SO_4 und H_2O_2 bei $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$) vor der Bestimmung der effektiven Lebensdauer. Durch den abschließenden Tempersschritt unter Formiergas bei $T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ für 25 min konnte der Ausgangszustand wieder nahezu hergestellt werden und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger stieg auf $\tau_{\text{eff},30\text{nm}} = (174,41 \pm 9,58) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{eff},50\text{nm}} = (184,41 \pm 12,21) \mu\text{s}$ an. Die Reduktion der Lebensdauer aufgrund des Sputterprozesses ist für die untersuchten Verweildauern in der Prozesskammer identisch; es konnten keine Interdependenzen zwischen der Expositionszeit und der Größe der Schädigung gefunden werden.

Variation der Kathodenleistung

In einer weiteren Prozessvariante des Experiments A wurde die Kathodenleistung P_C geändert (P_I , P_{II} und P_{III}) und die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bestimmt. Der Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ und die Prozessgeschwindigkeit $v = 0,68 \text{ m/min}$ blieben für die Dauer der Untersuchung unverändert. In Abbildung 4.61 sind die Lebensdauern für (mit Titan) symmetrische Proben mit einer SiO₂ passivierten Vorder- und Rückseite dargestellt. Für jeden Versuchspunkt wurden fünf Probenstücke verwendet.

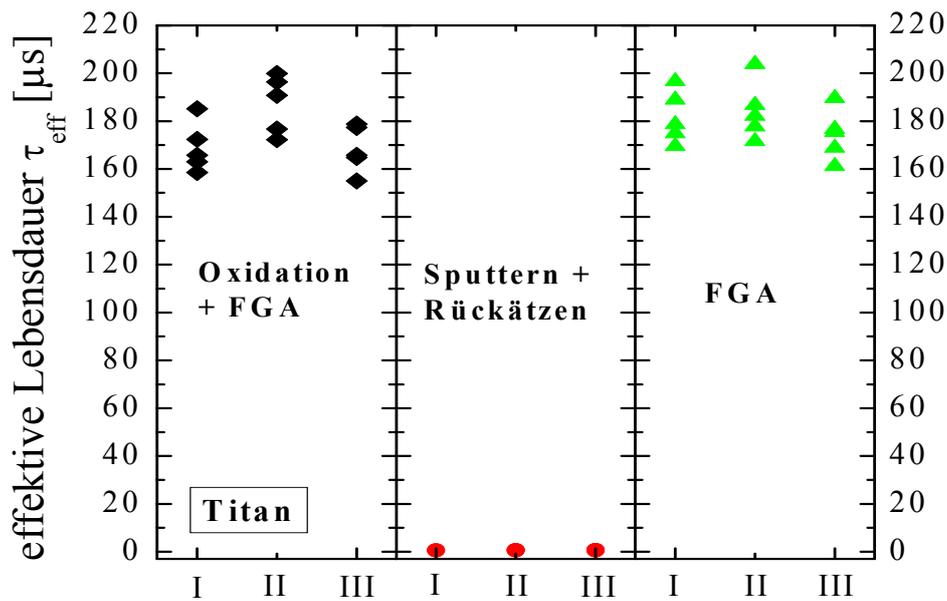


Abbildung 4.61: Gemessene effektive Lebensdauer bei unterschiedlichen Kathodenleistungen (Prozess I, II und III) nach der Oxidation und Tempern, nach dem Sputtern und nasschemischen Entfernen der Metallschicht und nach dem abschließenden Tempersschritt zum Ausheilen der Schädigung.

Nach dem Aufbringen der Passivierungsschicht und der anschließenden Konditionierung unter Formiergas werden für die drei unterschiedlichen Gruppen, effektive Lebensdauern im Bereich zwischen 160-200 μs gemessen und als Ausgangslebensdauer definiert. Unabhängig von der Wahl der Kathodenleistung sinkt die Lebensdauer auf $\tau_{\text{eff}} = 1,5 \mu\text{s}$ und bestätigen das Verhalten aus früheren Untersuchungen [117]. Durch einen abschließenden Ausheilprozess unter Formiergas bei $T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ über einer Dauer von $t = 25 \text{ min}$ kann diese Schädigung wieder kompensiert werden.

4.4.2.2 Experiment B - Einsatz vollflächiger Strukturierungen

Die Nutzung von Aufdampfprozessen zur Vorderseitenmetallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen bedarf einer Strukturierung der Vorderseite zur Realisierung der benötigten Gridstruktur aufgrund der vollflächigen Abscheidung der Metalle. Dies bedeutet, dass bei der späteren Herstellung von Solarzellen nahezu 93 % der Fläche mit einem Lack geschützt sind. Ziel des Experiments B war deshalb, das Verhalten bei geschützten Proben zu untersuchen. Die Verwendung

kostengünstiger und schneller Verfahren zur Umsetzung eines industrierelevanten Prozesses legt nahe, die Struktur mit dem Inkjetverfahren [118-120], [121] zu realisieren. Hierbei wird die Struktur durch das Verdrucken einer bei niedrigen Temperaturen schmelzenden Tinte erzeugt. Im Vergleich hierzu ist die Verwendung von Photolacken ein bekannter Standard zum Erzeugen einer bestimmten Struktur. Die Änderung der effektiven Lebensdauer bei beidseitig passivierten und teilweise geschützten Probenstücken ist in Abbildung 4.62 dargestellt.

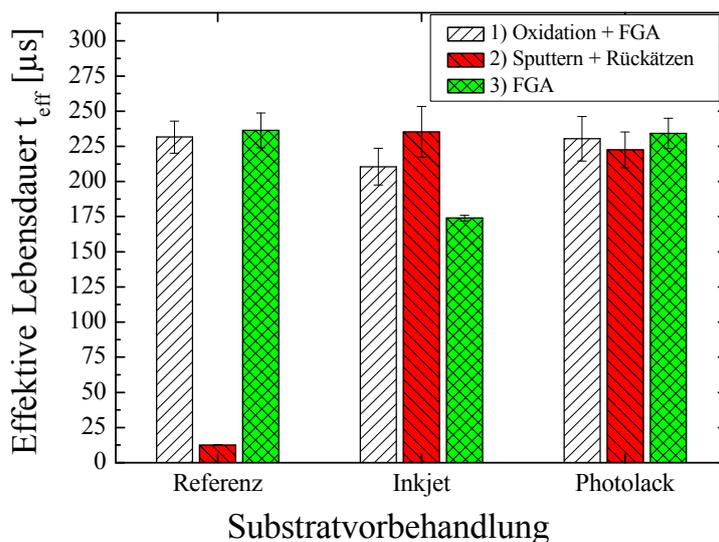


Abbildung 4.62: Vergleich der Änderung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer bei unterschiedlich vorbehandelten Teststrukturen (ohne zusätzlichen Schutz, mit Inkjetlack und mit Photolack geschützt).

Der Vergleich unterschiedlicher Substratvorbehandlungen wurde für alle Proben bei $P_C = 7,5 \text{ kW}$, $p = 0,13 \text{ Pa}$ und einer Geschwindigkeit $v = 0,75 \text{ m/min}$ durchgeführt. Die Ti-Schichtdicke betrug für alle Proben $d_{\text{Ti}} = 50 \text{ nm}$. Als Referenz wurden Probenstücke ohne Lack (Aufbau wie Experiment A) simultan prozessiert. Die Abbildung zeigt für die Referenzproben gleiches Verhalten wie beim vorherigen Versuchsteil. Aufgrund des Abscheideprozesses sinkt die Lebensdauer von $\tau_{\text{eff},50\text{nm}} = (231,60 \pm 11,37) \mu\text{s}$ auf $\tau_{\text{eff},50\text{nm}} = (12,47 \pm 0,26) \mu\text{s}$ und wird durch den abschließenden Temperprozess unter Formiergasatmosphäre wieder kompensiert ($\tau_{\text{eff},50\text{nm}} = (236,27 \pm 12,42) \mu\text{s}$). Im Gegensatz hierzu ist dieser Verlauf bei den mit Inkjet- und Photolack geschützten Proben nicht zu beobachten. Nachdem das Metall abgeschieden und wieder zurückgeätzt wurde, ergab sich bei den mit IJ-Lack geschützten Proben eine Lebensdauer von $\tau_{\text{eff,IJ}} = (235,33 \pm 18,01) \mu\text{s}$ bzw. $\tau_{\text{eff,PL}} = (225,52 \pm 12,78) \mu\text{s}$ bei den mit Photolack vorbehandelten Probenstücken. Ein finaler Tempersschritt führte bei den mit IJ-

Lack geschützten Proben zu einer leichten Reduzierung der Lebensdauer, wohingegen die Werte bei den mit Photolack geschützten Proben nahezu konstant blieben, mit einer Tendenz zur Verbesserung. Insgesamt betrachtet, zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3 und lässt vermuten, dass die schädigende Strahlung in den Lackschichten absorbiert werden konnte.

4.4.2.3 Experiment C – Variation der Photolackdicke

Die Ergebnisse aus Experiment B zeigten, dass der schädigende Einfluss durch Aufbringen einer Lackschicht vollständig verhindert werden konnte. Deshalb wurde in einer weiteren Untersuchung die Lackdicke variiert. In Tabelle 4.6 sind die verwendeten Lacke, die Lackdicken und die zugehörigen Aushärtetemperaturen aufgeführt.

Tabelle 4.6: Lackdicken und Aushärtetemperaturen der verwendeten Lacke.

Nr.	Bezeichnung	Lackdicke d [μm]	Aushärtetemperatur T [$^{\circ}\text{C}$]
1	L1 (AZ1505)	0,5	105 (VS) – 138 (RS)
2	L2 (AZ1518)	2	105 – 138
3	L3 (Ti35ES)	4	105 – 138
4	L4 (AZ9260)	7	110
5	L5 (map1275)	10	105 – 138

Neben den zur Herstellung hocheffizienter Solarzellen häufig verwendeten Lacken AZ9260 (Vorderseite) und AZ1518 (Rückseite) mit einer Lackdicke von 7 μm bzw. 2 μm , konnten noch Lacke zwischen 0,5 μm (AZ1505) und 10 μm (map1275) eingesetzt werden. Die zusammengefassten Ergebnisse der Lackdickenvariation sind in Abbildung 4.63 zu sehen.

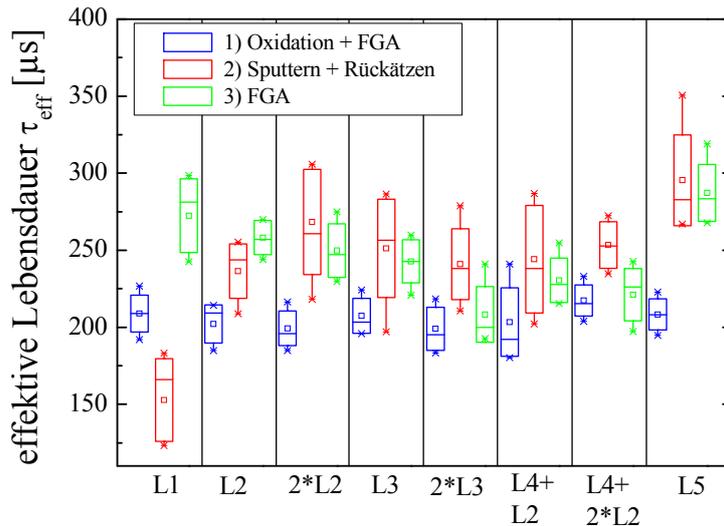


Abbildung 4.63: Verhalten der effektiven Lebensdauer unter Verwendung verschiedener Photolacke mit unterschiedlichen Schichtdicken bei konstanten Prozessbedingungen.

Der untersuchte Bereich mit Lackdicken zwischen $0,5 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ zeigte, dass für alle abschließenden Temperprozesse unter Formiergas die Lebensdauerwerte, im Vergleich zum Status nach Oxidation und dem ersten Tempern, konstant gehalten, bzw. sogar verbessert werden konnten. Die Änderung der eff. Lebensdauer, ausgelöst von der Metallabscheidung, zeigte sich für die verwendeten Lacke unterschiedlicher. Die eff. Lebensdauer bei $d_{\text{Lack1}} = 0,5 \mu\text{m}$ sank von $\tau_{\text{eff1,L1}} = (208,90 \pm 11,96) \mu\text{s}$ auf $\tau_{\text{eff2,L1}} = (152,83 \pm 26,80) \mu\text{s}$ nach dem Sputtern und erreichte schließlich nach dem abschließenden Tempern $\tau_{\text{eff3,L1}} = (272,35 \pm 23,95) \mu\text{s}$. Im Vergleich hierzu wurde bei den restlichen Versuchsteilen mit größeren Lackdicken beobachtet, dass die Lebensdauer nach dem Sputterprozess verbessert werden konnte; ein abschließender Tempersschritt für die Lacke L2-L5 (inklusive der Kombination L4+L2 bzw. L4+(2*L2)) führte zu keiner Verbesserung der Passivierungseigenschaften. Unter Verwendung von L2 ($d_{\text{Lack2}} = 2 \mu\text{m}$) stieg die Lebensdauer nach dem zweiten Formiergastempn von $\tau_{\text{eff2,L2}} = (236,40 \pm 17,70) \mu\text{s}$ auf $\tau_{\text{eff3,L2}} = (262,65 \pm 11,84) \mu\text{s}$ und zeigte somit ähnliches Verhalten wie Lack 1 ($d_{\text{Lack1}} = 0,5 \mu\text{m}$). Im Vergleich hierzu konnte bei zweifachem Auftrag des Photolacks L2 beobachtet werden, dass die Lebensdauer nach dem letzten Temperurschritt sank und lässt den Schluss zu, dass die Lackdicke einen wesentlichen Einfluss auf die Schädigungswirkung hat. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Teststrukturen, welche mit L3 ($d_{\text{Lack3}} = 4 \mu\text{m}$) geschützt wurden. Weitere Variationen der Substratvorbehandlung mit Kombinationen aus L2-L4 bewirkten keine Änderung im

Verhalten der Lebensdauerproben. Einzige Ausnahme bildete Lack 5 (L5) mit einer Schichtdicke von $d_{\text{Lack5}} = 10 \mu\text{m}$. Die effektive Lebensdauer dieser Teststrukturen verbesserte sich beim Sputterprozess um $\Delta\tau_{\text{eff}} = 41,4 \%$ bzgl. des Ausgangszustandes nach Oxidation (+FGA). Der Anstieg der Lebensdauer könnte durch die Temperatureinwirkung beim Sputterprozess begründet sein, wenn davon ausgegangen wird, dass ein Ausheilprozess in diesem Temperaturbereich stattfindet. Dies ist gleichbedeutend mit den höchsten gemessenen Absolutwerten für die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger. Dieser Wert konnte auch nach dem Annealing nahezu konstant gehalten werden. Nach dem Sputterprozess und Abätzen des Metalls betrug $\tau_{\text{eff2,L5}} = (295,40 \pm 29,47) \mu\text{s}$ und reduzierte sich nur geringfügig auf $\tau_{\text{eff3,L5}} = (287,18 \pm 18,55) \mu\text{s}$ nach dem finalen FGA. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Lackdicke von $d_{\text{Lack1}} 0,5 \mu\text{m}$ eine Reduktion der Ladungsträgerlebensdauer zu beobachten ist, bei $2 \mu\text{m}$ Lackdicke die Lebensdauer nach Sputtern ansteigt, und ein Tempersschritt am Ende der Prozesskette eine weitere Verbesserung der Lebensdauer bewirkt. Erst bei einer Lackdicke von $4 \mu\text{m}$ bewirkt auch das abschließende Tempern keine Verbesserung mehr, sodass darauf verzichtet werden könnte.

4.5 Bestimmung der Grenzflächen-Störstellendichte

Die Bestimmung der effektiven Lebensdauer gibt einen Überblick über die Änderung der Störstellen in der Probe. Die Schädigungswirkung aufgrund kurzweiliger elektromagnetischer Strahlung beeinflusst besonders die Grenzfläche (Si/SiO₂) und kann durch die Bestimmung der Grenzflächen-Störstellendichte D_{it} exakter untersucht werden. Hierzu wird die COCOS¹⁵-Methode verwendet. Hierbei wird eine elektrische Ladung auf die dielektrische Oberfläche deponiert, was zu einer Änderung des elektrischen Feldes des Dielektrikums und des Halbleiters führt. Durch die Messung der Kontaktspannungsdifferenz V_{CPD} im be-

¹⁵ COCOS = Corona Oxide Characterization of Semiconductors.

leuchteten und unbeleuchteten Zustand kann auf den Spannungsabfall im Oxid und an der Oberfläche geschlossen werden. Hieraus kann letztendlich die Grenzflächen-Störstellendichte bestimmt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich beispielsweise bei Wilson [122].

4.5.1 Probenpräparation

Die Bestimmung der Störstellendichte wurde anhand von Teststrukturen aus FZ-Silicium mit einem spezifischen Widerstand von $\rho_{\text{Si,Bulk}} = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ durchgeführt. Die Prozessabfolge ist in Abbildung 4.64 schematisch dargestellt. Direkt vor der thermischen Oxidation wurde eine nasschemische Reinigung in NH_4OH (7 Gew-%), H_2O_2 (1 Gew-%) bei $T = 65^\circ\text{C}$ und in HCl (9 Gew-%), H_2O_2 (1 Gew-%) bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Jeweils dazwischen und am Ende wird etwa für eine Minute ein HF-Dip (1 Gew-%) bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der anschließenden thermischen Oxidation konnte bei etwa $T = 1000^\circ\text{C}$ eine 105 nm dicke SiO_2 -Schicht beidseitig aufgewachsen werden, welche durch ein Annealing unter Formiergasatmosphäre bei $T = 425^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von $t = 25$ min konditioniert wurde. Alle Proben wurden einseitig mit einem Inkjetlack ($d_{\text{Lack}} \sim 30 \mu\text{m}$) präpariert. Dies diente für alle Proben als Ätzbarriere für das anschließende, einseitige Abätzen der SiO_2 -Passivierung (direkter Kontakt zu Si ist für die spätere Messung der Störstellendichte notwendig) und konnte für die Gruppe III als Schutzlack für die Metallabscheidung belassen werden. Der Inkjetlack der Proben der Gruppen I und II wurde nach dem einseitigen Zurückätzen der Passivierungsschicht in Aceton entfernt, die Wafer der Gruppe II wurden einseitig mit zwei unterschiedlichen Photolacken geschützt; die Proben der ersten Gruppe sollten direkt auf der Passivierungsschicht metallisiert werden. Die erste COCOS-Messung [123] erfolgte vor der Sputterdeposition von Titan und wurde als Ausgangswert definiert.

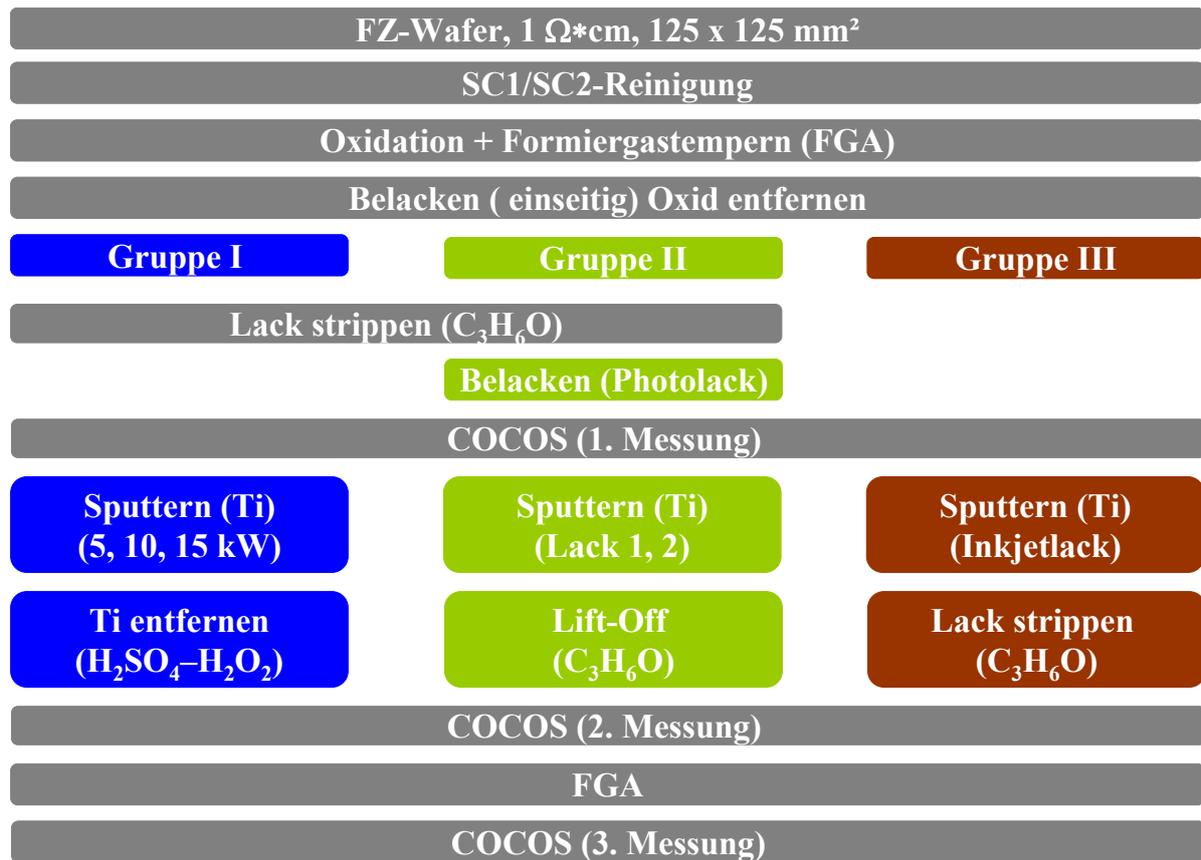


Abbildung 4.64: Prozessübersicht zur Bestimmung der Grenzflächen-Störstellendichte vor der Sputterdeposition, nach der Metallisierung und nach finalem Annealing.

Die Teststrukturen der ersten Gruppe wurden weiter unterteilt und bei unterschiedlicher Kathodenleistung P_C (5, 10 und 15 kW) Titan abgeschieden. Die Proben der zweiten Gruppe wurden bei einer mittleren Leistung $P_C = 10$ kW mit Titan versehen; die Wafer der Gruppe III wurden, aufgrund der reduzierten Stabilität des Lacks bei Temperatureinwirkung, bei einer Prozessleistung von $P_C = 5$ kW metallisiert. Anschließend wurde das Metall bei den Proben der Gruppe I in $H_2SO_4:H_2O_2$ bei $T = 120$ °C zurückgeätzt. Bei Gruppe II und III konnte das Metall, zusammen mit dem Lack, in Aceton (C_3H_6O) entfernt werden. Die zweite COCOS-Messung sollte den Einfluss des Magnetron-Sputterverfahren auf die Änderung der Störstellendichte erfassen. Vor der letzten Messung der Grenzflächen-Störstellendichte wurde ein abschließender Tempereschritt unter Formiergas durchgeführt.

4.5.2 Durchführung der Experimente

4.5.2.1 Metallabscheidung auf Siliciumdioxid

Die Änderung der Störstellendichte an der Grenzfläche wurde bei den Teststrukturen, ohne schützenden Lack, bei drei unterschiedlichen Kathodenleistungen (5, 10 und 15 kW) an jeweils 15 Teststrukturen durchgeführt und sollte evaluieren, inwiefern einer Variation der Kathodenleistung die Schädigungswirkung beeinflussen könnte. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 4.65 zusammengefasst.

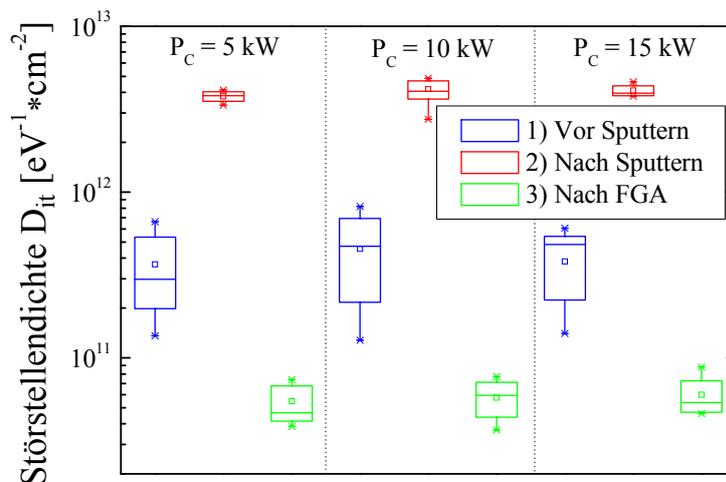


Abbildung 4.65: Änderung der Grenzflächen-Störstellendichte vor/nach Sputtern und nach abschließendem Tempern unter Formiergas für unterschiedliche Kathodenleistungen (5, 10 und 15 kW).

Die Abbildung zeigt, dass unabhängig von der eingestellten Kathodenleistung die Grenzflächenstörstellendichte nach dem Abscheiden von Titan um etwa eine Größenordnung steigt. Der finale Tempersschritt führte bei allen Proben zur Kompensation der Schädigung und reduzierte sogar die Grenzflächenstörstellendichte im Vergleich zum gemessenen Wert nach Oxidation und erstem Annealing. Zusätzlich ist eine Abnahme der Streuung der Messwerte am Ende der Prozesskette zu beobachten. So stieg beispielsweise die Grenzflächenstörstellendichte bei der mittleren Kathodenleistung $P_c = 10$ kW von $D_{it} = (4,54 \pm 2,38) \cdot 10^{11} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ aufgrund des Sputterprozesses um etwa das Zehnfache auf $D_{it} = (4,14 \pm 5,32) \cdot 10^{12} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ an und konnte durch das abschließende Annealing unter Formiergas wieder auf einen sehr niedrigen Wert von $D_{it} = (5,62 \pm 1,31) \cdot 10^{10} eV^{-1} \cdot cm^{-2}$ korrigiert werden. Die Zunahme der Störstellendichte, unabhängig von der eingestellten Kathodenleistung, entspricht im Wesentlichen den Ergebnissen zur Bestimmung der effektiven Lebensdauer (vgl. Abbildung 4.61).

4.5.2.2 Substratvorbehandlung mit Lack

In weiterführenden Untersuchungen wurde die einseitige SiO₂-Passivierung zusätzlich mit zwei unterschiedlichen Photolacken (Gruppe II) bzw. einem Inkjetlack (Gruppe III) präpariert. Abbildung 4.66 zeigt die Änderung der Störstellendichte für die einzelnen Gruppen (jeweils 5 Probenstücke) an unterschiedlichen Prozessstadien.

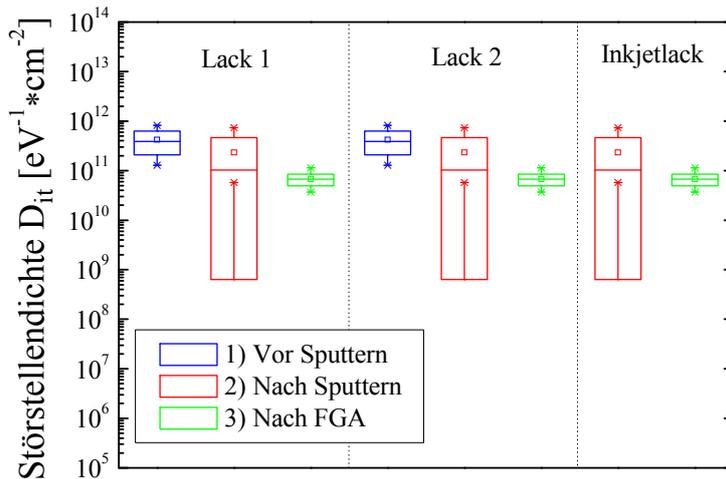


Abbildung 4.66: Ergebnisse zur Änderung der Grenzflächen-Störstellendichte vor/nach Sputtern und nach abschließendem Tempern unter Formiergas für unterschiedliche Substratvorbehandlungen (Lack 1, Lack 2 und Inkjetlack).

Im Vergleich zum Versuchsteil mit den ungeschützten Proben, ist zu sehen, dass die Störstellendichte nach dem Sputterprozess für keine der belackten Proben zunimmt; es könnte sogar eine leichte Verbesserung der Grenzflächenzustände vermutet werden. Die Änderung der Störstellendichte ist in diesem Versuchsteil, anders als bei der Bestimmung von τ_{eff} in Experiment C (Abschnitt 4.4.2.3), nicht von der Wahl des Lackes (bzw. der Lackdicke) abhängig. Unter Verwendung von Lack 1 konnte noch eine Reduzierung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer bestimmt werden, wohingegen sich die Störstellendichte $D_{it} = (5,57 \pm 2,90) \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (vor Sputtern) kaum änderte und mit $D_{it} = (5,33 \pm 2,38) \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (nach Sputtern) nahezu den gleichen Wert erreichte. Bestätigt hat sich indes der positive Effekt eines abschließenden Tempernschritts unter Formiergas, wodurch die Grenzflächen-Störstellendichte weiter reduziert werden konnte und mit $D_{it} = (7,21 \pm 0,82) \cdot 10^{10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (nach FGA) einen sehr geringen Wert erreichte. Aufgrund der Prozessabfolge konnten die Proben der Gruppe III nicht vor dem Sputterprozess gemessen werden; es ist aber davon auszugehen, dass sie sich im Bereich der Proben von Gruppe II befinden. Aufgrund der Sputterbeschichtung wurde auch bei diesen Proben die

Grenzflächen-Störstellendichte nicht wesentlich beeinflusst, nur das abschließende Annealing verbesserte die Grenzflächenzustände. Zusammengefasst kann dennoch angenommen werden, dass bei Verwendung von Lacken, die Störstellendichte beim Sputterprozess tendenziell sogar reduziert wird (auch wenn sich die Streuung der Messwerte vergrößert) und ein finaler Tempersschritt von Vorteil ist.

4.6 Kapitelzusammenfassung

Aufgrund der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die weiche Röntgenstrahlung die Passivierungseigenschaften (von SiO_2 -Schichten) reduziert. Im ersten Teil der Untersuchung wurde bei statischen Prozessbedingungen der atomare Energieeintrag bestimmt, welcher aufgrund der geringen Energie die Grenzfläche nicht erreichen kann. Im Anschluss wurde über eine Gegenfeldanalyse der Ionenenergieeintrag ermittelt; die resultierenden geringen Werte für den Energieeintrag aus Argonionen konnte somit als Grund für die Schädigung ausgeschlossen werden. In experimentellen Versuchen zur Evaluierung kurzweiliger Strahlung mit bereichsensitiven Photodioden und einem Flat-Field-Spektrometer mit streifendem Einfall wurde anschließend gezeigt, dass kurzweilige Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren eindeutig nachweisbar ist. Vorher durchgeführte Berechnungen zum Absorptionsverhalten hatten gezeigt, dass beim Vorhandensein kurzweiliger Strahlung diese auch die Grenzfläche erreichen kann. Aufbauend auf den Ergebnissen zur Bestimmung weicher Röntgenstrahlung wurde das Verhalten an Teststrukturen evaluiert. Sowohl die Ergebnisse zur Bestimmung der effektiven Lebensdauer, als auch die Bestimmung der Änderung der Grenzflächen-Störstellendichte bestätigen die Untersuchungen zur Entstehung weicher Röntgenstrahlung beim dynamischen Magnetron-Sputterverfahren. Wurden Teststrukturen ohne schützenden Lack verwendet, sank die Lebensdauer (bzw. erhöhte sich D_{it}) erheblich, ungleich der eingestellten Kathodenleistung. Hieraus ergibt sich, dass bereits bei geringen Prozessleistungen eine maximale Schädigung der Probenaufbauten im Falle einer Struktur aus SiO_2 auf Silicium auftritt, welche sich bei ansteigender Kathodenleistung nicht wesentlich ändert. Gleiches Verhalten konnte bei unterschiedlichen Expositionszeiten der Proben im Plasma beobachtet werden. Weiterhin wurde ge-

zeigt, dass die Verwendung unterschiedlicher Strukturierungslacke einen Einfluss auf die Lebensdauer besitzen kann, auch wenn sich dies nicht gleichermaßen auf das Verhalten der Grenzfläche übertragen ließ. Wird davon ausgegangen, dass die Schädigung vornehmlich durch kurzwellige Strahlung erzeugt wurde, ist das Absorptionsverhalten der verwendeten Lacke ein wesentlicher Faktor zur Reduzierung der Schädigung. In Abbildung 4.67 ist die Änderung des Absorptionsverhaltens beispielhaft anhand eines Photolackes in Abhängigkeit der Lackdicke zu sehen.

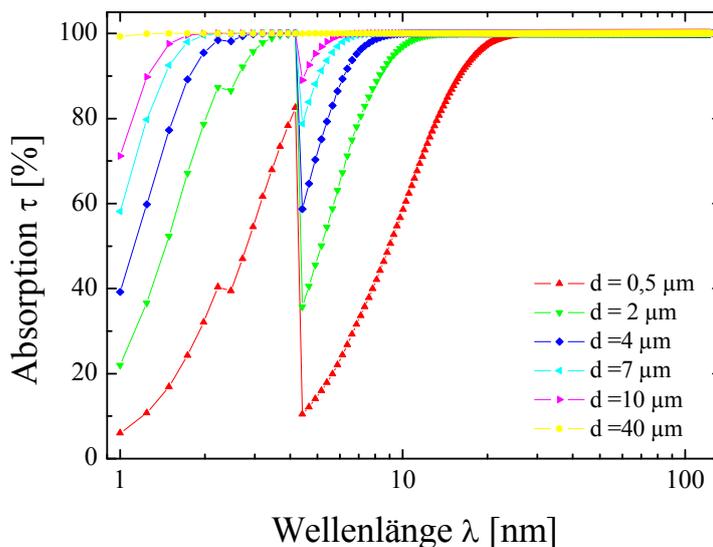


Abbildung 4.67: Absorptionsverhalten eines handelsüblichen Photolackes (Novolak, C_7H_6O) in Abhängigkeit der Wellenlänge für unterschiedliche Lackdicken (ermittelt aus [85]).

Deutlich zu erkennen sind die Absorptionskanten von Kohlenstoff ($K\alpha$ -Linie bei $\lambda = 4,47$ nm [67]) und Sauerstoff ($K\alpha$ -Linie bei $\lambda = 2,36$ nm [67]), den Hauptbestandteilen der verwendeten Photolacke. Die Abbildung zeigt weiterhin, dass sich das Absorptionsverhalten im kurzwelligen Bereich, abhängig von der gewählten Schichtdicke, sehr unterscheidet und erst ab einer Wellenlänge von etwa 10-12 nm nahezu eine vollständige Absorption stattfinden kann. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.5, in welchem beispielsweise Emissionslinien im Bereich von $\lambda = 2$ nm detektiert wurden, ergäben sich wesentliche Unterschiede im Absorptionsverhalten. Bei einer Lackdicke $d_{\text{Lack}} = 0,5$ μm beträgt die Absorption $\tau = 32$ %, bei $d_{\text{Lack}} = 2$ μm ist $\tau = 79$ % und erst ab einer Lackdicke $d_{\text{Lack}} = 7$ μm kann eine vollständige Absorption angenommen werden. Bei der Verwendung ausreichend dicker Lackschichten zur Strukturierung der Vorderseite kristalliner Silicium-Solarzellen könnte eine – durch kurzwellige Strahlung verursachte – Reduzierung der Lebensdauer bzw.

Erhöhung der Grenzflächen-Störstellendichte vollständig vermieden werden. In Bezug auf die durchgeführten Untersuchungen zum Energieeintrag konnte kein Zusammenhang zwischen der Schädigung und den Unterschieden im Gesamtenergieeintrag beobachtet werden. Dennoch dienen die Untersuchungen als Grundlage zur definierten Abscheidung metallischer Schichten, da die auftretende Temperatur beispielsweise das Schichtwachstum oder die Silicidbildung [124] beeinflusst. Aus den Ergebnissen zur Erhöhung der Grenzflächendefektdichte und der Reduzierung der effektiven Lebensdauer konnte ein Verfahren zur Herstellung einer Metallstruktur mit dem Magnetron-Sputterverfahren patentiert werden [125].

5 Herstellung hocheffizienter Solarzellen mit gesputterten Kontakten

5.1 Prozessübersicht zur Herstellung

Im folgenden Abschnitt wurden, zusammen mit den gewonnenen Erkenntnissen zur Schichtbildung und Schädigungswirkung beim dynamischen Magnetron-Sputterverfahren, hocheffiziente Silicium-Solarzellen mit gesputterten Vorder- und Rückseitenkontakten hergestellt und hinsichtlich der wichtigsten Zellparameter und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Zur Herstellung hocheffizienter kristalliner Silicium-Solarzellen, unter Verwendung des Sputterverfahrens zur Metallisierung, wurde die bekannte PERC¹⁶-Struktur [126] gewählt. Das Konzept der verwendeten Prototypanlage zum dynamischen Abscheiden metallischer Schichten nach dem Prinzip der Kathodenzerstäubung entspricht einem industrienahen Konzept. Aus diesem Grunde wurden die bekannten Herstellungsprozesse für PERC-Zellen größtenteils auf Prototypanlagen mit industrietauglichen Prozessen übertragen. Dies konnte durch die exzellente Ausstattung des institutseigenen Photovoltaik Technologie Evaluations- Center (kurz: PV-TEC) [127] des Fraunhofer ISE für nahezu alle Prozessschritte realisiert werden. Abbildung 5.1 zeigt eine Übersicht der einzelnen Prozesssequenzen zur Herstellung, der in diesem Kapitel untersuchten hocheffizienten Solarzellen, zusammen mit der Angabe über die Art der Herstellung (PV-TEC entspricht industrienahem Verfahren und RR einem Reinraum-Prozess). Das Ausgangsmaterial, glanzgeätzte bordotierte FZ-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von

¹⁶ PERC = Passivated Emitter and Rear Cell

$\rho_{\text{Si,Bulk}} = 1 \Omega \cdot \text{cm}$ ($d = 250 \mu\text{m}$) bzw. ebenfalls monokristalline, bordotierte Cz-Wafer mit gleichem spez. Widerstand, wurde auf die Größe $A = 125 \cdot 125 \text{ mm}^2$ ausgeschnitten. Aufgrund der Komplexität der Prozessschritte wurden auf jedem Wafer 16 einzelne Zellen hergestellt. Hierzu waren verschiedene Strukturierungsprozesse notwendig. Nach der nasschemischen Reinigung wurde ein etwa $250 \mu\text{m}$ dickes Maskierungsoxid (SiO_2) beidseitig abgeschieden und anschließend die Öffnungen der Vorderseite (jeweils $2 \cdot 2 \text{ cm}^2$; entspricht der späteren Zellfläche) und der vollflächige Schutz der Rückseite mit dem Inkjetverfahren durchgeführt. Nach dem selektiven nasschemischen Öffnen und dem Erzeugen randomisierter Pyramiden wurde durch eine POCl_3 -Diffusion der pn-Übergang ausgebildet. Das hierbei entstehende Phosphorsilicatglas (PSG) wurde im Anschluss zusammen mit dem noch verbleibenden Maskierungsoxid vollständig entfernt. Dann wurde durch eine thermische Oxidation die beidseitig benötigte Passivierungsschicht aus SiO_2 ($d_{\text{SiO}_2} = 105 \text{ nm}$) ausgebildet und gleichzeitig der Emitter eingetrieben (finaler Emitterschichtwiderstand $R_{\text{SH}} = 120 \Omega/\text{sq.}$). Nach der Konditionierung der Passivierungsschicht in einem Tempersschritt unter Formiergasatmosphäre ($T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 25 \text{ min}$) wurde die Rückseitenmetallisierung an der Sputteranlage durchgeführt. Hierbei wurde eine etwa $2 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumschicht abgeschieden und anschließend mit dem LFC-Verfahren [128, 129] und einem Tempersschritt ($T = 425 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 25 \text{ min}$) kontaktiert.



Abbildung 5.1: Prozessübersicht zur Herstellung hocheffizienter Solarzellen.

Die Strukturierung der Vorderseitenmetallisierung wurde im Reinraum mit einem photolithographischen Prozess durchgeführt. Hierbei wurde nach dem Er-

zeugen der VS-Struktur die in den Öffnungen unerwünschte Passivierungsschicht mit einem nasschemischen Prozess entfernt und anschließend die Vorderseitenmetallisierung mittels Kathodenzerstäubung realisiert. In Abbildung 5.2 ist eine Übersicht der unterschiedlich kombinierten Kontaktstrukturen zu sehen.

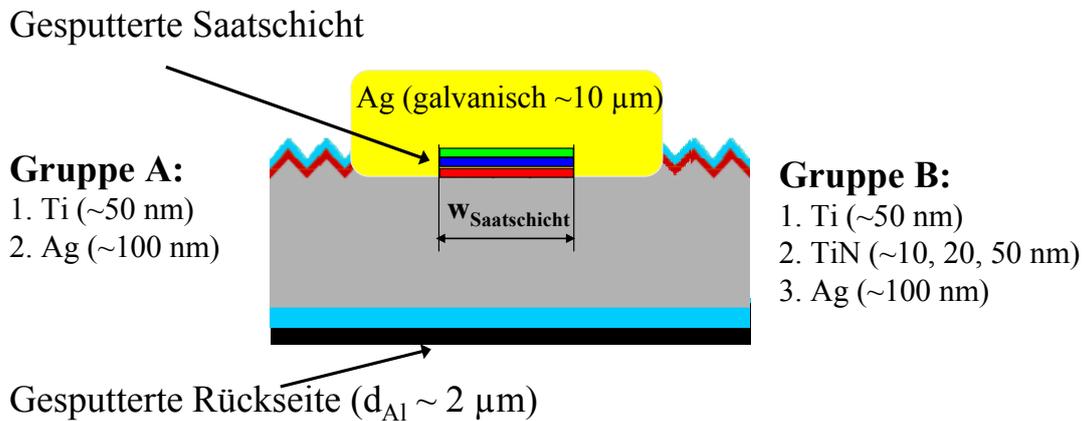


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Vorder- und Rückseitenmetallisierung der Gruppe A und Gruppe B Wafer.

Neben unterschiedlichen Saatschichtkombinationen (Ti-Ag bzw. Ti-TiN-Ag) wurden im Rahmen der Untersuchung zwei unterschiedliche Fingerbreiten der Saatschichten ($w_{\text{F15}} = 15 \mu\text{m}$ bzw. $w_{\text{F45}} = 45 \mu\text{m}$) verwendet. Hierbei wurden alle Wafer der Gruppe A mit der Prototypanlage (ATON 500 Ev+Sp) hergestellt [130]; die Wafer der Gruppe B wurden an einer Versuchsanlage mit planaren Targets und ähnlichen Prozesseigenschaften des Herstellers Applied Materials prozessiert. Im Anschluss an die Metallisierung wurde der Photolack in einem Lift-Off-Prozess in $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ entfernt. Eine Variation des Temperschritts zum Ausbilden des Metall-Halbleiterkontaktes diente zur Untersuchung des Kontaktbildungsprozesses. Aufgrund der geringen Dicken der gesputterten Vorderseitenkontakte wurde in einem galvanischen Prozess Silber an den Metallkontakten abgeschieden, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Vorderseitenkontakte zu erhalten. Abschließend wurden die hergestellten hocheffizienten Solarzellen hinsichtlich des Wirkungsgrades, des Füllfaktors und des Serien- und Kontaktwiderstandes charakterisiert.

5.2 Zellergebnisse

Im ersten Teil der Untersuchung bestanden die Vorderseitenkontakte aus einem Zweischichtsystem aus Titan ($d_{\text{Ti}} = 50 \text{ nm}$) und Silber ($d_{\text{Ag}} = 100 \text{ nm}$), welche abschließend galvanisch (Ag) verstärkt wurden. Eine sehr bekannte und etablierte Saatschichtkombination besteht aus einer Kombination von Ti, Pd und Ag [131, 132]. Palladium dient hierbei als Haftvermittler und Diffusionsbarriere zwischen Titan und Silber [27]. Vorteil dieser Kombination ist die hohe Temperaturbeständigkeit, wohingegen sich die hohen Kosten für Palladium nachteilig auswirken. Die Verwendung des Magnetron-Sputterverfahren ermöglicht das Abscheiden metallischer Schichten bei relativ geringen Temperaturen (vgl. Abschnitt 4.2); zusammen mit einer geringen Annealing-Temperatur könnte somit verhindert werden, dass eine Interdiffusion zwischen Titan und Silber stattfindet. Somit könnte auf das kostenintensive Palladium verzichtet werden. Aus diesem Grunde wurden die PERC-Zellen der Gruppe A bei verschiedenen Temperaturen ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ - $500 \text{ }^\circ\text{C}$) und für unterschiedliche Prozesszeiten ($t_1 = 5 \text{ min}$, $t_2 = 10 \text{ min}$) getempert. Die ermittelten Wirkungsgrade in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

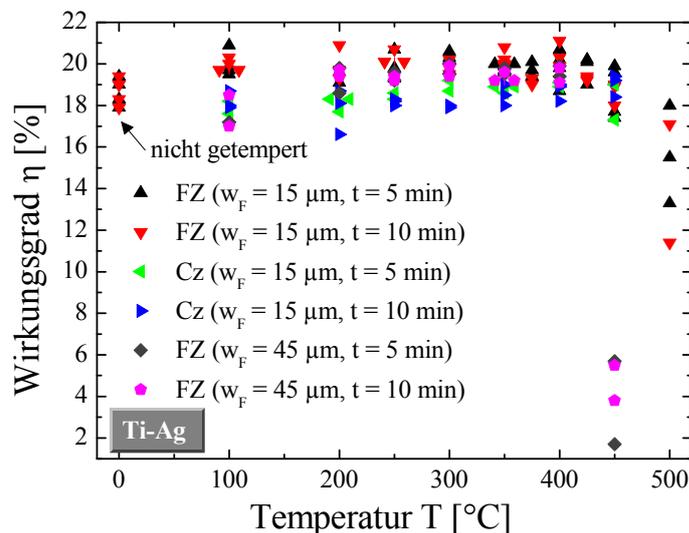


Abbildung 5.3: Wirkungsgrad prozessierter Solarzellen mit einer Saatschicht aus Ti und Ag in Abhängigkeit der Temperatur für FZ- und Cz-Wafer, welche zusätzlich für unterschiedliche Zeiten getempert wurden.

Bereits im ungetemperten Zustand können gute Ergebnisse erreicht werden (maximal $\eta_{\text{FZ}} = 19,4 \%$). Grund hierfür ist, dass Titan sehr reaktiv ist und ein

großer Teil des nativen Oxids auf der Oberfläche beeinflusst wird, wodurch bereits im nicht getemperten Zustand ein geringer Kontaktwiderstand möglich ist. Aus der Grafik ist ersichtlich, dass über einen weiten Temperaturbereich für FZ- und Cz-Wafer hohe Wirkungsgrade möglich sind. Ab einer Temperatur $T = 450^\circ\text{C}$ zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme des Gesamtwirkungsgrades. Bei den Solarzellen mit einer $45\ \mu\text{m}$ breiten Saatschicht konnte ab $T = 450^\circ\text{C}$ eine verminderte Haftung zum Substrat beobachtet werden. Neben der beginnenden Diffusion von Metallen in den Emitter und der Raumladungszone beginnt ab diesen Temperaturen ein mechanisches Ablösen der Metallfinger; bei $T = 500^\circ\text{C}$ lösten sich nahezu alle Kontakte der Cz-Substrate wieder ab. Dieses Verhalten ist besonders durch die Wahl eines hochohmigen Emitters ($R_{\text{SH}} = 120\ \Omega/\text{sq.}$) bestimmt, dennoch ist die Haftung im Temperaturbereich bis 400°C ausreichend (kein Ablösen der Metallschicht bei stichprobenartig durchgeführten Abzugstests). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verwendung des Magnetron-Sputterverfahrens zur Metallisierung hocheffizienter Solarzellen sehr gut geeignet ist, und Wirkungsgrade bis zu $\eta_{\text{FZ}} = 21,1\ \%$ ($T = 400^\circ\text{C}$, $t = 10\ \text{min}$) erreicht werden konnten. Eine weitere wichtige Bewertungsgröße, welche zudem Rückschlüsse auf eine Veränderung des Serienwiderstandes zulässt, ist der Füllfaktor einer Solarzelle. Aus diesem Grunde wurde für Solarzellen der Gruppe A der Füllfaktor in Abhängigkeit des Temperprozesses und des Substrates näher betrachtet (vgl. Abbildung 5.4).

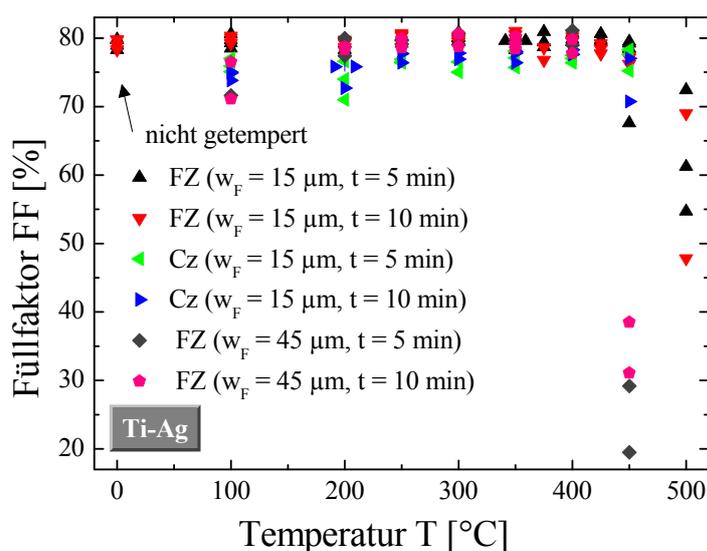


Abbildung 5.4: Füllfaktor prozessierter Solarzellen mit einer Saatschicht aus Ti und Ag in Abhängigkeit der Temperatur für FZ- und Cz-Wafer, welche zusätzlich für unterschiedliche Zeiten getempert wurden.

Die Grafik zeigt, dass der Füllfaktor der FZ-Wafer bereits vor dem Annealing Werte zwischen 78,3 % und 79,8 % annimmt, bei $T = 200\text{ °C}$ eine leichte Abnahme des Füllfaktors zu vermuten ist und im weiteren Verlauf bis zur Temperatur $T = 400\text{ °C}$ nahezu konstant bleibt und maximale Werte von $FF = 80,7\%$ annimmt. Das gleiche Verhalten kann für die Ergebnisse der Cz-Wafer angenommen werden, hierbei wurden maximale Füllfaktoren bei $T = 300\text{ °C}$ ($t = 5\text{ min}$) bzw. $T = 350\text{ °C}$ ($t = 10\text{ min}$) beobachtet. Bei Verwendung der $45\text{ }\mu\text{m}$ breiten Saatschicht betrug der Füllfaktor bei $T = 100\text{ °C}$ nur etwa 72 %, verhielt sich dann bis zu $T = 400\text{ °C}$ nahezu konstant, und sank bei $T = 450\text{ °C}$ erheblich. Eine direkte Beurteilung des Serienwiderstandes ist aus dem Verlauf des Füllfaktors nicht möglich, dennoch kann ein vorteilhafter Temperprozess definiert werden (bei $T = 300\text{ °C}$, $t = 5\text{ min}$), welcher unabhängig vom Substrat (FZ oder Cz) konstant gute Ergebnisse zulässt.

Im zweiten Versuchsteil wurde Palladium durch eine Barrierschicht aus Titanitrid ersetzt. Die vorteilhafte Eignung von TiN als Barriere in Kombination mit Titan und Silber wurde bereits von Seefeld [133] gezeigt. Im vorliegenden Experiment (Gruppe B) wurde ein Dreischichtsystem aus Titan, Titanitrid und Silber verwendet. Die Schichtdicken für Titan ($d_{\text{Ti}} = 50\text{ nm}$) und Silber ($d_{\text{Ag}} = 100\text{ nm}$) blieben konstant, nur für Titanitrid wurden unterschiedliche Schichtdicken ($d_{\text{TiN1}} = 10\text{ nm}$, $d_{\text{TiN2}} = 20\text{ nm}$ und $d_{\text{TiN3}} = 50\text{ nm}$) hinsichtlich der Barrierewirkung und Langzeitstabilität untersucht. Die Untersuchung wurde an 42 Zellen (14 Wafer pro Gruppe) durchgeführt. Im Vergleich zum ersten Versuchsteil wurde auf eine Variation des Temperschlittes verzichtet; alle Wafer wurden bei einer konstanten Einstellung ($T = 300\text{ °C}$, $t = 5\text{ min}$) getempert (vgl. Abbildung 5.5). Unabhängig von den gewählten TiN-Schichtdicken bewirkte der erste Temperschlitt eine Erhöhung des Wirkungsgrades. Bei $d_{\text{TiN}} = 10\text{ nm}$ steigt der Wirkungsgrad von $\eta_{\text{VT}} = (18,3 \pm 0,3)\%$ auf $\eta_{\text{NT2}} = (19,4 \pm 0,4)\%$ nach dem letzten Messen im definierten Zustand an.

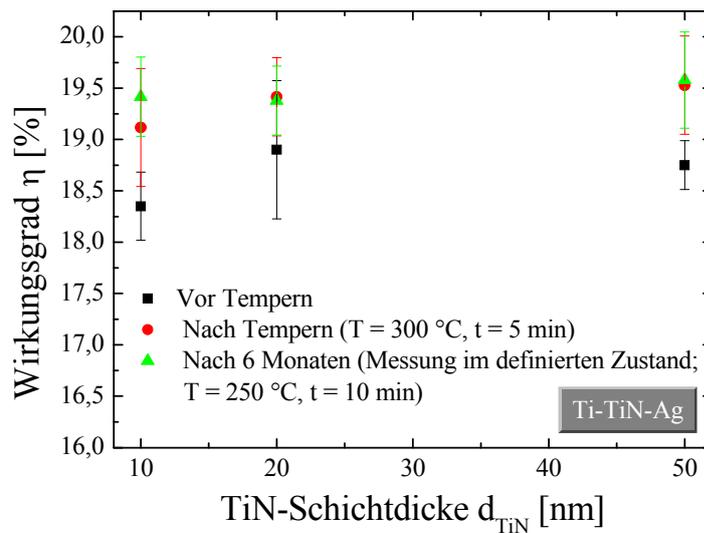


Abbildung 5.5: Wirkungsgrad prozessierter Solarzellen mit einer Saatschicht aus Ti-TiN-Ag (Fingerbreite $d = 15 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit der TiN-Schichtdicke; gemessen vor Tempern, nach Tempern und nach sechs Monaten.

Aufgrund der bekannten Degradation von niederohmigen Cz-Material wurde die Aufnahme der IV-Kennlinie direkt nach dem ersten Tempern ($T = 300 \text{ °C}$, $t = 5 \text{ min}$) durchgeführt und bei der zweiten Messung nach sechs Monaten durch einen Tempersschritt bei $T = 250 \text{ °C}$ ($t = 10 \text{ min}$) unmittelbar vor der Messung wiederholt. Titannitridschichtdicken von $d_{\text{TiN}} = 20 \text{ nm}$ und $d_{\text{TiN}} = 50 \text{ nm}$ zeigen ähnliche Ergebnisse; die höchsten Wirkungsgrade sind bei einer 50 nm TiN-Schicht mit $\eta_{\text{max}} = 20,2 \%$ bestimmt worden. Die Messung nach sechs Monaten zeigte die Stabilität für die verwendete Kombination aus Ti-TiN-Ag, nur bei der 10 nm dicken Diffusionsbarriere erhöhte sich der Wirkungsgrad nach der letzten Messung noch deutlich. Dies ist auf einen noch nicht abgeschlossenen Kontaktbildungsprozess beim ersten Tempern zurückzuführen. Zusammengefasst zeigen die sehr guten Ergebnisse das große Potential TiN als Diffusionsbarriere zu verwenden. Die wiederholte Messung nach einem halben Jahr lieferten nahezu identische Ergebnisse bei der Verwendung von 20 nm und 50 nm dicken TiN-Schichten. Im Vergleich zu den Untersuchungen des Zweischichtsystems aus Titan und Silber konnten höhere Wirkungsgrade des gleichen Materials beobachtet werden, die Langzeitstabilität gegenüber einer möglichen Interdiffusion zwischen Ti und Ag wird durch die Verwendung einer TiN-Diffusionsbarriere reduziert. Ähnliche Effekte sind für die Rückseite zu erwarten, bei welcher bei-

spielsweise eine Diffusion zwischen Aluminium und der lötbaren Deckschicht (Silber) verhindert werden soll. Neben den elektrischen Eigenschaften von TiN wäre in weiteren Untersuchungen das mechanische Verhalten bei Erwärmung zu untersuchen. Ausgehend vom Hookeschen Gesetz und den Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten kann beispielsweise abgeschätzt werden, ab welcher Temperatur ein Ablösen vom Substrat stattfinden wird.

5.3 Serienwiderstandsbestimmung

In weiteren Untersuchungen zur Eignung gesputterter Metalle im Bereich hocheffizienter Solarzellen, wurde an den hergestellten PERC-Zellen der Serienwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur zur Kontaktausbildung untersucht. Hierzu wurden SunsVoc-Messungen [134, 135] mit der IV-Kennlinie verglichen und der Serienwiderstand nach der in [136, 137] beschriebenen Methode ermittelt. Der Serienwiderstand $R_{S,SunsVoc}$ berechnet sich nach Wolf [138] wie folgt.

$$R_{S,SunsVoc} = \frac{\Delta V}{J_{mpp}} = \frac{V_{mpp(SunsVoc)} - V_{mpp}}{J_{mpp}} \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnet $V_{mpp(SunsVoc)}$ die Spannung am Punkt maximaler Leistung aus der widerstandsfreien SunsVoc Messung und V_{mpp} und J_{mpp} die Spannung und Stromdichte aus der Hellkennlinie. Nach Altermatt [139] kann diese Methode für $R_S < 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ohne Einschränkung angewendet werden. In Abbildung 5.6 ist der ermittelte Serienwiderstand $R_{S,SunsVoc}$ (im Folgenden als R_S bezeichnet) in Abhängigkeit der Temperatur für fünf- und zehnminütige Temperschnitte bei FZ-Substrate (aus Gruppe A, Ti-Ag-Saatschicht, $w_F = 15 \mu\text{m}$) zu sehen.

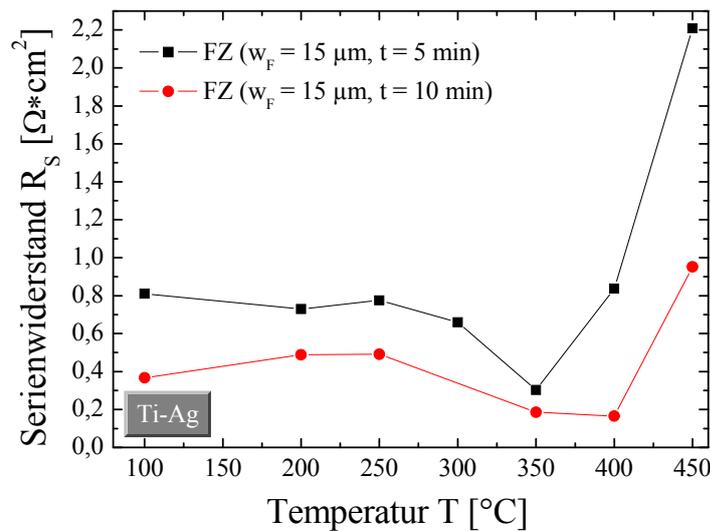


Abbildung 5.6: Serienwiderstand in Abhängigkeit der Annealing Temperatur für FZ-Wafern mit Ti-Ag-Saatschicht.

Der Serienwiderstand bei fünf- und zehnminütigen Temperschritten verhält sich bis zu $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ nahezu konstant; aufgrund geringerer Temperaturen ist die höhere Prozesszeit von Vorteil. Bei einer Temperatur $T = 100^\circ\text{C}$ betrug der Serienwiderstand $R_s(t = 5 \text{ min}) = 0,81 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ mehr als das Zweifache im Vergleich zu $R_s(t = 10 \text{ min}) = 0,37 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei der gleichen Temperatur. Die niedrigsten Serienwiderstände wurden für $t = 5 \text{ min}$ bei $T = 350^\circ\text{C}$ ($R_s = 0,3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) und für $t = 10 \text{ min}$ bei $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R_s = 0,16 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$); dies entspricht den Prozessen mit den höchsten Wirkungsgraden, und zeigt die gute Implementierung gesputterter Vorder- und Rückseitenmetallisierungen mit dem dynamischen Magnetron-Sputterverfahren.

5.4 Spezifischer Kontaktwiderstand

Neben dem Serienwiderstand R_s , welcher Rückschlüsse auf die Qualität der Vorder- und Rückseitenmetallisierung zulässt, bietet die Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes eine Möglichkeit die Eigenschaften der Vordersei-

tenmetallisierung direkt zu bestimmen. Hierzu wurde die TLM¹⁷-Methode verwendet [140, 141]. Die Untersuchung wurde direkt an mechanisch isolierten Fingern der Solarzellen hergestellt. Aufgrund der hohen mechanischen Belastung beim Aussägen der TLM-Struktur konnten die Kontaktwiderstandsuntersuchungen nur an den PERC-Zellen mit einer 45 μm breiten Saatschicht aus Titan und Silber durchgeführt werden. Eine detaillierte Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der untersuchten Metallstruktur ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

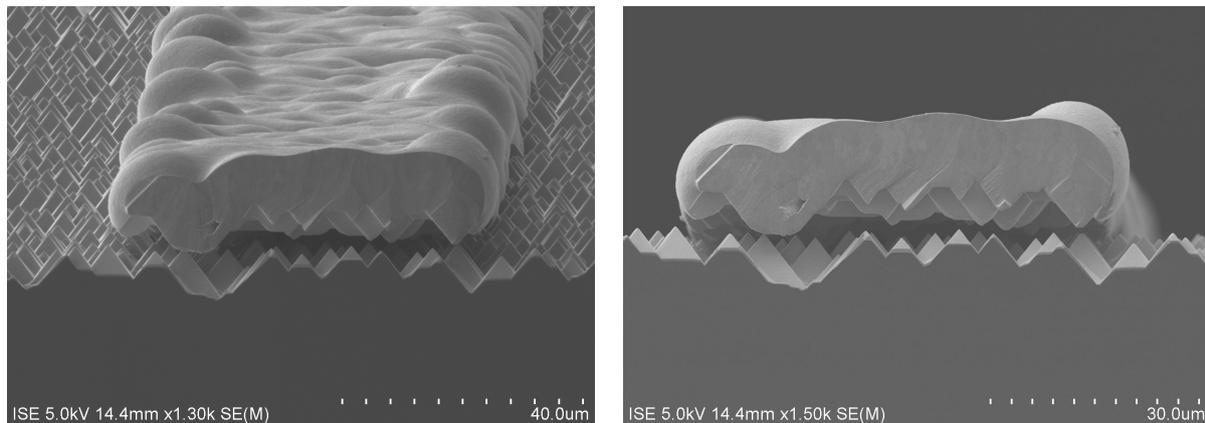


Abbildung 5.7: REM-Aufnahme eines gesputterten (Ti-Ag, $w = 45 \mu\text{m}$) und anschließend galvanisch verstärkten Vorderseitenkontaktes (links) und detaillierte Aufnahme des Querschnitts (rechts).

Die REM-Aufnahmen zeigen die Oberfläche (links) und den Querschnitt (rechts) eines gesputterten und anschließend galvanisch verstärkten Vorderseitenkontaktes. Der Abstand zwischen dem Metallfinger und der texturierten Oberfläche ergibt sich durch die Probenpräparation für die REM-Aufnahme. Das Aspektverhältnis ergibt sich bei einer etwaigen Fingerbreite $w \sim 60 \mu\text{m}$ und einer Höhe von $\sim 11 \mu\text{m}$ zu $1/5$, welches sich durch die Verwendung einer $15 \mu\text{m}$ breiten Saatschicht auf etwa $1/3$ verbessert. Die Bestimmung des Kontaktwiderstandes erfolgte jeweils an acht isolierten Fingern. Die Fingerbreite betrug im

¹⁷ Transmission Line Model (aus dem Englischen)

Mittel ungefähr $\sim 65 \mu\text{m}$, die Kontaktbreite etwa 10 mm und der Fingerabstand $d = 0,8 \text{ mm}$ für alle untersuchten Strukturen. Der ermittelte spezifische Kontaktwiderstand ρ_C wurde in Abhängigkeit der Tempertemperatur (bei konstanter Zeit $t = 10 \text{ min}$) in Abbildung 5.8 grafisch dargestellt.

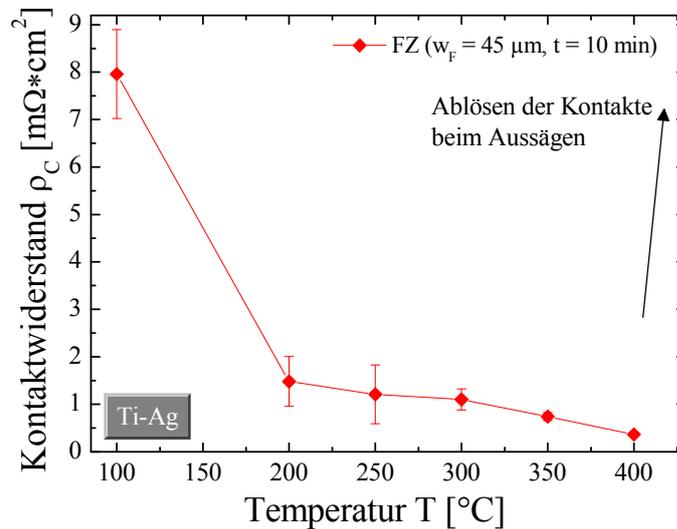


Abbildung 5.8: Spezifischer Kontaktwiderstand in Abhängigkeit der Kontaktbildungstemperatur hocheffizienter Solarzellen mit Ti-Ag-Saatschicht.

Obwohl bereits bei $T = 100^\circ\text{C}$ hohe Wirkungsgrade bei Solarzellen mit einer $15 \mu\text{m}$ Saatschichtbreite ermittelt werden konnten, ist in Abbildung 5.8 zu sehen, dass der Kontakt noch nicht vollständig hergestellt ist und ein sehr hoher spezifischer Kontaktwiderstand $\rho_C = (7,96 \pm 0,94) \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ gemessen wurde. Zwischen $T = 200^\circ\text{C}$ und 400°C reduzierte sich der spez. Kontaktwiderstand von $\rho_C = (1,48 \pm 0,52) \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf einen sehr geringen Wert zu $\rho_C = (0,36 \pm 0,04) \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$; bei gleicher Temperatur wurden auch für die Wirkungsgrade und den Serienwiderstand die optimalen Einstellungen determiniert. Weitere Untersuchungen bei höheren Temperaturen konnten nicht durchgeführt werden, da beim Versuch die Finger zu isolieren, die Kontakte abrissen. Wie bereits erwähnt, ergibt sich durch den verwendeten hochohmigen Emitter ein geringeres Prozessfenster zur Kontaktausbildung, da die Haftung bei höheren Temperaturen reduziert ist. Dies liegt auch in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Serienwiderstand R_S (vgl. Abschnitt 5.3), welcher für $T > 400^\circ\text{C}$ ($t = 10 \text{ min}$) ansteigt.

5.5 Kapitelzusammenfassung

Zur Metallisierung hocheffizienter Silicium-Solarzellen wurde das dynamische Magnetron-Sputterverfahren erfolgreich eingesetzt. Darüber hinaus konnten die einzelnen Prozesssequenzen größtenteils an industrienahen Prototypanlagen durchgeführt werden; dies ist bei einer gewünschten Umsetzung vom Reinraumprozess im Labor hin zu Industrieprozessen mit hohen Durchsätzen eine wesentliche Voraussetzung zur gewünschten kommerziellen Nutzung der Kathodenzerstäubung. Die Resultate aus den einzelnen Versuchsteilen erfüllen aufgrund der geringen Anzahl an hergestellten Solarzellen pro Versuchspunkt noch nicht den Anspruch einer Bewertung von Prozessen mit hohen Durchsätzen, dennoch kann durch die größtenteils verwendete hohe Qualität des monokristallinen Materials (FZ, $\rho_{\text{Si_Bulk}} = 1 \Omega \cdot \text{cm}$) von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ausgegangen werden. Eine Übersicht der Solarzellenergebnisse unterschiedlicher Substrate und gewählter Saatschichtkombinationen bei optimierten Prozessbedingungen ist in Tabelle 5.1 zu sehen.

Tabelle 5.1: Zusammengefasste Ergebnisse hocheffizienter Silicium-Solarzellen mit gesputterten Vorder- und Rückseitenkontakten.

T [°C]	V_{OC} [mV]	j_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Beste Zelle FZ (Ti-Ag, $w_{\text{F}} = 15 \mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$)				
400	667,1	39,1	80,7	21,1
\emptyset aus 4 Zellen FZ (Ti-Ag, $w_{\text{F}} = 15 \mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$)				
400	664,4±2,6	38,4±0,6	80,1±0,6	20,4±0,6
Beste Zelle Cz (Ti-Ag, $w_{\text{F}} = 15 \mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$)				
400	649,5	38,0	78,3	19,1
\emptyset aus 4 Zellen Cz (Ti-Ag, $w_{\text{F}} = 15 \mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$)				
400	648,1±2,1	37,8±0,3	78,0±0,5	19,0±0,1
Beste Zelle Cz (Ti-TiN-Ag, $d_{\text{TiN}} = 50 \text{ nm}$, $w_{\text{F}} = 15 \mu\text{m}$, $t = 5 \text{ min}$)				
300	660,2	38,7	79,0	20,2
\emptyset aus 14 Zellen Cz (Ti-TiN-Ag, $d_{\text{TiN}} = 50 \text{ nm}$, $w_{\text{F}} = 15 \mu\text{m}$, $t = 5 \text{ min}$)				
300	657,8±2,5	38,1±0,5	78,0±1,1	19,6±0,5

Unter der Verwendung gesputterter Metallkontakte konnten bei FZ-Wafern mit einer Kombination aus Ti-Ag und einer Saatschichtbreite $w_F = 15 \mu\text{m}$ Wirkungsgrade bis zu $\eta = 21,1 \%$ erreicht werden. Im Mittel lag der Wirkungsgrad für getemperte Zellen (bei $T = 400^\circ\text{C}$ ($t = 10 \text{ min}$)) bei $\eta = (20,4 \pm 0,6)$ Prozent. Bei gleicher Saatschichtkombination konnte beim Cz-Material beobachtet werden, dass die Leerlaufspannung V_{OC} zu gering ist. Im Vergleich mit den weiteren Ergebnissen (mit TiN-Diffusionsbarriere) wird vermutet, dass der Prozess zur Rückseitenkontaktierung (LFC-Verfahren) nicht ausreichend für diese Zellen optimiert war. Mit der Saatschichtkombination aus Titan und Silber für die Vorderseite konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Haftung reduziert ist und eine Interdiffusion zwischen den Metallen stattfindet, was letztendlich zu oxidierten Kontakten (TiO_2) an der Oberfläche führen würde. Aus diesem Grunde wurde als kostengünstige Alternative zu Palladium eine Zwischenschicht aus Titannitrid als Diffusionsbarriere verwendet. Die prozessierten Cz-Wafer mit einer 50 nm dicken TiN-Schicht erreichten hierbei maximale Wirkungsgrade von $\eta = 20,2 \%$ im Mittel $\eta = (19,6 \pm 0,5) \%$ und zeigten, dass TiN-Schichten sehr gut in Kombination mit Titan und Silber zu verwenden sind. Auch bei einer Messung nach einem halben Jahr wurden die Ergebnisse bestätigt. Die Verwendung von Titannitrid als Diffusionsbarriere ist gleichermaßen eine Option für aufgedampfte Rückseitenkontakte (vornehmlich aus Aluminium), bei welcher eine lötbare Deckschicht (Silber) in Interaktion mit dem Aluminium tritt und sich an der Oberfläche unerwünschtes Al_2O_3 bilden kann. Eine Diffusionsbarriere aus TiN würde sich hier vorteilhaft auswirken. In weiteren Untersuchungen in diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass unter Verwendung des dynamischen Magnetron-Sputterverfahrens zur Metallisierung sehr geringe Serien- und spezifische Kontaktwiderstände erreicht werden können. Beispielsweise betrug bei $T = 400^\circ\text{C}$ und $t = 10 \text{ min}$ der Serienwiderstand $R_S = 0,16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und bei gleichen Prozessparametern der spezifische Kontaktwiderstand $\rho_C = (0,36 \pm 0,04) \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Ein weiterer Vorteil gesputterter Metallkontakte war das über einen großen Temperaturbereich mögliche Kontaktieren hochohmiger Emitter ($R_{SH} = 120 \Omega/\text{sq.}$).

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Aspekte des Magnetron-Sputterverfahrens für die Vorderseitenmetallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen näher untersucht. Ausgehend von einer Evaluation wichtiger Eigenschaften der abgeschiedenen metallischen Schichten und Prozessparameter, wurden verschiedene Methoden zur exakten Bestimmung der Schichtdicke näher betrachtet. Besonders zur Herstellung von Solarzellen wichtige Bereiche wurden im Anschluss detailliert betrachtet. Hierzu gehörten der entstehende Wärmefluss und Ionenenergieeintrag und die Untersuchung der schädigenden Wirkung des Sputterprozesses bei der Verwendung von Passivierungsschichten aus Siliciumdioxid. Abschließend konnten aus den gewonnenen Erkenntnissen erste hocheffiziente Solarzellen mit gesputterten Kontakten hergestellt werden. Im Folgenden findet sich eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse.

Charakterisierung dünner, gesputterter Schicht

Aus REM-Aufnahmen unterschiedlich abgeschiedener Silberschichten (bei konstantem Druck $p = 0,13 \text{ Pa}$) konnte – in Verbindung mit der detektierten Maximaltemperatur des Substrates beim Abscheiden – die Struktur näher bestimmt werden. Es zeigte sich für alle Schichten eine poröse, säulenartige Struktur, welche mit Hilfe des Strukturzonenmodells von Thornton der Zone 1 und Zone T zuzuordnen sind. Aufgrund der typischen Temperaturniveaus in der Prozesskammer, welche auch für die weiteren Targetmaterialien weit unter der Schmelztemperatur des jeweiligen Metalls einzuordnen sind, weisen alle abgeschiedenen Schichten eine ähnliche Struktur auf.

In weiteren Untersuchungen wurde die Homogenität (im dynamischen Betrieb) gesputterter Metallschichten näher betrachtet. Die Homogenität der unterschiedlichen Metallschichten (Ag, Al, NiCr und Ti) betrug im Mittel etwa 5 % über die gesamte Beschichtungsfläche. Diese Ergebnisse unterstreichen das Potential zur Nutzung des dynamischen Magnetron-Sputterverfahren zur Erzeugung dünner Saatschichten für die Vorderseitenmetallisierung kristalliner Silicium-Solarzellen.

Weiterhin wurden indirekte und direkte Methoden zur Schichtdickenbestimmung metallischer Schichten untersucht. Bei der indirekten Methode wurde die Schichtdicke über den Schichtwiderstand bestimmt. Aus dem besonderen Verhalten des spezifischen Widerstandes bei dünnen Schichten ergaben sich zusätzliche Unsicherheiten bei der Schichtdickenbestimmung. Es konnte gezeigt werden, dass der gemessene spezifische Widerstand dünner Schichten ($\sim 10\text{-}300\text{ nm}$) unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen λ_0 nachkorrigiert werden kann. Insgesamt ergaben sich für die untersuchten einschichtsysteme aus Titan oder Silber Unsicherheiten für die ermittelte Schichtdicke von bis zu $\pm 20\%$ (ohne Korrektur) und etwa $\pm 8\%$ (bei $d \sim 120\text{ nm}$) mit den korrigierten Werten. Als weiterer Nachteil zeigte sich die hohe Empfindlichkeit gegenüber unterschiedlicher Oberflächen.

Demgegenüber konnten mit der Röntgenfluoreszenzanalyse sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Anfängliche Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Schichtdicke konnten dem spezifischen Aufbau des institutseigenen Messgerätes zugeordnet werden. Die Bestimmung der Schichtdicke von Zweischichtsystemen aus Titan und Silber auf unterschiedliche Oberflächen (sägerau, texturiert oder mit Inkjetlack maskiert) an vergleichbaren Messgeräten bereitete hierbei keine Schwierigkeiten und die Abweichung zu parallel durchgeführten Referenzmessungen mit dem AFM lag im Mittel zwischen vier und sechs Prozent. Eine zusätzliche Untersuchung an SiO_2 -passivierten Teststrukturen zeigte zudem keinen negativen Einfluss der Messung auf die Passivierungseigenschaften. Somit können alle Anforderungen für eine adäquate Prozesskontrolle erfüllt werden und ermöglichen eine exakte Bestimmung gesputterter Schichten oder Schichtsysteme im laufenden Betrieb. Zusätzlich wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet, um einen neu entwickelten Substrathalter für möglichst vollflächige aber einseitige Abscheideprozesse von der Unterseite näher zu bestimmen. Die Ergebnisse zeigten, dass schon bei geringen Randabständen von 1 mm bereits 80% der Schichtdicke vorhanden sind. Vergleichsmessungen zwischen AFM und optimiertem XRF zeigten sehr geringe Unterschiede ($< 2\%$).

Wärmefluss und Energieeintrag

Die Bestimmung des Wärmefflusses wurde für statische und dynamische Prozessabläufe separat untersucht. Aus dem Kurvenverlauf der statischen Messung konnte der Gesamtwärmeffluss (aus Aufheiz- und Abkühlphase) für Titan- und

Silberabscheidungen bestimmt werden. Erwartungsgemäß stieg der Energieeintrag mit steigender Beschichtungsrate bis auf etwa $(dQ/dt)/A \sim 120 \text{ mW/cm}^2$ für beide untersuchten Metalle an. Zudem konnte aus den Messungen der atomare Energieeintrag bestimmt werden, welcher zur Bewertung einer möglichen schädigenden Wirkung – auf mit Siliciumdioxid passivierten Proben – herangezogen werden konnte. Sowohl für Titan, als auch für Silber wurde beobachtet, dass der atomare Energieeintrag mit steigender Beschichtungsrate sinkt. Als Hauptursache werden die Erhöhung der Teilchendichte und die damit verbundene Reduzierung der mittleren freien Weglänge vermutet. Die Ergebnisse sind konsistent mit Untersuchungen von Thornton und Drüsedau (vgl. Abschnitt 4.2). Die maximalen atomaren Energieeinträge betragen $E_{\text{at}}(\text{Ti}) = 36,7 \text{ eV}$ und $E_{\text{at}}(\text{Ag}) = 25,9 \text{ eV}$ bei der geringsten Beschichtungsrate.

Die Bestimmung des Wärmeflusses bei dynamischen Prozessen reduzierte sich auf den Bereich der Targetmitte für eine ausgewählte Prozessgeschwindigkeit. Hierbei konnte der Anteil der Abkühlung aus der statischen Messung mit einbezogen werden. Die Ergebnisse zum Wärmefluss entsprechen den statischen Untersuchungen. Aufgrund eines variierenden dQ/dt beim dynamischen Prozess, ist eine Bestimmung des atomaren Energieeintrages nicht möglich.

In weiterführenden Untersuchungen wurde anhand einer Gegenfeldanalyse der Ionenenergieeintrag in Abhängigkeit der Beschichtungsrate näher untersucht. Aus den Ergebnissen (zusammen mit dem Wärmefluss der statischen Messungen) kann der prozentuale Anteil der Ionen zum Gesamtenergieeintrag bestimmt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Abscheidung von Silber dieser Anteil kleiner 1 % ist und auch für Titan 3,3 % nicht übersteigt. Zusammen mit den relativ geringen atomaren Energieeinträgen der gesputterten Metalle ist somit eine reduzierende Wirkung der Passivierungseigenschaften (bei SiO_2) sehr unwahrscheinlich.

Kurzweilige Strahlung beim Magnetron-Sputterverfahren

Zur Untersuchung einer möglichen weichen Röntgenstrahlung bei der Kathodenzerstäubung metallischer Schichten wurden Messaufbauten mit integrierten bereichssensitiven Photodioden realisiert und der Dioden- bzw. Photostrom in Abhängigkeit der Kathodenleistung (Beschichtungsrate) detektiert. Der Großteil der Untersuchungen wurde am Ti-Rotationstarget bei konstantem Prozessdruck $p = 0,13 \text{ Pa}$ für Kathodenleistungen von 5 kW bis 20 kW durchgeführt. Insgesamt

samt wurden vier Dioden (Al/V, Pb/Pd, Si/Zr und Al), welche einen Bereich zwischen 2,5-80 nm detektieren konnten verwendet. Die anschließende Bewertung anhand der Bestrahlungsstärke lieferte den Nachweis, dass im kurzwelligen Bereich Strahlung auftreten muss. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde ein Flat-Field-Spektrometer für streifenden Einfall – durch geeignete Umbaumaßnahmen – direkt an die Prozesskammer angeschlossen und auf das Target ausgerichtet.

Die Ergebnisse bestätigten auf der Basis der eigenen Untersuchungen erstmals direkt anhand der gefundenen Emissionslinien zwischen 1,8 nm und 4,4 nm die Emission kurzwelliger Strahlung beim Sputterprozess. Der Großteil der gefundenen Emissionslinien konnte direkt auf Titan und Argon zurückgeführt werden. Zusätzlich wurde beobachtet, dass mit steigender Kathodenleistung und steigendem Druck die Intensität der Strahlung steigt. Weiterhin wurde anhand unterschiedlich präparierter Teststrukturen die Auswirkung der kurzwelligen Strahlung auf die Passivierungswirkung in der SiO₂-Schicht näher untersucht. Eine Erhöhung der Prozessleistung zeigte, im Gegensatz zu den Spektroskopie- und Diodenstrommessungen, keine wesentlichen Unterschiede in den gemessenen Lebensdauern für unterschiedlich präparierte Teststrukturen. Die effektive Lebensdauer sinkt auf einige wenige μs nach der Sputterbeschichtung. Demgegenüber konnte durch die Verwendung unterschiedlich dicker Photolacke gezeigt werden, dass bei einer etwa 0,5 μm dicken Lackschicht noch eine reduzierende Wirkung auftritt, wohingegen bei Lackschichten mit einer Dicke von 4 μm keine Schädigung zu beobachten war. Aus dem berechneten Absorptionsverhalten beim Auftreffen kurzwelliger Strahlung eines häufig verwendeten Photolackes (Novolak) konnte gezeigt werden, dass ab einer Schichtdicke $d = 7 \mu\text{m}$ kurzwellige Strahlung nahezu vollständig absorbiert wird. Zusätzlich wurde die Änderung der Grenzflächen-Störstellendichte an separaten Teststrukturen mit einer etwa 105 nm dicken SiO₂-Schicht evaluiert. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Erhöhung von D_{it} ohne Lack zu beobachten ist, welche aber vollständig durch einen abschließenden Tempersschritt unter Formiergas ausgeheilt werden kann. Werden auch diese Proben mit Lack geschützt, bleibt D_{it} konstant und verbessert sich auch nicht mehr durch einen abschließenden Tempersschritt.

Insgesamt wurde aus den Ergebnissen der Diodenstrommessung und der Spektrumsbestimmung der zweifelsfreie Nachweis weicher Röntgenstrahlung erbracht

und konnte zusammen mit den unterschiedlich präparierten Teststrukturen (zur Bestimmung von τ_{eff} und D_{it}) belegen, dass die beobachtete Schädigung aufgrund der Emission kurzwelliger Strahlung entsteht. Zusätzlich konnte hieraus eine Methode zur Herstellung einer Vorderseitenmetallisierung mit gesputterten und anschließend galvanisch verstärkten Kontakten patentiert werden.

Herstellung hocheffizienter Solarzellen

Basierend auf den gewonnen Erkenntnissen über die Schichteigenschaften und Randbedingungen beim Abscheiden metallischer Schichten mit dem Magnetron-Sputterverfahren wurden hocheffiziente PERC-Zellen hergestellt. Hierzu wurde zum einen eine Kombination aus Titan und Silber verwendet. Die aus FZ-Material ($\rho_{\text{Si}} = 1 \Omega \cdot \text{cm}$) hergestellten Solarzellen erreichen Wirkungsgrade bis zu 21,1 %. Zusätzlich wurde zum anderen in einer weiteren Variation Titannitrid als Diffusionsbarriere und Haftvermittler zwischen Titan und Silber verwendet. Die hieraus entstandenen Zellen erreichten auf Cz-Material Wirkungsgrade von 20,2 %. Die Verwendung von Titannitrid erweist sich somit als geeignete Diffusionsbarriere.

Ausblick

Besonders durch die experimentelle Bestimmung kurzwelliger Strahlung ergeben sich viele potentielle Bereiche für künftige Untersuchungen. In erster Linie sollte hierbei in weiterführenden Experimenten gezeigt werden, ob die schädigende Strahlung reduziert oder sogar vollständig unterdrückt werden könnte. Es bietet sich auch an, modifizierte Siliciumdioxidschichten auf die Wirkungsweise der Schädigung zu untersuchen. Beispielsweise ist aus dem Bereich der Photodioden zur Detektion kurzwelliger Strahlung bekannt, dass ein mit Stickstoff angereichertes SiO_2 eine höhere Strahlungshärte besitzt [142], wenn es Strahlung der Energie $E = 10,2 \text{ eV}$ ausgesetzt ist. Ein weiteres Feld für intensive Untersuchungen ist im Bereich der Maskierung zur Erzeugung der Vorderseitenstruktur zu finden, da der in dieser Arbeit teilweise verwendete Inkjetlack noch nicht auf gesputterte Saatschichten hin optimiert wurde.

A Anhang

A1 Symbole

c	Spezifische Wärmekapazität
C_j	Massenanteil der Elemente
C_n, C_p	Augerkoeffizienten für Elektronen und Löcher
C_N, C_P	Augerkoeffizient
d	Schichtdicke
$D_{n,p}$	Diffusionskonstante
dQ/dt	Wärmefluss
e	Elementarladung
E_{at}	atomarer Energieeintrag
E_e	Bestrahlungsstärke
E_g	Energie der Bandlücke
E_{kin}	kinetische Energie
E_L	Energieniveau Leitungsbandoberkante
E_t	Energieniveau der Störstelle
E_V	Energieniveau Valenzbandoberkante
FF	Füllfaktor
F_i	Korrekturfaktor
G	Generationsrate
g_{ehh}, g_{eeh}	Verstärkungskoeffizient
h	Plancksches Wirkungsquantum
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Stromstärke
I_D	Diodenstrom
I_{mpp}	Strom am optimalen Arbeitspunkt
I_{ph}	Photostrom
j	Stromdichte

j_0	Sättigungsstromdichte
j_{Ion}	Ionenstromdichte
j_{ph}	Photostromdichte
j_{SC}	Kurzschlussstromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Fokallänge
L_n	Diffusionslänge
m	Masse
m_{at}	Atomgewicht
n_0	Ladungsträgerdichte der Elektronen
$n_{1,2}$	Diodenqualitätsfaktor
N_D, N_A	Dotierstoffkonzentration
n_{ion}	Ionendichte
n_{Ion}	Ionendichte
N_t	Störstellendichte
p	Je nach Kontext Druck oder Leistungsdichte
p_0	Ladungsträgerdichte der Löcher
P_C	Kathodenleistung
q	Elementarladung
Q	Quantenausbeute, -effizienz
R_{Dyn}	dynamische Beschichtungsrate
R_P	Parallelwiderstand
R_{PD}	Empfindlichkeit Photodiode
R_S	Serienwiderstand
R_{SH}	Schichtwiderstand
R_{stat}	statische Beschichtungsrate
s	Abstand der Messspitzen
S	Sputterausbeute
S_{eff}	Effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
T	Temperatur
t	Zeit
T_e	Elektronentemperatur
U_0	Bindungsenergie
V_{th}	Mittlere thermische Spannung

B	Rekombinationskoeffizient
$\Delta \hat{n}$	Atomanzahl
Δn	Überschussladungsträgerdichte
H	Homogenität
χ_s	Elektronenaffinität
ε	Emissionsgrad
ε_0	elektrische Feldkonstante
ϕ	Photonendichte
ϕ_b	Potentialbarriere
ϕ_M	Austrittsarbeit des Metalls
η	Wirkungsgrad
λ_0	Mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen
λ_D	Debye-Länge
λ_{MFP}	Mittlere freie Weglänge
v_{th}	mittlere thermische Geschwindigkeit
ρ_C	spezifischer Kontaktwiderstand
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
σ_n, σ_p	Einfangquerschnitt (Elektronen, Löcher)
σ_{Streu}	Streuquerschnitt
τ	Minoritätsladungsträgerlebensdauer
τ_K	Wirkungsquerschnitt

A2 Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
AMAT	Applied Materials, Inc.
COCOS	Corona Oxide Characterization of Semiconductors
Cz	Czochralski-Silicium
EUV	Extremes Ultraviolett
FGA	Tempern unter Formiergasatmosphäre
FZ	Float-Zone-Silicium

HORA	Prototypanlage ATON 500 Ev+Sp zur Hochratenabscheidung
IEDF	Ionen-Energie-Verteilungsfunktion
LFC	Laser Fired Contacts
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PERC	Zelle mit passiviertem Emitter und passivierter Rückseite
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
RLZ	Raumladungszone
SRH	Shokley-Read-Hall
SXR	Weiche Röntgenstrahlung (Soft-X-Rays)
VUV	Vakuum-Ultraviolette-Strahlung
XRF	Röntgenfluoreszenz

A3 Verhalten mit Quarzglas

Ein weiteres Verfahren zur Eingrenzung möglicher Fehlerquellen bei der Bestimmung des Diodensignals besteht im Einbau einer Barriere aus Quarzglas (vgl. Abbildung A1).

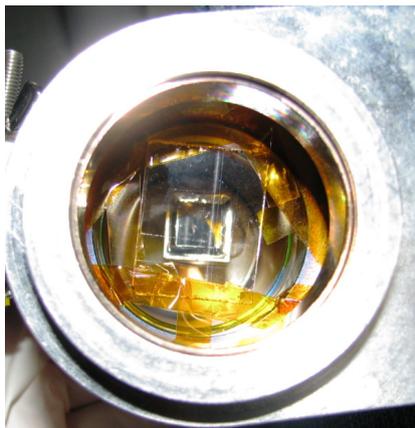


Abbildung A1: Eingebautes Quarzglas mit dahinter liegender Photodiode.

Tabelle A1: Gemessener Photostrom bei eingebautem Quarzglas.

Nr.	P_C [kW]	U_C [V]	I_C [A]	p [Pa]	I_{ph} [nA]	$\sigma_{I_{ph}}$ [nA]
1	3	333,7	8,6	0,18	-18,2	$\pm 0,9$
2	5	352,6	13,6	0,18	-30,0	$\pm 1,5$
3	10	390,1	24,6	0,18	-57,0	$\pm 2,9$
4	15	416,8	34,6	0,18	-84,0	$\pm 4,2$
5	20	436,3	44,2	0,18	-112	$\pm 5,6$

Dieses verhindert zum einen den Einfall möglicher Ionen oder Elektronen im Bereich der Diode und absorbiert zusätzlich elektromagnetische Wellen unter-

halb von etwa $\lambda_{\text{Grenz}} < 150$ nm vollständig. Untersucht wurde das Verhalten der Pb/Pd-Diode bei unterschiedlichen Kathodenleistungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A1 zusammengefasst. Beginnend mit einer Kathodenleistung von $P_C = 3$ kW mit $I_{\text{ph1_Pb/Pd_QG}} = -0,018$ μA sinkt der Diodenstrom linear mit steigendem P_C und erreicht z.B. bei $P_C = 20$ kW $I_{\text{ph4_Pb/Pd_QG}} = -0,112$ μA . Im Vergleich zu den bereits durchgeführten Untersuchungen ohne Barriere, kann angenommen werden, dass die Stromstärke gegen null geht. Es ist deshalb davon auszugehen, dass das gemessene Signal nicht auf das Plasma zurückzuführen ist, sondern vielmehr durch einen weiteren Randeffekt zustande kommt, der im Laufe der Arbeit nicht weiter untersucht wurde, aber das originäre Messsignal nicht wesentlich beeinflusst. Wird beispielsweise die Messung der Pb/Pd-Diode bei $P_C = 15$ kW (ohne Magnet) mit dem Ergebnis mit eingebautem Quarzglas verglichen ($I_{\text{ph1_Pb/Pd_OM}} = 3,27$ μA und $I_{\text{ph4_Pb/Pd_QG}} = -0,082$ μA) ergäbe sich ein geringfügiger Fehler von 2,5 Prozent, welcher weit unter dem Messfehler liegt.

A4 Veröffentlichungen

- [1]. Kontermann, S., Wolf, A., Reinwand, D., Grohe, A., Biro, D., Preu, R., *Optimizing annealing steps for crystalline silicon solar cells with screen printed front side metallization and an oxide-passivated rear surface with local contacts*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2009. **17**: p. 554-566.
- [2]. Reinwand, D., et al. *Industrial sputtering metallization technology for crystalline silicon solar cells*. in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009. Hamburg, Germany.
- [3]. Nekarda, J., Reinwand, D., Grohe, A., Hartmann, P., Preu, R. Trassel, R., Wieder, S. *Industrial pvd metallization for high efficiency crystalline silicon solar cells*. in *Proceedings of the 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2009. Philadelphia.
- [4]. Reinwand, D., et al. *21.1% efficient PERC silicon solar cells on large scale by using inline sputtering for metallization*. in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*. 2010. Honolulu, Hawaii, USA.
- [5]. Reinwand, D., et al. *Investigation of the Minority Carrier Lifetime Reduction during Industrial DC-Sputtering of Metal Seed Layers*. in *Proceed-*

ings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2010. Valencia, Spain.

- [6]. Nekarda, J., Reinwand, D., Hartmann, P. et al. *Industrial inline PVD metallization for silicon solar cells with laser fired contacts leading to 21.8 % efficiency*. presented at the *Proc. Of the 2nd Workshop on Metallization, Constance, Germany* (<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-opus-126776>)
- [7]. Mack, S., Scheffler, D., Wotke, E.A., Reinwand, D., Bitnar, B., Wolf, A., Biro, D., *High Capacity Inline Annealing for High Efficiency Silicon Solar Cells*. presented at the *26th EU PVSEC*, Hamburg, Germany, 2011

A5 Patente

- [1]. Reinwand, D., et al., *Verfahren zur Herstellung einer Metallstruktur auf einer Oberfläche eines Halbleitersubstrates*, E.P. München. 2011. (Nr.: 11007070.3-2203)
- [2]. Reinwand, D., et al., *Substrathalter für die Oberflächenbehandlung von Substraten und Verwendung des Substrathalters*. 2010. (Patentanmeldenummer: DE 10 2010 052 689.4)

A6 Literaturverzeichnis

- [1]. Green, M.A., *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*. 1992, Kensington: The University of New South Wales. 274.
- [2]. Lewerenz, H.J. and H. Jungblut, *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*. 1995, Berlin: Springer Verlag. 371.
- [3]. Goetzberger, A., B. Voß, and J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik*. 1994, Stuttgart: Teubner Studienbücher Physik. 234.
- [4]. Green, M.A., *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*. 1995, Sydney, Australia: Centre for Photovoltaic Devises and Systems UNSW. 366.

- [5]. Reinwand, D., *Entwicklung von Temper- und Feuerungsprozessen für dielektrisch passivierte Siliciumwafer*, in *Hochschule*. 2007, Diplomarbeit: Offenburg. p. 78.
- [6]. Würfel, P., *Physik der Solarzellen*. 2 ed. 2000, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag. 196.
- [7]. Schneiderlöchner, E., *Laserstrahlverfahren zur Fertigung kristalliner Silizium-Solarzellen*, in *Fakultät für Angewandte Wissenschaften*. 2004, Universität Freiburg: Freiburg, Germany. p. 186.
- [8]. Green, M.A., *Solar cells: operating principles, technology and system applications*. 1998, Kensington: The University of New South Wales.
- [9]. Preu, R., *Innovative Produktionstechnologien für kristalline Silicium-Solarzellen*, in *Fachbereich Elektrotechnik*. 2000, FernUniversität Hagen: Freiburg. p. 228.
- [10]. Zahoransky, R.A., *Energietechnik*. 2 ed. 2004, Wiesbaden: Vieweg-Verlag. 456.
- [11]. Goetzberger, A., B. Voß, and J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik, Physik und Technologie der Solarzelle*. 2nd ed. 1997, Stuttgart: Teubner. 261.
- [12]. Wettling, W., *Vorlesung Photovoltaik 99/00*. 2000.
- [13]. Schultz, O., *Selektive Emitterstrukturen für kristalline Siliziumsolarzellen - Herstellung und Charakterisierung*, in *Fachbereich Physik*. 2001, Universität Hamburg: Freiburg im Breisgau. p. 104.
- [14]. Finkbeiner, S., *Photolumineszenz von Silizium*. 1991, Universität Karlsruhe.
- [15]. Rein, C.S., *Untersuchung der Degradation der Ladungsträgerlebensdauer in Czochralski-Silizium*, in *Fakultät für Physik*. 1998, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg: Freiburg im Breisgau. p. 153.
- [16]. Häcker, R. and A. Hangleiter, *Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon*. *Journal of Applied Physics*, 1994. **75**(11): p. 7570-2.
- [17]. Glunz, S.W., *Ladungsträgerrekombination in Silicium und Siliciumsolarzellen*, in *Fakultät für Physik*. 1995, Universität Freiburg: Freiburg. p. 166.

- [18]. Hofmann, M., *Rear surface conditioning and passivation for locally contacted crystalline silicon solar cells*, in *Fachbereich Physik*. 2008, Universität Konstanz: Freiburg im Breisgau. p. 273.
- [19]. Lemke, A., et al. *Thermal oxidation and wet chemical cleaning of silicon wafers for industrial solar cell production*. in *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2007. Milan, Italy.
- [20]. Schmidt, J., *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen*. 1998, Universität Hannover: Hannover. p. 249.
- [21]. Sinton, R.A., A. Cuevas, and M. Stuckings. *Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization*. in *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1996. Washington DC, USA: IEEE; New York, NY, USA.
- [22]. Hahn, L. and I. Munke, *Werkstoffkunde für die Elektrotechnik und Elektronik*. 3 ed. 1983, Berlin: VEB Verlag Technik. 519.
- [23]. Schottky, W., *Halbleitertheorie der Sperrschicht*. *Naturwissenschaften*, 1938. **26**(52): p. 843-843.
- [24]. Schottky, W., *Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter*. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1939. **113**(5): p. 367-414.
- [25]. Schroder, D.K., *Semiconductor material device characterization*. 2. ed. Vol. 1. 1998: John Wiley & Sons, Inc.
- [26]. Sze, S.M. and K.N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*. 3 ed. 2007, New York: John Wiley & Sons Inc. . 815.
- [27]. Mette, A., *New concepts for front side metallization of industrial silicon solar cells*, in *Fakultät für Angewandte Wissenschaften*. 2007, Universität Freiburg: Freiburg. p. 231.
- [28]. Schroder, D.K. and D.L. Meier, *Solar cell contact resistance - a review*. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1984. **ED-31**(5): p. 637-47.
- [29]. Bardeen, J., *Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact*. *Physical Review*, 1947. **71**(10): p. 717-727.

- [30]. Yu, A.Y.C., *Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers*. Solid-State Electronics, 1970. **13**(2): p. 239-247.
- [31]. Chapman, B., *Glow Discharge Processes - Sputtering and Plasma Etching*. 1980, New York: John Wiley & Sons. 406.
- [32]. Franz, G., *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. 2009, Berlin. 659.
- [33]. Wolf, S. and R.N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era* 2nd ed. Process Technology. Vol. 1. 2000, Sunset Beach: Lattice Press. 890.
- [34]. Wolke, W., *Kathodenzerstäubung zur Beschichtung von kristallinen Silizium-Solarzellen*, in *Fakultät der Mathematik und Physik*. 2005, Universität Freiburg: Freiburg. p. 217.
- [35]. Vogel, H., *Gerthsen Physik*. 20 ed. 1999, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 1262.
- [36]. Nasser, E., *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. 1971, New York: Wiley Interscience.
- [37]. Sigmund, P., *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review, 1969. **184**(2): p. 383-416.
- [38]. Umrath, W., *Grundlagen der Vakuumtechnik*. 1997: Köln. p. 188.
- [39]. Koenig, H.R. and L.I. Maissel, *Application of RF Discharges to Sputtering*. IBM Journal of Research and Development, 1970. **14**(2): p. 168 - 171
- [40]. Di Maria, D.J., *Radiation damage in silicon dioxide films exposed to reactive ion etching*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(6): p. 4015-4021.
- [41]. Hickmott, T.W. and R.D. Isaac, *Barrier heights at the polycrystalline silicon-SiO₂ interface*. Journal of Applied Physics, 1981. **52**(5): p. 3464-75.
- [42]. Gdula, R.A., *The effects of processing on radiation damage in SiO₂*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1979. **26**(4): p. 644-647.
- [43]. Misra, D., *Reactive ion etching (CF₄+O₂ plasma) induced deep levels in metal-oxide-semiconductor devices* Journal of Vacuum Science & Technology A, 1992. **10**(2): p. 301-304.

- [44]. Vossen, J.L., et al., *Source of radiation damage to MOS devices during S-Gun^R metallization* Journal of Vacuum Science & Technology A, 1980. **17**(1): p. 400-402.
- [45]. Vossen, J.L. and W. Kern, *Thin Film Processes*. 1978, San Diego: Academic Press Inc. 564.
- [46]. Petrov, I., et al., *Microstructural evolution during film growth*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2003. **21**(5): p. 117-128.
- [47]. Grohe, A., *Einsatz von Laserverfahren zur Prozessierung von kristallinen Silizium-Solarzellen*, in *Fakultät für Physik*. 2007, Universität Konstanz: Konstanz. p. 251.
- [48]. Mochvan, B.A. and A.V. Demchishen, *Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂ vacuum condensates*. Fizka Metalov i Metalovedenije, 1969. **28**: p. 653 - 660.
- [49]. Thornton, J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1974. **11**(4): p. 666-670.
- [50]. Thornton, J.A., *the microstructure of sputtered-deposition coatings*. journal of vacuum science and technology, 1986. **A4**: p. 3059-3065.
- [51]. Tsai, W., et al., *Bombardment and gas rarefaction effects on the properties of sputtered Ti thin films*. Thin Solid Films, 1994. **253**(1-2): p. 386-390.
- [52]. Ruska, E. and M. Knoll, *Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen*. Zeitschrift für technische Physik, 1931. **1931**(12): p. 389-400 und 448.
- [53]. Knoll, M., *Aufladepotential und Sekundaremission elektronenbestrahlter Körper*. Zeitschrift für technische Physik, 1935. **1935**(16): p. 467-75.
- [54]. von Ardenne, M., *Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen*. . Zeitschrift für Physik, 1938. **108**(338): p. 553-72.
- [55]. Goldstein, J.I., et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3rd ed. 2003, New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers. 688.

- [56]. Leamy, H.J., *Charge collection scanning electron microscopy*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(6): p. R51-80.
- [57]. Everhart, T.E. and R.F.M. Thornley, *Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents*. Journal of Scientific Instruments, 1960. **37**: p. 246-8.
- [58]. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic force microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-3.
- [59]. <http://www.iept.tu-clausthal.de/abteilungen-und-arbeitsgruppen/atom-und-molekuelphysik-an-oberflaechen/forschung/atomic-force-microscopy/>. [cited 01.11.2011].
- [60]. <http://164.67.193.121/machinefiles/pdf/AFM.pdf>. [cited 01.12.2011].
- [61]. Jenkins, R., *X-Ray Fluorescence Analysis*, in *Materials Science and Technology*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [62]. Beckhoff B., et al., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 2006, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 863.
- [63]. Sitko, R., *Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': Difficulties and possibilities*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009. **64**(11-12): p. 1161-1172.
- [64]. Priyokumar Singh, S., et al., *Thickness measurements of single and composite thin metal films using the X-ray fluorescence technique*. Thin Solid Films, 1979. **59**(1): p. 51-55.
- [65]. Oxford Instruments Measurement Systems, *Handbuch X-Strata 960*. 2006.
- [66]. Hauder, M., et al., *Scaling properties and electromigration resistance of sputtered Ag metallization lines*. Applied Physics Letters, 2000. **78**(6): p. 838-840.
- [67]. Bearden, J.A., *X-Ray Wavelengths*. Review of Modern Physics, 1967. **39**(1): p. 78-124.
- [68]. Reinwand, D., et al., *Substrathalter für die Oberflächenbehandlung von Substraten und Verwendung des Substrathalters*. 2010.

- [69]. Reinwand, D., et al. *Investigation of the Minority Carrier Lifetime Reduction during Industrial DC-Sputtering of Metal Seed Layers*. in *Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2010. Valencia, Spain.
- [70]. Powell, R.J. and G.F. Derbenwick, *Vacuum Ultraviolet Radiation in SiO₂*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1971. **18**(8): p. 99-105.
- [71]. Thornton, J.A., *Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources*. Thin Solid Films, 1978. **54**(1): p. 23-31.
- [72]. Cerbe, G. and H.-J. Hoffmann, *Einführung in die Thermodynamik*. 13 ed. 2002, München: Carl Hanser Verlag. 484.
- [73]. Thornton, J.A., *Substrate Heating Rates for Planar and Cylindrical Post Magnetron Sputtering Sources*. Thin Solid Films, 1984. **119**(1): p. 87-95.
- [74]. Drüsedau, T., et al., *Energy transfer into the growing film during sputter deposition: An investigation by calorimetric measurements and Monte Carlo simulations* Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 1999. **17**(5): p. 2896 - 2905
- [75]. Szyszka, B., *Energieaufgelöste Ionenstrommessungen - Handbuch zur Planung und Durchführung von Experimenten*. 2000: Braunschweig. p. 53.
- [76]. Prokopenko, S.M.L., J.G. Laframboise, and J.M. Goodings, *Orifice probe for plasma diagnostics: II. Multi-parameter analysis*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1973. **7**(2): p. 355-362.
- [77]. Yamamura, Y. and H. Tawara, *ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1996. **62**(2): p. 149-253.
- [78]. Matsunami, N., et al., *Energy Dependence of the Ion-Induced Sputtering Yields of Monatomic Solids*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1984. **31**(1): p. 1-80.
- [79]. Laegreid, N. and G.K. Wehner, *Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and N e⁺ Ions with Energies from 50 to 600 ev*t*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 365-369.

- [80]. Buchanan, D.A. and G. Fortuno-Wiltshire, *Vacuum Ultraviolet Radiation Damage in Electron Cyclotron Resonance and Reactive Ion Etch Plasmas*. Journal of vacuum science and technology, 1990. **9**(3): p. 804-809.
- [81]. Attwood, D., *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*. 1999, Cambridge, New York: Cambridge University Press. 486.
- [82]. Barr, T.L., *An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals*. Journal of Physical Chemistry, 1978. **82**(16): p. 1801-1810.
- [83]. Bearden, J.A. and F. Burr, *Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels*. Review of Modern Physics, 1967. **39**(1): p. 125-142.
- [84]. Lascovich, J.C., R. Giorgi, and S. Scaglione, *Evaluation of the sp^2/sp^3 ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES* Applied Surface Science, 1991. **47**(1): p. 17-21.
- [85]. Center for X-Ray Optics and L.B.N. Laboratory. *X-Ray Interactions With Matter*. [cited 25.08.2011]; Available from: http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [86]. Jouan, P.Y., et al., *Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy*. Applied Surface Science, 1993. **68**(4): p. 595-603.
- [87]. Henke, B.L., E.M. Gullikson, and J.C. Davis, *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50-30,000$ eV, $Z = 1-92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1993. **54**(2): p. 181-342.
- [88]. Keithley. *Model 6485 Picoammeter*. Instruction Manual 2001 [cited; Available from: <http://www.keithley.de/support/data?asset=50561>].
- [89]. International Radiation Detectors, I. *Drawing of Device Dimensions*. [cited 08.09.2011]; Available from: <http://www.ird-inc.com/packages/100.html>.
- [90]. Korde, R. and J. Geist, *Stable, high quantum efficiency, UV-enhanced silicon photodiodes by arsenic diffusion*. Solid-State Electronics, 1987. **30**(1): p. 89-92.

- [91]. International Radiation Detectors, I. *Silicon p-n Junction Photodiode*. [cited 08.09.2011]; Available from: <http://www.ird-inc.com/axuv.html>.
- [92]. Funsten, H.O., D.M. Suszcynsky, and S.M. Ritzau, *Response of 100% Internal Quantum Efficiency Silicon Photodiodes to 200 eV–40 keV Electrons*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1997. **44**(6): p. 2561-2565.
- [93]. Funsten, H.O., et al., *Response of 100% Internal Carrier Collection Efficiency Silicon Photodiodes to Low-Energy Ions*. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2001. **48**(6): p. 1785-1789.
- [94]. Funsten, H.O., S.M. Ritzau, and W. Harper, *Fundamental limits to detection of low-energy ions using silicon solid-state detectors*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(18): p. 3552-3554.
- [95]. Canfield, L.R., J. Kerner, and R. Korde, *Stability and quantum efficiency performance of silicon photodiode detectors in the far ultraviolet*. Appl. Opt., 1989. **28**(18): p. 3940-3943.
- [96]. Korde, R. and J. Geist, *Quantum efficiency stability of silicon photodiodes*. Appl. Optics, 1987. **26**(24): p. 5284-5290.
- [97]. International Radiation Detectors, I. *AXUV Photodiodes Operating Principles*. 2011 [cited 30.08.2011]; Available from: <http://www.ird-inc.com/axuvope.html>.
- [98]. Sze, S.M. and K.N. Kwok, *Physics of Semiconductor devices* 3ed. 2007, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc. . 815.
- [99]. Wu, S.K., Y.S. Chen, and J.Z. Chen, *Composition control of r.f.-sputtered Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ thin films using optical emission spectroscopy*. Thin Solid Films, 2000. **365**(1): p. 61-66.
- [100]. Cardona, M. and L. Ley, *Photoemission in Solids I - General Principles*. Topics in Applied Physics. Vol. 26. 1978, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag. 264.
- [101]. Tipler, P.A. and G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. 2 ed. 2007, Berlin Heidelberg: Springer Verlag. 1388.
- [102]. Tipler, P.A., *Physik*. 2000, Berlin, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag GmbH. 1522.

- [103]. Hitachi. *Hitachi Aberration-Corrected Gratings for Flat-Field Spectrographs*. [cited 17.08.2011]; Available from: <http://www.hitachi-hta.com/products/life-sciences-chemical-analysis/diffraction-gratings/concave-gratings#tab-5>.
- [104]. Kita, T., et al., *Mechanically ruled aberration-corrected concave gratings for a flat-field grazing-incidence spectrograph*. Appl. Optics, 1983. **22**(4): p. 512-513.
- [105]. Chowdhuri, M.B., *Spectroscopic comparison between 1200 grooves/mm ruled and holographic gratings of a flat-field spectrometer and its absolute sensitivity calibration using bremsstrahlung continuum*. Review of Scientific Instruments, 2007. **78**(2): p. 7.
- [106]. Harada, T., et al., *Mechanically ruled diffraction gratings for synchrotron radiation*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, 1986. **246**(1-3): p. 272-277.
- [107]. Aschke, L., *Untersuchung der Wechselwirkungszone kollidierender Plasmen*, in *Fakultät für Physik und Astronomie*. 1999, Ruhr-Universität Bochum: Bochum. p. 187.
- [108]. Saemann, A. and K. Eidmann, *Absolute calibration of a flat field spectrometer in the wavelength range 10–70 Å*. Review of Scientific Instruments, 1998. **69**(5): p. 1949-1954.
- [109]. Beiersdorfer, P., et al., *Flat-field grating spectrometer for high-resolution soft x-ray and extreme ultraviolet measurements on an electron beam ion trap*. Review of Scientific Instruments, 2004. **75**(10): p. 3723-3726.
- [110]. Fawcett, B.C. and R.W. Hayes, *The Classification of Transitions between Levels of Principal Quantum Numbers 2 and 3 in S X to XIV and of Isoelectronic Spectra in P, Cl and Ar*. Physica Scripta, 1973. **8**(6): p. 244-248.
- [111]. Mantouvalou, I., et al., *Note: Study of extreme ultraviolet and soft x-ray emission of metal targets produced by laser-plasma-interaction*. Review of Scientific Instruments, 2011. **82**(6): p. 066103-1 - 066103-3.
- [112]. Zeng, G.M., et al., *Line x-ray emissions from highly ionized plasmas of various species irradiated by compact solid-state*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(8).

- [113]. Saloman, E.B., *Energy Levels and Observed Spectral Lines of Ionized Argon, Ar II through Ar XVIII*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2010. **39**(3): p. 162.
- [114]. Lepson, J.K., et al., *Emission-Line Spectra of Ar IX-Ar XVI in the Soft X-Ray Region 20-50 Å* The Astrophysical Journal, 2003. **590**(1): p. 604-617.
- [115]. Bergmann, K., F. Küpper, and M. Benk, *Soft x-ray emission from a pulsed gas discharge in a pseudosparklike electrode geometry*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(12): p. 123304-1 - 123304-8.
- [116]. Martin, W.C., V. Kaufmann, and A. Musgrove, *A compilation of energy levels and wavelengths for the spectrum of singly-ionized oxygen (OII)*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1993. **22**(5): p. 1179-1212.
- [117]. Reinwand, D., et al. *Industrial sputtering metallization technology for crystalline silicon solar cells*. in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009. Hamburg, Germany.
- [118]. Teng, K.F. and R.W. Vest, *Application of ink jet technology on photovoltaic metallization*. IEEE Electron Device Letters, 1988. **9**(11): p. 591-3.
- [119]. Teng, K.F. and R.W. Vest, *Metallization of solar cells with ink jet printing and silver metallo-organic inks*. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1988. **11**(3): p. 291-7.
- [120]. Teng, K.F. and R.W. West. *Ink jet assisted metallization of low cost flat plate solar cells*. in *Proceedings of the 19th Photovoltaics Specialists Conference*. 1987. New Orleans, USA.
- [121]. Somberg, H. *Ink jet printing for metallization on very thin solar cells*. in *Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1990. Kissimmee, Florida, USA.
- [122]. Wilson, M., et al., *COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) non-contact metrology for gate dielectrics*. AIP Conference Proceedings, 2001. **550**(1): p. 220-225.
- [123]. Wilson, M., et al. *COCOS (Corona Oxide Characterization of Semiconductor) Metrology: Physical Principles and Applications*. in *ASTM Conference on Gate Dielectric Oxide Integrity*. 1999. San Jose.

- [124]. Maex, K. and V. Rossum, *Properties of Metal Silicides*. 1995, London: INSPEC - Institution of Electrical Engineers. 335.
- [125]. Reinwand, D., et al., *Verfahren zur Herstellung einer Metallstruktur auf einer Oberfläche eines Halbleitersubstrates*, E.P. München, Editor. 2011.
- [126]. Blakers, A.W., et al., *22.8% efficient silicon solar cell*. Applied Physics Letters, 1989. **55**(13): p. 1363-5.
- [127]. Biro, D., et al. *PV-Tec: Photovoltaic technology evaluation center - design and implementation of a production research unit*. in *Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2006. Dresden, Germany.
- [128]. Schneiderlöchner, E., et al. *Investigations on laser-fired contacts for passivated rear solar cells*. in *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*. 2002. New Orleans, Louisiana, USA.
- [129]. Schneiderlöchner, E., et al. *Laser-fired contacts (LFC)*. in *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2001. Munich, Germany: WIP-Munich and ETA-Florence.
- [130]. Reinwand, D., et al. *21.1% efficient PERC silicon solar cells on large scale by using inline sputtering for metallization*. in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*. 2010. Honolulu, Hawaii, USA.
- [131]. Campbell, R.B. and A. Rohatgi, *Investigation of contact metallization systems for solar cells*. Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology, 1980: p. 2702-4.
- [132]. Lowe, V.E. and A.C. Day, *High-temperature-stable contact metallization for silicon solar cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1984. **ED-31**(5): p. 626-9.
- [133]. von Seefeld, H., et al., *Investigation of titanium-nitride layers for solar cell contacts*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1980. **27**(4): p. 873-6.
- [134]. Sinton, R.A. *Possibilities for process-control monitoring of electronic material properties during solar-cell manufacture*. in *Proc. 9th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*. 1999. Golden, Colorado, USA.

- [135]. Sinton, R.A. and A. Cuevas. *A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization*. in *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2000. Glasgow, UK: James & James, London, UK, 2000.
- [136]. Mette, A., et al., *Series resistance characterization of industrial silicon solar cells with screen-printed contacts using hotmelt paste*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2007. **15**(6): p. 493-505.
- [137]. Pysch, D., A. Mette, and S.W. Glunz, *A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007. **91**: p. 1698-706.
- [138]. Wolf, M. and H. Rauschenbach, *Series resistance effects on solar cell measurements*. *Advanced Energy Conversion*, 1963. **3**: p. 455-479.
- [139]. Altermatt, P.P., et al., *Spatially resolved analysis and minimization of resistive losses in high-efficiency Si solar cells*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 1996. **4**(6): p. 399-414.
- [140]. Berger, H.H. *Contact resistance on diffused resistors*. in *IEEE International Solid-State Circuits Conference*. 1969.
- [141]. Berger, H.H., *Contact resistance and contact resistivity*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972. **119**(4): p. 507-14.
- [142]. Korde, R., J.S. Cable, and L.R. Canfield, *One gigarad passivating nitrated oxides for 100% internal quantum efficiency silicon photodiodes*. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 1993. **40**(6): p. 1655-1659.

A7 Danksagung

Während meiner Zeit als Doktorand und der nun schon fast neunjährigen Zugehörigkeit zum Fraunhofer ISE hatte ich das Glück vielen tollen Kollegen/-Innen zu begegnen, welche entscheidend dazu beigetragen haben, dass ich diesen Weg gehen konnte.

An erster Stelle möchte ich mich aber zunächst bei der Reiner-Lemoine-Stiftung für die Aufnahme als Stipendiat für die gesamte Dauer der Promotion bedanken, hierdurch wurden letztendlich die Rahmenbedingungen zur Realisierung der vorliegenden Arbeit geschaffen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Eicke Weber für die Übernahme der Erstbetreuung und bei meinem Zweitgutachter Herrn Prof. Holger Reinecke bedanken.

Dr. Andreas Grohe danke ich sehr für die Unterstützung in allen Fragen im ersten Jahr der Arbeit; die anregenden Gespräche zu verschiedensten Problemstellungen und stetige Motivation – auch wenn ein Experiment wieder einmal nicht so geklappt hat, wie ich es mir vorgestellt habe – waren sehr hilfreich..

Im Folgenden danke ich Dr. Ralf Preu für die zeitweilige Betreuung und fruchtbaren Diskussionen zur Kathodenzerstäubung. Trotz des immer vollen Terminkalenders ergab sich immer die Möglichkeit zu einem Gespräch.

Ein besonderer Dank gilt meinem Teamleiter Dr. Winfried Wolke. Aufgrund seines schier unerschöpflichen Wissens zur Kathodenzerstäubung und seiner begeisternden, mitreißenden Art neue Problemstellungen anzugehen, konnte ich sehr viel während unserer Zusammenarbeit lernen. Zusätzlich möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken, danke Winnie.

In besonderem Maße möchte ich mich bei meinen Diplomanden Robert Zacharias, Julia Kumm und Martin Graf für die sehr gute und angenehme Zusammenarbeit bedanken. Ohne eure Unterstützung und Durchführen unzähliger Messun-

gen hätte diese hohe Anzahl an Prozessen nicht umgesetzt werden können. Außerdem möchte ich mich bei meinem Praktikanten Florian Anders bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Philip Hartmann für die exzellente Betreuung der Sputteranlage und des Labors bedanken. Auch für die schnelle Umsetzung kurzfristiger Anfragen meinerseits, besonders die unzähligen Targetwechsel und Anfertigen von Bauteilen für Messreihen.

Einen großen Anteil bei der Herstellung hocheffizienter Solarzellen ist dem Engagement von Sonja Seitz beizumessen. Durch ihre große Erfahrung bzgl. aller Strukturierungsprozesse konnten innerhalb kürzester Zeit, Zellen mit gesputterten Saatschichten umgesetzt werden. Danke für die tolle Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen nicht namentlich genannten Mitdoktoranden unserer Abteilung und besonders bei allen Doktoranden unserer Gruppe Annerose Knorz, Georg Krugel, Jan-Frederik Nekarda, Ulrich Jäger und Sebastian Nold.

Außerdem möchte ich mich bei Elisabeth Schäffer, Jutta Zielonka und Rainer Neubauer für die unzähligen I-V-Messungen, REM-Aufnahmen und Abätzen von Proben bedanken.

Aufgrund meiner langjährigen Tätigkeit am ISE gibt es natürlich einige Personen, die mich in besonderem Maße bereits vor meiner Doktorandenzeit unterstützt und geprägt haben. Besonders hervorheben möchte ich deshalb Gernot Emanuel und Dr. Daniel Biro, welche durch ihre aufmunternde, helfende Art einen wichtigen Anteil dazu beigetragen haben, dass die vorliegende Arbeit gut begonnen werden konnte.

Ich möchte mich noch einmal bei allen Kollegen/-Innen bedanken, die mich im Laufe der Jahre begleitet haben (und ich vielleicht vergessen habe namentlich zu erwähnen).

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dr. Roland Trassl und Sven Schramm von Applied Materials für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Zusätzlich konnten durch die Unterstützung von Herrn Dr. Klaus Bergmann vom Fraunhofer Institut für Lasertechnik aus Aachen die Spektroskopiemessungen an der Anlage durchgeführt werden, danke hierfür.

Auch wenn die folgenden Personen nicht direkt mit meiner Arbeit zu tun hatten, leisteten sie doch einen erheblichen Anteil daran, dass ich diese Arbeit erfolgreich beenden konnte.

Zunächst möchte ich mich bei Hermann und Berta Müller für die stetige Unterstützung bedanken, besonders Hermann Müller war mir stets ein Vorbild und Mentor.

Bei meinen Eltern Herbert und Rosemarie und meinen Geschwistern Tina und Jürgen, die mich immer in meinem Tun bestärkt haben.

Am Ende möchte ich mich bei den beiden wichtigsten Menschen in meinem Leben bedanken, meiner Frau Irina und meinem Sohn Noah. In all der Zeit haben sie mich immer gestärkt, diese Arbeit erfolgreich zu beenden und mir durch ihre Liebe immer wieder die Kraft gegeben dies alles zu schaffen, auch wenn der „Papa“ oft nicht mit dir spielen konnte.