

# **Transfersolarzellen aus monokristallinem Dünnschichtsilicium**

Von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Titus J. Rinke**  
aus Ammerstetten

Hauptberichter: Prof. Dr. Jürgen H. Werner  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Norbert Frühauf  
Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2003

Institut für Physikalische Elektronik *ipe* der Universität Stuttgart

2004

# Transfersolarzellen aus monokristallinem Dünnschichtsilicium

<b>Kapitel 1</b>	<b>Einführung</b>	<b>7</b>
<b>Kapitel 2</b>	<b>Techniken zur Herstellung von dünnen kristallinen Si-Filmen</b>	<b>11</b>
2.1	<i>Si auf Niedertemperatursubstraten</i>	11
2.1.1	Laserkristallisation von amorphem Si	11
2.1.2	Festphasenkristallisation von amorphem Si	12
2.2	<i>Si auf Hochtemperatursubstraten</i>	13
2.2.1	SIMOX-Technologie	13
2.2.2	„Smart Cut“-Prozess	14
2.2.3	Smart-Cut strukturierter Schichten	15
2.2.4	Psi ( $\psi$ ) - Prozess	15
2.2.5	Epi-Lift-Technik	16
2.2.6	BESOI (Bond and Etch-Back Silicon on Insulator)	17
2.2.7	ELTRAN-Prozess	17
<b>Kapitel 3</b>	<b>Eigenschaften von porösem Si</b>	<b>19</b>
3.1	<i>Herstellung von porösem Si</i>	19
3.2	<i>Kristallisation von porösem Silicium</i>	28
3.3	<i>Trennschichtbildung</i>	35
3.4	<i>Simulation der Kristallisation von porösem Silicium</i>	38
3.5	<i>Eigenschaften der Trennschicht</i>	53
<b>Kapitel 4</b>	<b>Quasi-monokristallines Si</b>	<b>58</b>
4.1	<i>Hallbeweglichkeit von quasi-monokristallinem Si</i>	59
4.2	<i>Optische Eigenschaften von quasi-monokristallinem Si</i>	60
4.3	<i>Thermisches Ätzen bei der Kristallisation im Vakuum</i>	62
4.4	<i>Bauelemente aus quasi-monokristallinem Si</i>	64
<b>Kapitel 5</b>	<b>Epitaxie auf quasi-monokristallinen Si-Oberflächen</b>	<b>68</b>
5.1	<i>Substratvorbehandlung</i>	68
5.2	<i>Hochtemperatur-CVD</i>	71
5.3	<i>Wachstumsdefekte</i>	72

<b>Inhalt</b>	<b>2</b>
5.3.1 Stapelfehler	74
5.3.2 Versetzungen	74
5.4 <i>Ist kostengünstige Epitaxie möglich?</i>	75
<b>Kapitel 6 Solarzellentechnologie</b>	<b>78</b>
6.1 <i>Texturierung</i>	82
6.2 <i>Emitterdiffusion</i>	85
6.3 <i>Antireflexbeschichtung und Passivierung</i>	86
6.4 <i>Kontaktierung des Emitters</i>	86
6.5 <i>Vergleich von Techniken zum lateralen Solarzellenabschluss</i>	87
6.5.1 Bruchkante	88
6.5.2 Mesagraben	88
6.5.3 Guard Ring	89
6.6 <i>Transfer von Solarzellen auf Glas</i>	89
6.6.1 Eigenschaften des eingesetzten Klebstoffs	90
6.6.2 Rückseitenkontaktierung	91
6.6.3 Niedertemperaturannealing	92
6.7 <i>Solarzellenergebnisse</i>	93
<b>Kapitel 7 Integrierte Serienverschaltung von Solarzellen</b>	<b>100</b>
7.1 <i>Konventionelle Serienverschaltung</i>	100
7.2 <i>Alternative Verschaltungstechniken</i>	101
7.2.1 Schindeltechnik	101
7.2.2 Ultradünne, integriert verschaltete GaAs-Weltraumsolarmodule	102
7.2.3 Serienverschaltung von CuInGaSe <sub>2</sub> (CIGS)	103
7.3 <i>Serienverschaltung durch schräggerichtete Deposition</i>	104
7.3.1 Serienverschaltung für CIGS Solarmodule	104
7.3.2 Serienverschaltung von Si-Transfersolarzellen	111
7.3.3 Moduleigenschaften	112
<b>Ausblick</b>	<b>114</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>118</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>121</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>122</b>

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Technologie zum *Transfer* einkristalliner Si-Schichten für Bauelementanwendungen. Im Vordergrund steht dabei die Verwendung der transferierten Schichten als Absorber in *monokristallinen Si-Dünnschichtsolarzellen* auf Glas. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Technologie kombiniert die hohe Qualität von einkristallinem Silicium mit der Material sparenden Dünnschichttechnik, um hohe Konversionswirkungsgrade bei geringem Materialverbrauch zu ermöglichen.

Der zugrunde liegende *Kreisprozess* stellt auf einem einkristallinen Si-Wafer einen epitaktischen, monokristallinen Si-Film her, der nach der Prozessierung der Bauelemente auf ein Fremdsubstrat übertragen wird, wodurch der Si-Wafer für weitere Prozesszyklen zur Verfügung steht.

Elektrochemisch hergestelltes *poröses Si* bildet nach einer Kristallisation bei Temperaturen um  $T = 1000$  °C einen Si-Film mit eingeschlossenen Hohlräumen. Wegen der Anwesenheit von Hohlräumen in dem ansonsten einkristallinen Material, ähnlich dem Aussehen eines Schweizer Käses, nennen wir dieses Material „*quasi-monokristallines Silicium*“, kurz *QMS*.

Die Morphologie des QMS lässt sich durch die Herstellungsparameter in einem weiten Bereich einstellen. Eine Bor-Dotierung im Bereich  $N_A = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> führt zu einer hohen Porosität und nach der Kristallisation zu schlauchförmigen Hohlräumen einer typischen Größe von  $d = 1 \dots 2$  µm. Bei einer Bor-Dotierung im Bereich  $N_A = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> liegt die Porosität, bei einer Ätzstromdichte von  $J_{\text{ätz}} = 12$  mA cm<sup>-2</sup>, bei ca.  $P = 20\%$  und bildet nach der Kristallisation Hohlräume mit einer Größe von  $d = 50 \dots 100$  nm. Stellt man sehr dünne ( $d < 1$  µm), poröse Si-Filme her, so ist deren Struktur nach der Kristallisation durch Ausdiffusion von Hohlräumen weitgehend kompakt.

Die Hohlräume in den QMS-Schichten sind in Abhängigkeit ihrer Größe facettiert. Die inneren Oberflächen von kleinen Hohlräumen bestehen aus (111)- und etwas verrundeten (100)-Facetten und bilden die Form eines Tetraikaidekahedrons, eines Körpers mit 14 Flächen. Bei größeren Hohlräumen findet man mit der Transmissionselektronenmikroskopie neben (111)- und (100)- Facetten zusätzlich höherindizierte Facetten.

Die Porosität des porösen Siliciums lässt sich durch die Ätzstromdichte einstellen, wodurch die Herstellung einer *porösen Doppelschicht* mit einer oberflächennahen niederporösen und einer vergrabenen hochporösen Schicht möglich ist. Bei der Kristallisation

bildet sich durch morphologische Umordnung aus dieser Doppelschicht ein QMS-Film auf einer - mechanisch schwachen - sogenannten *Trennschicht*.

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bei  $T = 1100$  °C erzeugt unter optimierten Bedingungen auf dem QMS-Film eine Epitaxieschicht mit einer Defektdichte von weniger als  $n_{Def} = 1000$  cm<sup>-2</sup>. Die geringe Defektdichte in den Epitaxieschichten ermöglicht nach der Herstellung und dem Transfer von Solarzellen einen Konversionswirkungsgrad von bis zu  $\eta = 15.3$  %. Dieser Wirkungsgrad ist der weltweit höchste, der mit Solarzellen auf der Basis von kristallinem Dünnschichtsilicium auf Glas bisher erreicht wurde. Diese Solarzellen haben eine Gesamtdicke von  $d = 24.5$  µm und sind in einer Superstrat-Konfiguration unter einem Glassubstrat angeordnet.

Eine neuartige Modultechnologie ermöglicht eine einfache, integrierte Serienverschaltung durch selbstjustierende, schräggerichtete Deposition. Mit dieser Modultechnologie lassen sich Dünnschichtsilicium-Transfersolarzellen zu Solarmodulen verschalten. Die ersten nach dieser Methode hergestellten Zwei-Zellen-Mini-Module zeigen einen Füllfaktor von  $FF = 75.3\%$  und eine Leerlaufspannung von  $V_0 = 1169$  mV. Diese Verschaltungstechnik ist nicht nur vielversprechend für transferierte Solarzellen, sondern eignet sich auch zur integrierten Serienverschaltung von Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

Diese Arbeit vertieft das Verständnis der Vorgänge bei der Kristallisation von porösem Silicium und bietet erstmals eine grundlegende Evaluierung des Potentials von transferierbaren, einkristallinen Silicium-Dünnschichten. Eine umfassende Untersuchung der strukturellen und technologischen Möglichkeiten hat zur Herstellung von Dünnschicht-solarzellen geführt, deren Wirkungsgrad mit ca. 20 mal dickeren Solarzellen aus heutigen Produktionslinien vergleichbar ist.

## Summary

This work focuses on the technology for the transfer of thin, epitaxial monocrystalline Si films for device applications. The driving force for this development is the supply of high-quality absorbers for efficient thin-film solar cells on glass at low cost. The process combines the advantages of the material saving thin-film technology with the high efficiency potential of monocrystalline Si solar cells. The technology bases on a cycle process that grows a transferable monocrystalline thin-film by epitaxy on a monocrystalline Si host wafer. In the grown thin film, devices such as solar cells are produced and subsequently transferred to a foreign substrate such as glass. Therefore the wafer can, in principle, be reused for further process cycles.

Electrochemically etched *porous Si* forms during a high temperature annealing a monocrystalline film with voids that remain in the material. In cross section, this Si material looks like a “Swiss cheese” and we called it “*quasi-monocrystalline silicon*” or *QMS*. The morphology of the QMS is controlled by the etching-process conditions and by the choice of the doping of the starting wafer. A boron doping in the range of  $N_A \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  leads to a high porosity and after the crystallisation process to tube-type voids with a typical size of  $d \approx 1 \dots 2 \text{ }\mu\text{m}$ . At a doping level of  $N_A \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  the porosity is in the range of  $P \approx 20 \%$  at an etching current density of  $J_{\text{Ätz}} = 12 \text{ mA cm}^{-2}$ , the crystallisation process forms voids with a size of  $d \approx 50 \dots 100 \text{ nm}$ . The voids have, dependent on their size (111)- and rounded (100)-facets as revealed by high resolution transmission electron microscopy. In the case of larger voids, one finds beside (111)- and (100)-facets also higher indexed ones.

The system of a buried layer with a high porosity underneath a layer with a low porosity transforms after high temperature annealing into a quasi-monocrystalline film on a mechanically weak so called “separation layer”. The quasi-monocrystalline top layer serves as a seed for the subsequent growth of a monocrystalline epitaxial film by high-temperature chemical vapor deposition. The epitaxial film has a density of extended defects  $n_{\text{def}}$  of less than  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ . This low defect density results in a solar cell efficiency up to  $\eta = 15.3\%$  of solar cells produced with these epitaxial films, that is the highest efficiency obtained by solar cells based on a crystalline Si thin-film on glass. These cells have an absorber thickness of  $21.5 \text{ }\mu\text{m}$ , a  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$  thick epitaxial back surface field and a  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$  thick QMS film, and are illuminated through a glass superstrate.

A new module technology enables a simple series interconnection via self aligning oblique deposition of a conducting material. First mini-modules consisting of two interconnected Si-transfer solar cells manufactured with the new process have a fill factor of up to  $FF = 75.3 \%$  and an open circuit voltage of up to  $V_0 = 1169 \text{ mV}$ . This novel technology is not only suitable for transfer solar cells but can also be used for a series interconnection of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> based solar cells.

This work deepens the understanding of the crystallisation of porous Si, and offers an evaluation of the potential of transferable, monocrystalline silicon thin films. A comprehensive study of the structural and technological possibilities results in a process for the manufacturing of thin film Si solar cells with a conversion efficiency comparable with 20 times thicker solar cells of today's production lines.

# Kapitel 1

## Einführung

Der Fortschritt in der Photovoltaik wurde lange Zeit am Wirkungsgrad der Solarzellen gemessen, der für eine monokristalline Si-Solarzelle im Labor auf Spitzenwerte von  $\eta = 24.7\%$  [1] gebracht werden konnte. Solarzellen mit Wirkungsgraden über 20% tragen aber durch den immensen technologischen Aufwand, der für die Realisierung dieser Wirkungsgrade notwendig ist, wenig zu einer wirtschaftlichen Stromerzeugung durch die Photovoltaik bei. Wichtiger als eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades scheint daher heute die Entwicklung einer kostengünstigen Herstellungsweise von Modulen mit Wirkungsgraden im Bereich von 15% zu sein.

Um die Kosten der *Photovoltaik* zu senken, wird seit vielen Jahren intensiv an der Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen gearbeitet [2], die durch einen geringen Materialverbrauch deutliche Kostenvorteile versprechen. Gegenüber den auf  $\text{CuInGaSe}_2$  [3],  $\text{CdTe}$  [4] und amorphem Si [5] basierenden Technologien, die bereits zur Produktion von Solarzellen genutzt werden, steht die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silicium noch am Anfang. Seit einigen Jahren beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen intensiv mit der Entwicklung von mikrokristallinen Si-Schichten auf Glas. Diese Technologie beruht auf der Anwendung niedriger Depositionstemperaturen, die mit der Verwendung von kostengünstigem Glas als Substratmaterial kompatibel ist. Die Herstellung von Schichten bei niedrigen Temperaturen zeigt aber das prinzipielle Problem einer hohen Dichte von Korngrenzen in den Schichten, die die elektronischen Eigenschaften verschlechtern. Solarzellen, die mit dieser Technologie hergestellt wurden, konnten bisher einen maximalen Wirkungsgrad von  $\eta = 10.1\%$  erreichen [6].

Eine Verbesserung der Schichtqualität erreicht man durch die Anwendung von hohen Temperaturen während des Depositionsprozesses. In diesem Fall kommen Substrate wie z.B. Keramiken oder Quarzglas zum Einsatz. Die hohen Herstellungskosten dieser Substrate lassen deren Einsatz für die Photovoltaik jedoch nicht als sinnvoll erscheinen.

Neben dem Einsatz von dünnen Halbleiterschichten in der Photovoltaik besteht auch ein großes Interesse in der *Mikroelektronik*, konventionelle Si-Wafer durch hochwertige, monokristalline, dünne Si-Filme für die Herstellung von schnellen und strahlungsresistenten

Chips einzusetzen [7]. Dafür wurden verschiedene Technologien vorgeschlagen, die mittlerweile auch kommerziell verfügbar sind. Im einzelnen sind dies SMART CUT [8], SIMOX [9], BESOI [10], ELTRAN [11] und FIPOS [12], die später im Detail vorgestellt werden. Diese sogenannten SOI- (Silicon on Insulator) Wafer haben typischerweise eine Si-Schichtdicke von 50 ... 400 nm auf einem isolierenden Film wie SiO<sub>2</sub>. Der ELTRAN-Prozess [11] als ein Beispiel für eine solche SOI-Technologie verwendet dazu Epitaxie auf porösem Si [13]. Die Epitaxieschicht wird nachfolgend gegen einen zweiten oxidierten Wafer gebondet, anschließend werden beide Wafer an der porösen Siliciumschicht getrennt. Die Firma Sony stellte 1998 einen Prozess vor, der die Herstellung von transferierbaren Si-Epitaxie-Schichten ermöglicht [14]. Der Prozess beruht auf der Herstellung einer kristallisierten porösen Si-Schicht auf der eine Epitaxieschicht abgeschieden und diese nachfolgend auf ein Fremdsubstrat übertragen wird. Mit diesem Prozess konnten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 12.5% hergestellt werden.

Die in dieser Dissertation untersuchte Technologie verwendet ebenfalls poröses Si zum Transfer von Si-Filmen. Das poröse Si wird vor der Epitaxie kristallisiert, wobei eine einkristalline Si-Schicht auf einer Trennschicht entsteht [15]. Nach der Epitaxie bleibt der epitaxiale Film während des Bauelementprozesses auf dem Wafer und wird nach Fertigstellung der Bauelemente auf ein Fremdsubstrat übertragen.

Durch den Transfer von Siliciumfilmen kann man für die Abscheidung der Siliciumschicht Hochtemperaturprozesse anwenden, die eine hohe Schichtqualität ermöglichen, ohne jedoch teure Hochtemperatursubstrate [16] verwenden zu müssen. Diese Technologie ermöglicht zusätzlich zu dem gewonnenen Freiheitsgrad in der Substratauswahl, gegenüber dem Abscheiden polykristalliner Filme auf Glas weitere entscheidende Vorteile: (i) Die elektronische Qualität der Transfersiliciumschichten ist durch die Einkristallinität polykristallinem Silicium deutlich überlegen. (ii) Hochtemperaturprozesse, wie sie für Diffusionen und Oxidationen erforderlich sind, bergen nicht die Gefahr einer Kontamination der Si-Schicht durch ein Fremdsubstrat [16]. (iii) Flexible Folien aus Kunststoff [14] oder Metall kommen als Fremdsubstrat in Frage, wodurch flexible, effiziente Solarzellen, Bauelemente und elektronische Schaltungen herstellbar erscheinen.

Die Entwicklung der Transfersiliciumtechnologie konnte im Rahmen dieser Arbeit so weit vorangetrieben werden, dass nun am *ipe* nach diesem Verfahren Solarzellen mit 15.3 %, dem weltweit höchsten Wirkungsgrad für Solarzellen, auf der Basis von Dünnschicht-Si auf Glas erreicht werden [17, 18].

Die Technologie zur Herstellung von Bauelementen auf der Basis von Transfersilicium gliedert sich in drei Teile:

(i) *Die Herstellung einer porösen Siliciumschicht.* Das poröse Si hat im Wesentlichen zwei Anforderungen zu erfüllen: Es muss eine hochwertige Saatschicht für eine nachfolgende Epitaxie bereitstellen, und es muss zum anderen eine Trennschicht bilden, die den Transfer der Schichten am Ende des Prozesses ermöglicht [19]. Die Trennschicht muss zwei gegensätzliche Forderungen erfüllen: Sie muss eine so große mechanische Festigkeit haben, dass die Epitaxiemembran während der Bauelementeprozessierung auf dem Wafer fixiert bleibt, muss aber am Ende des Prozesses den Transfer der Membran auf ein Fremdsubstrat mit einer hohen Ausbeute ermöglichen. Diese Anforderungen erfüllt eine mehrlagige, poröse Si-Schicht, deren Optimierung einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet.

(ii) *Die Epitaxie,* deren Qualität, wie unter (i) bereits erwähnt, von der Güte der Saatschicht beeinflusst wird, hängt entscheidend von der Temperatur, der Atmosphäre und der Depositionsrate beim Wachstumsstart ab.

(iii) *Der Bauelement-Herstellungsprozess,* der im Rahmen dieser Arbeit für die Erfordernisse der transferierbaren Schichten entwickelt wurde. Grundsätzlich können Standardprozesse, wie von der Wafertechnologie her bekannt, für die Bauelementherstellung angewandt werden. Jedoch erweisen sich manche Prozessschritte als kritisch und erfordern gegenüber Standardprozessen Änderungen.

Abbildung 1.1 skizziert einen Kreisprozess zur Herstellung von Bauelementen aus Transfersilicium. Abbildung 1.1 a zeigt eine dünne, transferierbare Si-Schicht. In Abbildung 1.1 b entstehen durch Diffusions-, Oxidations- und Metallisierungsprozesse Bauelemente in der dünnen Si-Schicht. Abbildung 1.1 c zeigt das Aufbringen eines Fremdsubstrates, und Abbildung 1.1 d schließlich das Abheben der Si-Schicht vom Wafer.

In dieser Dissertation wird die Technologie zum Transfer einkristalliner Si-Schichten detailliert vorgestellt, die einzelnen Prozessschritte werden diskutiert und die Ergebnisse interpretiert. Im zweiten Kapitel werden die Technologien zur Herstellung von Dünnschichtsilicium überblickartig vorgestellt und im Lichte der typischen Anwendungsfelder sowie der Vor- und Nachteile der jeweiligen Technologien verglichen. Im dritten Kapitel wird die Herstellung der porösen Schicht und deren Kristallisation vorgestellt. Kapitel 4 zeigt die morphologischen, elektronischen und optischen Eigenschaften von kristallisiertem, porösem Silicium – quasi-monokristallinem Silicium, kurz QMS. In Kapitel 5 sind die Möglichkeiten und die Ergebnisse epitaktischer Deposition auf quasi-monokristallinen Si-Filmen gezeigt. Der Prozess zur Herstellung von sogenannten Transfer-

Dünnschichtsolarzellen ist in Kapitel 6 gezeigt. Kapitel 7 zeigt neuartige Konzepte zur integrierten Serienverschaltung von Dünnschichtsolarzellen. Das zum Patent angemeldete Verfahren ist nicht nur für kristalline Dünnschicht-Transfersolarzellen, sondern eventuell auch für andere Dünnschichtsolarzellen wie z.B.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ein adäquates Verfahren.

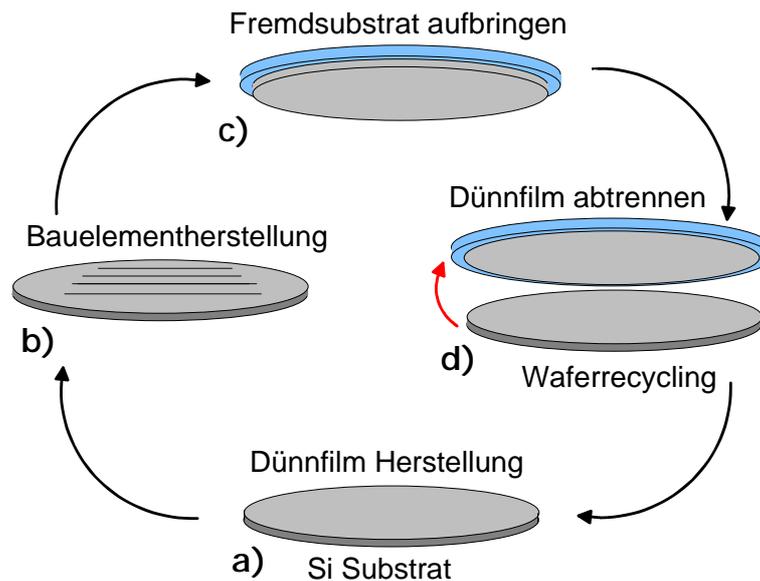


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Kreisprozesses für die Herstellung von Dünnschichtbauelementen mit Hilfe der Transfertechnologie. a) Herstellung einer abtrennbaren Dünnschicht auf einem Si-Wafer. b) Prozessierung von Bauelementen in dieser Schicht. c) Aufkleben der dünnen Schicht auf ein Fremdsubstrat. d) Abheben der dünnen, die Bauelemente enthaltenden Si-Schicht und Wiederverwendung des Wafers.

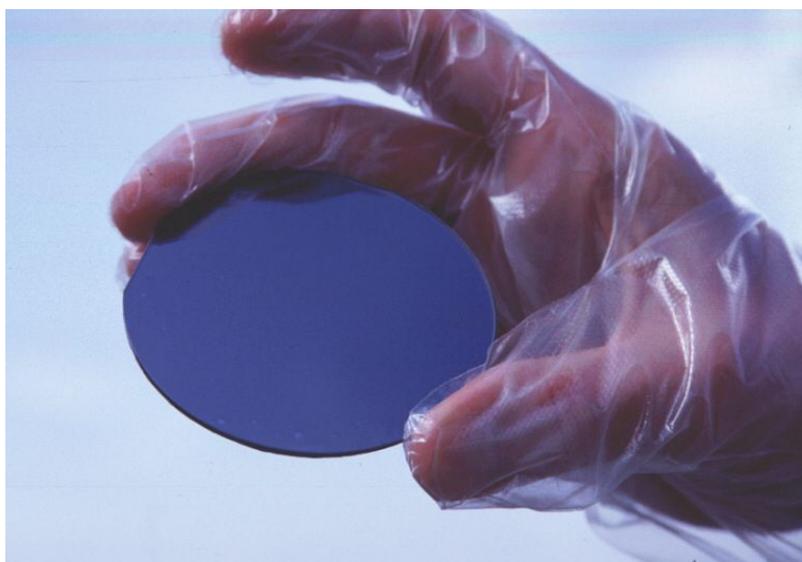


Abbildung 1.2: Epitaxiefilm mit einer Dicke von  $12\ \mu\text{m}$ , hergestellt auf kristallisiertem, porösem Silicium, transferiert auf ein Glassubstrat.

# Kapitel 2

## Techniken zur Herstellung von dünnen kristallinen Si-Filmen

In den letzten zwanzig Jahren ist eine Fülle von Techniken zur Herstellung von dünnen kristallinen Siliciumfilmen vorgeschlagen worden. Man kann diese Techniken grundsätzlich in zwei Gruppen klassifizieren: (i) Die Deposition von Si auf Substraten, die durch ihre Beschaffenheit keine hohen Temperaturen zulassen und deshalb niedrige Prozesstemperaturen *aller* Prozesse erzwingen; und (ii) die Deposition von Si auf Wafern oder hochtemperaturbeständigen Substraten.

Für Solarzellen, bei denen es sich um Minoritätsladungsträger-Bauelemente handelt, ist die Korngröße, also die Größe der einzelnen Si-Kristallite, für die zu erwartende Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der Si-Schicht ein wichtiges Kriterium [20]. Wenn die abgeschiedenen dünnen Siliciumschichten für Solarzellen eingesetzt werden sollen, sollten die Körner möglichst groß sein [21]. Für Majoritätsträgerbauelemente wie z.B. Dünnschichttransistoren [22] ist dagegen die Ladungsträgerbeweglichkeit entscheidend. In allen Fällen jedoch sind monokristalline Filme gegenüber polykristallinen Si-Schichten in Bezug auf ihre Minoritäts- wie auch Majoritätsladungsträger-Eigenschaften überlegen.

In diesem Kapitel möchte ich die verschiedenen Techniken zur Herstellung von dünnen ( $d < 25 \mu\text{m}$ ) kristallinen Si-Filmen vorstellen und bezüglich ihrer Vor- und Nachteile in verschiedenen Einsatzbereichen vergleichen.

### 2.1 Si auf Niedertemperatursubstraten

#### 2.1.1 Laserkristallisation von amorphem Si

Die Laserkristallisation bietet die Möglichkeit, auf einem mit amorphem Si beschichteten Substrat, das durch seine Beschaffenheit keine Temperaturen oberhalb  $650^\circ\text{C}$  zulässt (im folgenden als Niedertemperatursubstrat bezeichnet), eine kristalline Siliciumschicht zu erzeugen. Mit einem Laserstrahl wird dabei eine amorphe Siliciumschicht kurzzeitig

aufgeschmolzen, die nach der Wiedererstarrung dann polykristallin vorliegt. Die Korngröße und -form hängt dabei entscheidend von der gewählten Verfahrensweise ab.

Mit leistungsstarken Lasern, wie z.B. Excimer-Lasern (excited dimer) kann eine große Substratfläche (bis zu 8“ diagonal) mit einem einzigen Laserpuls im sogenannten „Single Shot Verfahren“ aufgeschmolzen werden [23]. Dabei entstehen Kristallite mit einer Größe von 50 .. 500 nm [24]. Bei mehrfachem, flächenhaftem Wiederaufschmelzen lassen sich die Kristallite noch etwas vergrößern [25]. Über Korngrößen von mehr als 10 µm wurde bei dieser Technik jedoch nicht berichtet.

Das sogenannte SLS-Verfahren (Sequential Lateral Solidification) ermöglicht die Herstellung von sehr langen, schmalen Si-Körnern. Für dieses Verfahren sind besonders Laser geeignet, die eine hohe Pulsrate zulassen, wie dies beispielsweise bei Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasern der Fall ist. Bei einer max. Pulsrate von z. Zt. 100 kHz können durch mehrfaches Aufschmelzen und Erstarren eines Bereichs mit einem lateralen Versatz  $Dd$  zwischen jeweils zwei Pulsen, Si-Körner von Puls zu Puls um  $Dd$  verlängert werden [26, 27]. Ein sich am Rand des aufgeschmolzenen Si befindender Si-Kristallit dient dabei als Saat für laterales Wachstum. Die Kristallisation geht nach dem lateralen Wachstum ab einer bestimmten Temperatur der Schmelze in eine Phase über, in der spontane Keimbildung einsetzt und das gerichtete laterale Wachstum aufhört. Der Versatz  $Dd$  muss daher kleiner sein als die Weite des lateralen Wachstums pro Laserpuls. Mit dieser Methode erreicht man derzeit Kornlängen von ca. 100 µm bei einer Kornbreite von 1-3 µm. Durch die Form der Körner und durch die Orientierung der Korngrenzen ist bei diesem Material eine hohe Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger beobachtet worden. In diesem Material gefertigte Dünnschichttransistoren haben mittlere Beweglichkeiten bis zu 470 cm<sup>2</sup> / Vs mit einer sehr geringen Standardabweichung von nur 5% [28]. Wegen der geringen Breite der Kristallite eignen sich diese Schichten nach heutigem Kenntnisstand nicht für Solarzellen.

### 2.1.2 Festphasenkristallisation von amorphem Si

Die Festphasenkristallisation nutzt das Kornwachstum von Si bei Temperaturen um 600°C aus, um aus amorphem Si polykristallines Si mit einer Korngröße von 1 .. 10 µm zu erzeugen [29]. Dabei werden die Si-Filme im Vakuum oder im Schutzgas mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C kristallisiert. Der Kristallisationsvorgang gliedert sich in eine sogenannte Keimbildungs- und eine Wachstumsphase. Die Inkubationszeit, in der sich stabile Keime bilden, hängt von der Dotierung und der Nanostruktur des amorphen Si ab. In der Wachstumsphase vergrößern sich diese Keime zu Körnern, bis das gesamte Material

kristallisiert ist. Die dann vorliegende Korngrößenverteilung folgt einer logarithmischen Normalverteilung [30, 31]. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Ref. [31].

Neuerdings wird die Möglichkeit untersucht, die Kristallisation durch die Anwesenheit einer Metallschicht zu induzieren. Hierbei kann auf ein Glassubstrat eine Schicht aus z.B. Aluminium und darauf eine Schicht aus amorphem Silicium abgeschieden werden [32]. Bei einer Temperaturbehandlung um 500 °C kommt es zu einer Umkristallisierung der beiden Schichten, so dass auf dem Glassubstrat eine polykristalline Si-Schicht vorliegt, die von einer Al-Si-Schicht bedeckt ist. Die Reihenfolge der Schichten hat sich somit durch den Kristallisationsvorgang vertauscht. Bei der Temperaturbehandlung kommt es zu einer Interdiffusion zwischen dem Metall und der amorphen Si-Schicht. Es bilden sich dann in dem Aluminiumfilm Si-Keime aus, die sich mit der Zeit vergrößern, bis sie mit der Glasoberfläche in Berührung kommen und sich dann lateral zu Kristalliten von einigen µm vergrößern. Die Korngröße der Si-Kristallite in der Schicht beträgt 1 .. 10 µm.

## 2.2 Si auf Hochtemperaturesubstraten

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Möglichkeiten der Siliciumdünnschichtherstellung auf Substraten, die hohe Temperaturen (bis 1400 °C) zulassen. Es gibt dabei zwei sich grundlegend unterscheidende Zielrichtungen: (i) Verfahren wie „SIMOX“, „Smart Cut“, „ELTRAN“ und „BESOI“, die primär für Anwendungen in der Mikroelektronik entwickelt werden. Mit Hilfe dieser Technologien lassen sich sogenannte SOI- (Silicon on Insulator) Wafer herstellen, die in der Regel ein Vielfaches von herkömmlichen Siliciumwafern kosten. (ii) Verfahren wie der „Ψ-Prozess“ oder die „Epi-Lift“ Technik sind zur Herstellung kostengünstiger Siliciumdünnschichten entwickelt worden, die in der Photovoltaik eingesetzt werden können. Neben diesen beiden Technologien hat die Firma Mitsubishi für die Anwendung in der Photovoltaik den sogenannten „VEST“-Prozess vorgestellt. Mit dem „VEST“-Prozess kann man polykristalline Filme herstellen, die gute Eigenschaften aufweisen [33]. Die Schichtdicke dieser polykristallinen Filme verlässt allerdings mit ca. 77 µm den Rahmen der hier vorgestellten Verfahren zur Herstellung von Dünnschichtsilicium und ist daher nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

### 2.2.1 SIMOX-Technologie

Der SIMOX-Prozess (**S**eparation by **IM**plantation of **OX**ygen) [34] ist nach der bis in die frühen 60er Jahre zurückgehenden SOS-Technologie (**S**ilicon **On** **S**apphire) [35] der erste

Prozess, mit dem SOI-Wafer (**S**ilicon **O**n **I**nsulator) hergestellt wurden. Eine hohe Dosis an implantiertem Sauerstoff, der je nach Ionenenergie eine bestimmte Implantationstiefe hat, dient der Erzeugung einer vergrabenen Oxidschicht. Dieser implantierte Sauerstoff bildet bei einer Konzentration von ca.  $10^{18} / \text{cm}^2$  nach einer Temperung bei Temperaturen um  $1300^\circ\text{C}$  eine vergrabene Oxidschicht (BOX, engl.: **B**uried **O**Xide) unter einer dünnen einkristallinen Si-Schicht. Die Dicke der einkristallinen Schicht kann durch die Ionenenergie und damit durch die Eindringtiefe der Ionen definiert werden. Durch den Ionenbeschuss wird jedoch das Si-Gitter gestört, es entstehen interstitielle Si-Atome und Leerstellen, die zu Versetzungen agglomerieren können. Diese durch die Ionen erzeugten Defekte in der dünnen, einkristallinen Si-Schicht heilen zum großen Teil bei der Temperung wieder aus [36], es bleiben jedoch trotz enormen Fortschritts dieser Technologie in den letzten 15 Jahren Versetzungen in dem einkristallinen Film zurück. Sogenannte „High Dose“-SIMOX-Wafer mit  $1.8 \times 10^{18} / \text{cm}^2$  haben eine Versetzungsdichte zwischen  $10^3$  und  $10^4 / \text{cm}^2$ , „Low Dose SIMOX“ mit  $7 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  erreichen eine Versetzungsdichte von  $700 / \text{cm}^2$  [37]. Die Grenzfläche zwischen Oxid und Si-Film hat durch die ITOX-Technologie (**I**nternal **T**hermal **O**Xide) annähernd die Zustandsdichte eines guten, thermisch gewachsenen Oxids erreicht [38]. Mit SIMOX-Wafern können heute höchstintegrierte Schaltkreise hergestellt werden, die eine große Resistenz gegen hochenergetische Strahlung aufweisen und besonders schnell und verlustleistungsarm sind [7]. Die Implantation solch hoher Dosen an Sauerstoff verursacht erhebliche Kosten, es ist deshalb noch offen, ob sich aus wirtschaftlicher Sicht die SIMOX-Wafer-Technologie gegenüber den im Folgenden vorgestellten Prozessen behaupten kann.

### 2.2.2 „Smart Cut“-Prozess

Eine Implantation von Wasserstoff mit einer Dosis um  $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  erzeugt im Si-Wafer wasserstoffgefüllte Hohlräume (engl.: platelets) unterhalb einem einkristallinen Si-Film [39]. Diese mit Wasserstoff implantierte Oberfläche wird gegen einen zweiten Wafer gebondet. Bei einem Temperungsschritt vergrößern sich diese Wasserstoff Hohlräume im Sinne einer Ostwald-Reifung [40]. Es wachsen große Hohlräume auf Kosten der kleinen, und sprengen bei ca.  $550^\circ\text{C}$  die einkristalline Schicht von dem Wafer ab. Danach befindet sich die einkristalline Schicht auf dem zweiten Wafer. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Si-Schichten auf ein festes, sehr glattes, ansonsten aber beliebiges Substrat zu transferieren. Es können sowohl Heterostrukturen wie z.B. SiC auf Si oder III/V Verbindungshalbleiter auf Si, als auch SOI-Wafer hergestellt werden [41, 42]. Im letzteren Fall wird die implantierte Oberfläche gegen einen oxidierten Wafer gebondet. Die notwendige Implantationsdosis liegt

ein bis zwei Größenordnungen unterhalb der des SIMOX-Prozesses. Die Defektdichte in sogenannten „Unibond“-Wafers von der Firma SOITEC, die nach dem SMART-CUT-Verfahren kommerziell hergestellt werden, liegt derzeit unterhalb  $10^2 / \text{cm}^2$  [43].

### 2.2.3 Smart-Cut strukturierter Schichten

In dieser Modifikation des Smart-Cut-Prozesses wird nur ein Teil der Oberfläche mit Wasserstoff implantiert [44]. Die Autoren von Ref. [44] schlugen vor, Linien oder Quadrate von 10 bis 17  $\mu\text{m}$  Breite im Abstand von 10 bis 3  $\mu\text{m}$  zu implantieren. Das Ziel ist es, Bauelemente vor der Implantation im Wafer zu prozessieren, und nach dem Bauelementherstellungsprozess Wasserstoff zu implantieren, wobei sich die Bauelemente in den Zwischenräumen der Implantationsgebiete befinden. Diese Technologie könnte es ermöglichen - so die Hoffnung der Autoren - mehrere Lagen von Bauelementen nacheinander auf ein Fremdsubstrat zu transferieren und so durch Stapelung eine dreidimensionale (3D) Integration zu erreichen. Außerdem haben die Autoren berichtet, dass die transferierten Schichten eine Textur aufweisen, deren Form von der verwendeten Implantationsmaske abhängt [44].

Wenn es gelänge, solche texturierten Si-Filme mit einer für die Lichtabsorption ausreichenden Dicke zu transferieren, könnte man sich dieses Material auch als monokristallinen Solarzellenabsorber vorstellen. In diesem Zusammenhang müssten folgenden Fragestellungen geklärt werden: (i) Ist der durch die Textur hervorgerufene Lichteinfall bei der maximal erreichbaren Dicke der Schichten ausreichend, um genügend Licht in dieser Schicht zu absorbieren? (ii) Kann durch die nur teilweise Implantation der Oberfläche die Prozesszeit und können damit die Kosten dieses Prozesses soweit minimiert werden, dass damit kostengünstige Filme herstellbar sind? Dieser Prozess wäre zweifellos elegant, denn ein Zerteilen eines einkristallinen Si-Wafers in viele dünne Si-Filme würde die Materialkosten erheblich senken. Durch die nur teilweise Implantation in die Oberfläche könnte das Material unter Umständen defektarm sein und eine hohe elektronische Qualität aufweisen.

### 2.2.4 Psi ( $\psi$ ) - Prozess

Bei diesem von Brendel vorgeschlagenen Prozess [45], dient eine poröse Si-Schicht auf einem pyramidal texturierten, (100)-orientierten Si-Wafer als Saatschicht für die Niedertemperaturepitaxie [46] einer Absorberschicht, z.B. abgeschieden mit Hilfe der IAD [47]. Nach der konformen Epitaxie können waffelförmige Filme von dem Substrat abgehoben

werden. Der Si-Wafer soll nach Entfernen und Erneuern der porösen Schicht wiederverwendet werden. Selbst bei einer Si-Filmdicke von nur  $4\ \mu\text{m}$  lassen sich rein rechnerisch durch den hervorragenden Lichteinfang in diesen strukturierten Schichten [48] - bei optimistischen Annahmen - Solarzellenwirkungsgrade von über 17% erreichen. An ersten Solarzellen mit dieser Technologie wurden Wirkungsgrade bis zu 4.4% gemessen. Eine Defektdichte von  $10^6 / \text{cm}^2$  in diesen Schichten limitiert jedoch den Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung dieser Solarzellen. Eine hohe Defektdichte in Epitaxieschichten, die bei niedrigen Temperaturen auf porösem Si hergestellt wurden, ist von vielen Autoren mit verschiedenen Epitaxiemethoden und Probenvorbehandlungen festgestellt worden [49, 50, 51]. In Ref. [51] ist zudem eine starke Abhängigkeit der Defektdichte von der Depositionstemperatur nachgewiesen worden. Bei dem ursprünglich vorgestellten  $\Psi$ -Prozess findet die Epitaxie auf (111)-orientierten porösen Si-Oberflächen des texturierten Si-Wafers statt. Epitaxie mittels IAD auf (111)-orientierten Oberflächen führt jedoch im Vergleich zum Wachstum auf (100)-orientierten Substraten zu einer wesentlich höheren Defektdichte [52]. Wahrscheinlich aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde der Prozess modifiziert. Die gerichtete Deposition mit der IAD wurde durch die isotrope chemische Gasphasenabscheidung ersetzt, wodurch die Herstellung von konformen waffelförmigen Filmen nicht möglich ist. Mit einem Prozess, der bei der Schichtherstellung an das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren angelehnt ist, sind mit einem einfachen Prozess Solarzellen hergestellt worden, die einen Wirkungsgrad von  $\eta = 12.2\ \%$  aufweisen [53].

### 2.2.5 Epi-Lift-Technik

Dieser Ansatz verwendet die Methode der Flüssigphasenepitaxie (LPE) auf einer mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht teilmaskierten, (100)-orientierten Si-Oberfläche. Bei geeigneter Wahl der Geometrie der  $\text{SiO}_2$ -Maskierung bildet sich eine facettierte, einkristalline, netzartige Siliciumstruktur mit guten Lichteinlageigenschaften [54]. Das Si-Netz kann vom Wafer durch Ätzen abgehoben werden, der Wafer kann möglicherweise für weitere Prozesszyklen wiederverwendet werden. Für diese Technologie ist für jeden Prozess die Herstellung einer Maskierungsschicht und eine Photolithographie notwendig. Ob daher zusammen mit der ebenfalls notwendigen und schwierig zu kontrollierenden Flüssigphasenepitaxie auf großen Flächen kostengünstige Substrate herstellbar sind, erscheint zweifelhaft. Von funktionstüchtigen Bauelementen, die mit dieser Technologie realisiert wurden, ist bisher nicht berichtet worden.

### 2.2.6 BESOI (Bond and Etch-Back Silicon on Insulator)

Bei diesem Verfahren wird ein oxidiertes Wafer gegen einen zweiten gebondet und der erste von der Rückseite her soweit abgedünnt, dass ein dünner SOI - Film zurückbleibt. Da die Präzision von mechanischem Dünnen nicht ausreicht, bedient man sich selektiven Ätzens. Dazu wird ein Ätzstopp in Form einer Bor-Diffusion [55] oder Bor- bzw. Stickstoff- [56] Implantation eingebracht, oder durch Epitaxie eine  $p^+$  Schicht und eine p- Schicht auf einem niedrig dotierten Wafer aufgebracht. Eine Ätzlösung wie KOH hat eine hohe Selektivität zwischen hoch und niedrig Bor-dotierten Si-Filmen. Niedrig dotiertes Si wird dabei 5000 mal schneller geätzt als hochdotiertes; die Ätzlösung stoppt beim Erreichen einer hoch p-Typ-dotierten Schicht [57]. Nach dem mechanischen Entfernen eines großen Teils der Waferdicke kann eine selektive Ätze die Schicht bis zum Ätzstopp abdünnen. Der Prozess erfordert nicht nur eine sehr hohe Selektivität der verwendeten Ätzlösung, sondern auch eine sehr homogene Tiefe des Ätzstopps. Durch die Implantation mit nachfolgendem thermischen Ausheilen oder durch die Epitaxie ergibt sich jedoch nie ein absolut scharfer Übergang zwischen zwei sehr unterschiedlich hohen Dotierungen. Insbesondere bei Hochtemperaturbehandlungen bei  $T > 1000^\circ\text{C}$ , die zur Stabilisierung der gebondeten Verbindung erforderlich sind, weitet sich der Übergangsbereich durch Diffusion auf. Letztlich ist die Homogenität in der Schichtdicke von der Homogenität der Diffusion, Epitaxie, bzw. Implantation abhängig. Obwohl mit dieser SOI-Technik Schichten mit sehr guten kristallographischen Eigenschaften herstellbar sind, ist die Homogenität der Dicke der Schichten nach wie vor ein großes Problem [55].

### 2.2.7 ELTRAN-Prozess

Der ELTRAN-Prozess wurde 1994 von der Firma Canon vorgestellt [58]. Aufgrund der Ähnlichkeit mit dem in der vorliegenden Dissertation untersuchten Prozess möchte ich an dieser Stelle den ELTRAN-Prozess detailliert vorstellen. Bei diesem Prozess wird ein monokristalliner, hoch p-Typ-dotierter Si-Wafer in einer Flusssäure (HF)-Ethanol Lösung elektrochemisch geätzt. Die Parameter werden so gewählt, dass eine 10-20  $\mu\text{m}$  dicke poröse Si-Schicht entsteht. Die poröse Si-Schicht wird anschließend bei  $T = 400^\circ\text{C}$  1 h lang oxidiert, um die Porenwände mit einer dünnen Oxidschicht zu versehen. Dieses dünne Oxid soll eine morphologische Änderung des porösen Si bei der späteren Epitaxie verhindern. Durch kurzzeitiges Ätzen in verdünnter HF-Lösung wird das Oxid an der Oberfläche des Wafers entfernt, nicht aber in der Tiefe der Poren. Bei einer Wasserstoffbehandlung bei Temperaturen oberhalb von  $T = 1000^\circ\text{C}$  schließt sich, angetrieben von der Reduktion der freien Energie

gebrochener Bindungen an Oberflächen, durch Migration von Si-Atomen die poröse Oberfläche. Das darunterliegende, oxidierte poröse Si-Skelett wird bei diesem Schritt nicht verändert. Die anschließende chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Si aus einem Gemisch von  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2$  erzeugt eine Epitaxieschicht, deren Defektdichte stark von den Parametern der Wasserstoffbehandlung abhängt. Die Autoren berichten von einer Defektdichte von  $n_{Def} = 10^2 \dots 10^3 / \text{cm}^2$  bei einem  $\text{H}_2$  Temperschnitt bei  $T = 1150^\circ\text{C}$  für  $t = 7.5$  min [59]. Ein zweiter, oxidiertes, sogenannter „Handle-Wafer“ wird gegen die Epitaxieschicht gebondet und bei bis zu  $T = 1180^\circ\text{C}$  getempert, um die mechanische Festigkeit der gebondeten Grenzfläche zu erhöhen. Anschließend werden die beiden Wafer durch einen Hochdruckwasserstrahl an der porösen Si-Schicht getrennt [59]. Um von der Oberfläche der Epitaxieschicht die Reste des porösen Si zu entfernen, verwenden die Autoren  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Gemische, die eine Selektivität zwischen kristallinem und porösem Si von  $1 : 10^5$  haben. Eine Glättung der geätzten Oberfläche wird anschließend durch eine weitere  $\text{H}_2$ -Hochtemperaturbehandlung bei Temperaturen oberhalb  $T = 1000^\circ\text{C}$  erreicht. Mittels dieser Technologie hergestellte Wafer stehen mittlerweile in größeren Stückzahlen kommerziell zur Verfügung [60]. Zur Herstellung poröser Si-Schichten verwendet Canon eine Ätzzelle, die es ermöglicht, 25 Wafer gleichzeitig mit einer Größe bis zu 8“ zu ätzen. Durch den Einsatz der Wasserstrahltechnik, welche die gebondeten Substratpaare ohne Bruch trennen kann, konnten Wafer nach dem Abspalten einer Schicht für einen weiteren Zyklus wiederverwendet werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verfahren dienen alle der Herstellung von dünnen kristallinen Si-Filmen. Während die Laserkristallisation in der Herstellung von großflächigen TFT-Displays erfolgreich eingesetzt wird, ELTRAN- Unibond- und SIMOX-Wafer für Anwendungen in der Mikroelektronik konkurrieren, gibt es für die Herstellung von kostengünstigen Dünnschicht-Si-Schichten für die Anwendung in Solarzellen noch erheblichen Entwicklungsbedarf. Die in dieser Arbeit entwickelte Technologie basiert zu Teilen auf den in diesem Abschnitt diskutierten Technologien wie dem  $\Psi$ -Prozess, dem ELTRAN-Prozess und dem von der Firma Sony vorgeschlagenen Prozess [14].

# Kapitel 3

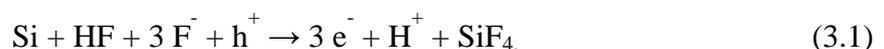
## Eigenschaften von porösem Si

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Technologie verwendet poröses Si zum Transfer von einkristallinen Si-Filmen. Da für diesen Prozess die Herstellung von porösem Si mit sehr spezifischen Eigenschaften notwendig ist, stellt das folgende Kapitel die Herstellung und die Eigenschaften von porösem Si vor.

### 3.1 Herstellung von porösem Si

Bei der Untersuchung des Elektropolierens von Si entdeckte Uhler [13] im Jahre 1956 das poröse Si. Er hatte festgestellt, dass sich beim Unterschreiten einer bestimmten Stromdichte beim elektrochemischen Polieren von Si in Flusssäure auf der Oberfläche ein bräunlicher Belag bildet: Das sogenannte poröse Si. Diese Entdeckung erlangte 1990 eine große Resonanz, als Canham [61] sichtbare Lumineszenz von porösem Si nachwies. Es entstand dadurch die Hoffnung, auf der Basis von Si optoelektronische Bauelemente auf einem Chip zusammen mit Logikkomponenten herstellen zu können. Tatsächlich konnten Elektrolumineszenz-Bauelemente aus porösem Si soweit verbessert werden, dass die Schwellspannung, ab der Lumineszenz einsetzt, von einigen 10V auf nur noch 2 V gesenkt wurde und die Quanteneffizienz von  $10^{-4}$  % der ersten Bauelemente auf derzeit 0.2% erhöht werden konnte [62]. Die Langzeitstabilität der Bauelemente ist bisher jedoch noch nicht befriedigend.

Poröses Si entsteht durch anodische Oxidation von Si in HF-haltigen Lösungen. Die zugrunde liegende chemische Reaktionsgleichung lautet



wobei  $\text{h}^+$  ein Loch aus dem Halbleiter bezeichnet. Die Einzelschritte dieses Auflösungsprozesses werden in Ref. [63] und [64] beschrieben. Wie Gleichung (3.1) beschreibt, ist für den Auflösungsprozess ein Loch ( $\text{h}^+$ ) aus dem Halbleiter notwendig. Diese Löcher sind auch entscheidend für die Entstehung der porösen Struktur. Eine schematische Darstellung des Porenätzvorganges im Vergleich zur Elektropolitur wird in Abbildung 3.1 gezeigt.



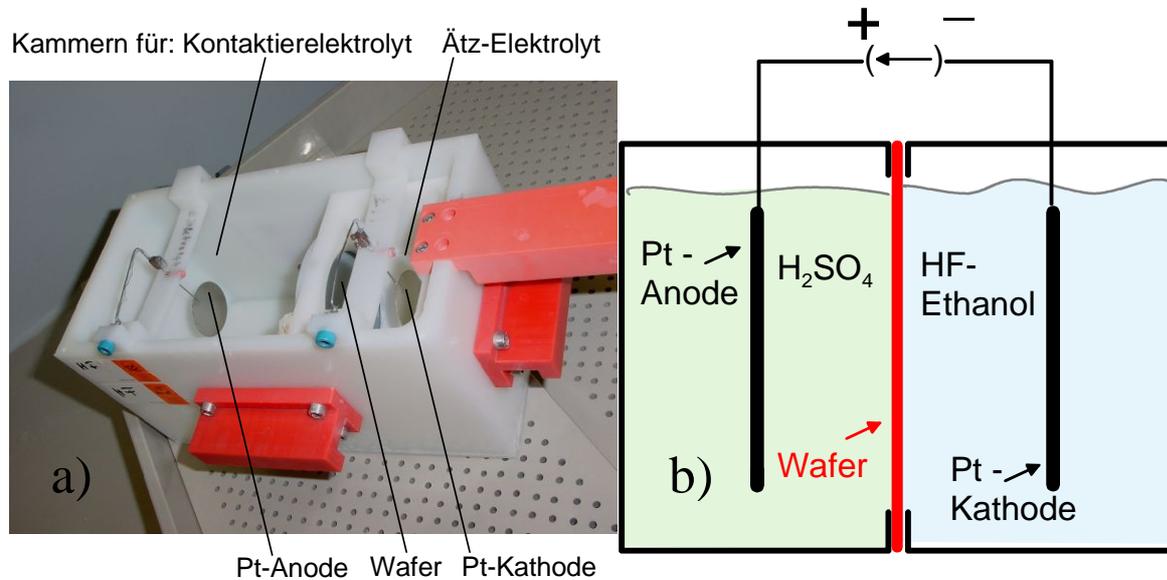


Abbildung 3.2a Foto einer Ätzzelle, b) schematische Abbildung einer Ätzzelle die zur Herstellung von porösem Si in dieser Arbeit verwendet wurde. System mit zwei elektrisch getrennten Elektrolytbereichen. Der anodische Bereich kontaktiert den Wafer rückseitig, in dem kathodischen Bereich entsteht auf der Wafervorderseite poröses Si.

Zur Herstellung von porösem Si verwendet man üblicherweise eine Ätzlösung aus einem Gemisch aus Flusssäure (HF) und Ethanol. Das Ethanol erniedrigt die Oberflächenspannung der Ätzlösung soweit, dass Gasblasen, die beim Ätzen an der Oberfläche entstehen, sich schnell entfernen können. Gasblasen blockieren lokal den Ätzprozess und führen deshalb zu einer inhomogenen Ätztiefe [69]. Durch Zugabe von Ethanol ist es möglich, sehr glatte Grenzflächen zwischen Si-Volumen und poröser Schicht zu erzielen. Eine andere Möglichkeit zur Unterdrückung von Gasblasen, ist der Ersatz der wässrigen HF-Ethanol-Ätzlösung durch eine nichtwässrige HF-Acetonitril-Lösung [70]. Wie in Ref. [70] berichtet, kommt es bei dieser Ätzlösung zu keiner Gasentwicklung an der Si-Oberfläche.

Für die Entstehung von porösem Si sind verschiedene sich gegenseitig ergänzende Modelle vorgeschlagen worden, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

### Das Modell von Beale

Das erste Modell zur Erklärung der Bildung von porösem Si wurde 1984 von Beale vorgeschlagen [71, 72]. Das Modell geht davon aus, dass es im Porenboden zu einem lokal erhöhten elektrischen Feld im Halbleiter kommt, dadurch die Stromdichte an

Porenböden maximal wird und deshalb dort präferentiell geätzt wird (vgl. Abbildung 3.1 b). Da sich eine Raumladungszone im Si an der Grenzfläche zum Elektrolyten ausbildet, kommt es ab einer von der Dotierung abhängigen Restkristallitgröße zur vollständigen Ladungsträgerverarmung des Si-Skeletts, die das poröse Si vor einer weiteren Auflösung schützt. Für dieses Modell ist die Annahme notwendig, dass das Fermi-niveau an der Grenzfläche - poröses Si-Volumen Si - in der Bandlückenmitte durch Oberflächenzustände gepinnt ist, um unter Anodisierungsbedingungen eine Ladungsträgerverarmungszone sowohl im n-Typ- als auch im p-Typ-Si zu erreichen. Das Auftreten von Mikroporen in den Wänden von Makroporen in n-Typ-porösem Si [73] lässt sich mit diesem Modell nicht erklären.

### **Das diffusionsbegrenzte Modell**

Dieses Modell basiert auf der Annahme einer „zufälligen Marschrichtung“ (random walk) einer vom Volumen des Si kommenden, für den Ätzprozess notwendigen Spezies. Durch numerische Simulationen gestützt, versucht dieses Modell die Abhängigkeit der Porendichte, der Porendurchmesser, der Porosität, der kristallographischen Ätzselektivität und des Übergangs zum Elektropolieren bei hohen Stromdichten durch die Ätzparameter und die Halbleitereigenschaften zu erklären. Es geht dabei davon aus, dass die Diffusionslänge der zum Ätzprozess notwendigen Spezies in dem porösen Si nur ein geringfügiges Eindringen in einen aktiven Bereich nahe der Grenzfläche Si - poröses Si ermöglicht. Es wird dabei präferentiell im Porenboden geätzt, also die Pore verlängert, mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit jedoch wird die Bildung einer neuen Pore initiiert, die je nach Richtung entweder vergrößert wird, oder den aktiven Ätzbereich verlässt und somit endet. Das Modell erklärt durch die zufällige Marschrichtung der Ladungsträger das Zustandekommen einer fraktalen Struktur [74].

### **Das Quanteneffekt-Modell**

Dieses Modell basiert auf der Beobachtung, dass der Bandabstand durch die kleinen Dimensionen der Restkristallite in porösem Si gegenüber kompaktem Si vergrößert ist [64]. Dieser vergrößerte Bandabstand verursacht eine Bandverschiebung (engl.: Band Offset) ähnlich einem Heteroübergang zwischen zwei Halbleitern unterschiedlichen Bandabstandes, der zu einer Barriere sowohl im Valenzband, als auch im Leitungsband führt. Je kleiner die Restkristallite werden, desto größer wird diese Barriere und hindert die Löcher am Eindringen in die Restkristallite, wodurch das verbleibende poröse Si vor

einem weiteren Ätzangriff geschützt ist. Eine Erweiterung dieses Modells, die die Tunnelwahrscheinlichkeit von Löchern durch kleine Kristallite berücksichtigt, erklärt zusätzlich eine beobachtete Modulation in der Kristallitgrößenverteilung [65].

### **Modell von Carstensen, Christophersen und Föll [75]**

Dieses Modell erklärt die an der Grenzfläche Silicium-HF auftretenden Phänomene. Im Gegensatz zu den drei zuvor beschriebenen Modellen kann es die verschiedenen Morphologien und deren Abhängigkeit von der Kristallorientierung, der Dotierung sowie der Ätzkonditionen schlüssig beschreiben. Die für dieses Modell grundlegenden Annahmen sind [75]:

- Ein sowohl zeitlich als auch lateral inhomogener Stromfluss erzeugt an einem lokalen Maximum  $\text{SiO}_2$  und stoppt nach dessen Erzeugung an dieser Stelle. Nach der chemischen Auflösung dieses Oxids beginnt der Vorgang von neuem. Der lokale Strom befindet sich daher entweder im Zustand *Stromfluss* oder *kein Stromfluss*. Das bedeutet einen oszillierenden Strom bei Betrachtung eines Grenzflächenpunktes. Die Oszillationen haben eine Zeitkonstante, die von der Dotierung, dem angelegten Potential, der Fluorionen-Konzentration, der Temperatur und der jeweiligen Kristallorientierung abhängen.
- Der Stromfluss induziert entweder die direkte Silicium Auflösung (wofür eine bestimmte Zeit und Ladung notwendig ist) oder er oxidiert die Oberfläche.
- Das erzeugte Oxid wird rein chemisch geätzt mit einer Zeitkonstante, die im wesentlichen von der Temperatur und der Zusammensetzung der Ätzlösung abhängt. Die Zeitkonstante für die Auflösung des Oxides ist größer als die für dessen Erzeugung.
- Dangling Bonds werden auf oxidfreien Oberflächen in HF-Lösungen mit Wasserstoff abgesättigt, jedoch erfordert diese Wasserstoffabsättigung eine bestimmte Zeit, d. h. die Perfektion der Wasserstoffabsättigung der Oberfläche ist eine Funktion der Zeit. Die (100)-Ebenen benötigen die meiste, während (111)-Ebenen die kürzeste Zeit dafür benötigen. Die unabgesättigten Bindungen erzeugen Oberflächenzustände, die das Fermi-niveau in die Bandlückenmitte zwingen (engl.: Fermi level pinning), d. h. die zeitlich variierende Perfektion der Wasserstoffabsättigung wirkt sich auf die Weite der Raumladungszone aus. Wenn also zufällig ein lokaler Stromfluss entsteht und dort Si geätzt wird, verringert sich lokal sprunghaft die Raumladungszone durch entstehende Oberflächenzustände.

Zum einen haben die beteiligten, konkurrierenden Prozesse (Oxid-Erzeugung, Oxid-Auflösung, Wasserstoffabsättigung der Dangling-Bonds) unterschiedliche, durch die Ätzkonditionen einstellbare Zeitkonstanten. Zum anderen haben sie eine unterschiedliche

laterale Ausdehnung. Die äußeren Parameter wie z.B. HF-Konzentration ( $\text{SiO}_2$ -Auflösung), Ätzstrom bzw. Potential (Oxiderzeugung bzw. Si-Ätzrate) oder die Dotierung (Weite der Raumladungszone) beeinflussen daher die Morphologie des porösen Siliciums.

Auf experimentellem Wege wurden die Einflüsse der Herstellungsparameter von vielen Arbeitsgruppen sehr detailliert untersucht. Poröses Si kann sowohl aus p-, als auch aus n-Typ-Si hergestellt werden. Selbst GaAs und GaP bilden unter geeigneten Anodisierungsbedingungen eine poröse Struktur [76]. Niedrig dotiertes n-Typ-Si bildet ohne Beleuchtung während des Ätzens makroporöses Si mit einer typischen Porengröße von 1 .. 3  $\mu\text{m}$  [77]. Unter Beleuchtung des Halbleiters (z.B. mit einer Halogenlampe oder mit einem Laser) während des Ätzvorgangs verkleinern sich die Strukturen zu nanoporösem Si mit einer Porengröße um 5 nm. Die Raumladungszone, die sich durch den in Sperrrichtung geschalteten Schottky-Kontakt der Si-Elektrolytgrenzfläche ausbildet, schützt die verbleibenden Kristallite im unbeleuchteten Fall durch Verarmung an Löchern vor einem weiteren Ätzangriff. Die Beleuchtung erzeugt Elektron-Loch-Paare in den Kristalliten und stellt unabhängig von dem externen Ätzstrom Löcher zur Verfügung, die Restkristallite verkleinern sich. Je kleiner die Kristallite werden, um so größer wird der Bandabstand der Kristallite. Nach dem Quanteneffekt-Modell kommt der Auflösungsprozess der Restkristallite zum Stillstand, wenn der Bandabstand größer ist als die Photonenenergie der Beleuchtung [77]. Bei niedrig dotiertem p-Typ-Si entspricht der Kontakt zwischen Si und Elektrolyt einem in Vorwärtsrichtung gepolten Schottky-Kontakt. Es tritt also keine Verarmung an Löchern an der Grenzfläche auf, vielmehr wird Si geätzt, bis die nanoporösen Strukturen nach dem Quanteneffekt-Modell durch eine Barriere vor einer weiteren Auflösung geschützt werden. Im Falle von hochdotiertem  $p^+$ - oder  $n^+$ -Typ-Si bildet sich mesoporöses Si mit einer Restkristallitgröße von 10 .. 100 nm.

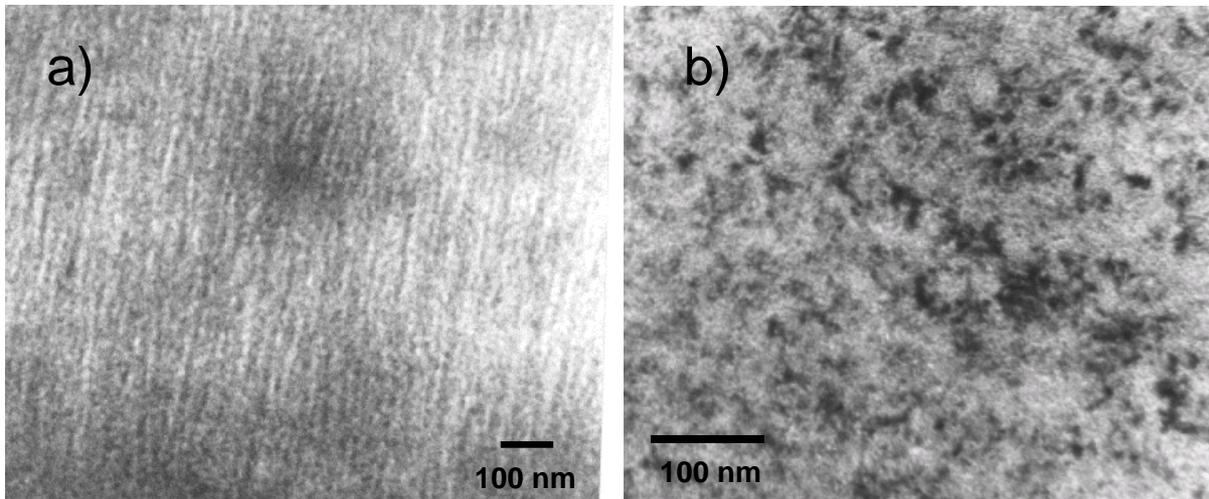


Abbildung 3.3: Poröses Silicium aus p-Typ Silicium. a) Mesoporöses Silicium mit länglichen Restkristalliten einer Größe von  $d = 10 \dots 50 \text{ nm}$ . Hergestellt aus einem Wafer mit einem spezifischen Widerstand von  $r = 0.007 \text{ W cm}$ . b) Nanoporöses, schwammartiges Silicium mit einer Restkristallitgröße  $d < 10 \text{ nm}$ , hergestellt aus einem Wafer mit einem spezifischen Widerstand von  $r = 0.075 \text{ W cm}$ . Der Ätzstrom war in beiden Fällen  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA/cm}^2$ , die HF-Konzentration 38%.

Die Porosität  $P$ , also das Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen der porösen Struktur, lässt sich insbesondere bei  $p^+$ -Si in einem weiten Bereich durch die Herstellungsparameter einstellen [76]. Die Porosität  $P$  kann bei  $p^+$ -Typ Si im einfachsten Fall durch die Ätzstromdichte von  $J_{\text{ätz}} = 10 \dots 100 \text{ mA cm}^{-2}$  zwischen  $P \approx 40\%$  und  $P \approx 80\%$  bei einer HF-Konzentration von 20% weitgehend linear eingestellt werden [65, 72]. In Tabelle 3.1 aus Ref. [72] sind die Porositäten bei verschiedenen Ätzströmen und HF-Konzentrationen für  $p^+$ -Typ-Si gezeigt

Tabelle 3.1: Porositäten  $P$  von Si bei verschiedenen Ätzströmen und HF-Konzentrationen (Angaben in %). Der spezifische Widerstand der p-Typ Wafer ist  $r = 0.01 \text{ Wcm}$  [72].

Ätzstromdichte $J_{\text{ätz}}$ (mA / cm <sup>2</sup> )	HF-Konzentration			
	20%	30%	40%	50%
10	40	30	28	23
30	51	34	31	23
100	79	45	40	29

Im Grenzfall einer sehr niedrigen Stromdichte ist in der Literatur ein Hinweis zu finden, dass die Porosität von  $P \approx 20\%$  bei  $J_{\text{ätz}} \approx 10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ein Minimum durchläuft und bei noch kleineren Ätzstromdichten ( $J_{\text{ätz}} \approx 1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ) wieder auf über  $P = 60\%$  ansteigt [65].

Wie oben bereits erwähnt, werden durch hohe Stromdichten hohe Porositäten erreicht. Oberhalb einer Porosität von  $P = 70\%$  zerfällt jedoch die Struktur beim Trocknen durch die Kräfte, die die Oberflächenspannung der Ätzflüssigkeit auf die poröse Struktur ausübt. Einen Ausweg bildet hier das superkritische Trocknen [78]. Dabei wird die Ätzflüssigkeit vollständig durch z.B. flüssiges  $\text{CO}_2$  ausgetauscht und oberhalb des kritischen Punktes bei z.B.  $T = 40^\circ\text{C}$  und 100 Bar getrocknet. Die Kapillarkräfte werden so umgangen, und es können Porositäten bis  $P = 95\%$  hergestellt werden [78]. Die Porosität kann bei konstanter Stromdichte auch durch den HF-Anteil in der Ätzlösung eingestellt werden (vgl. Tabelle 3.1), wobei die Porosität mit zunehmender HF-Konzentration abnimmt. Die Ätzstromdichte und die HF-Konzentration haben einen gekoppelten Einfluss auf die Porosität: Ein hoher Strom verarmt HF-Ionen an der zu ätzenden Grenzfläche, weil der Verbrauch an HF-Ionen beim Ätzen durch die gesamte Länge der Pore nachgeliefert werden muss. Die Folge ist eine im Porenboden vom Strom abhängige HF-Konzentration. Ein hoher Strom *oder* eine geringe HF-Konzentration erzeugen daher jeweils hohe Porositäten. Da mit zunehmender Schichtdicke der Austausch der HF-Ionen zwischen Ätzbehälter und Porenboden erschwert wird, nimmt die Porosität unter ansonsten gleichen Ätzbedingungen geringfügig, aber stetig zu [79]. Neben der Zunahme der Porosität mit der Äztiefe steigt auch der Druck in der Pore durch die Wasserstoffentwicklung beim Ätzvorgang an. Dieser Wasserstoff muss durch die feinen Poren abströmen. Je dicker nun die poröse Schicht wird, desto höher ist der Wasserstoffdruck in der Pore, während gleichzeitig mit der Äztiefe die Porosität zunimmt. Wenn daher in Abhängigkeit von der Ätzstromdichte eine kritische Dicke  $d_{\text{krit}}$  der porösen Schicht erreicht ist, bei der die mit der Äztiefe abnehmende mechanische Festigkeit des porösen Si nicht mehr ausreicht, um dem zunehmenden Druck standzuhalten, so löst sich die poröse Si-Membran von dem Wafer und man erhält frei tragende poröse Filme [80].

Abbildung 3.4 zeigt einen Wafer mit einer porösen Schicht auf der Oberfläche, die sich während des Ätzens abgelöst hat. Die abgelösten Membranteile können aus der Ätzflüssigkeit mit einer Pinzette entnommen werden. Die Vorderseite der porösen Schicht hat eine Porosität von  $P = 20\%$ , ist grau glänzend und nur graduell von der polierten, ursprünglichen Waferoberfläche zu unterscheiden. Die Rückseite der Membran hat eine höhere Porosität und eine dunkelbraune Oberfläche.

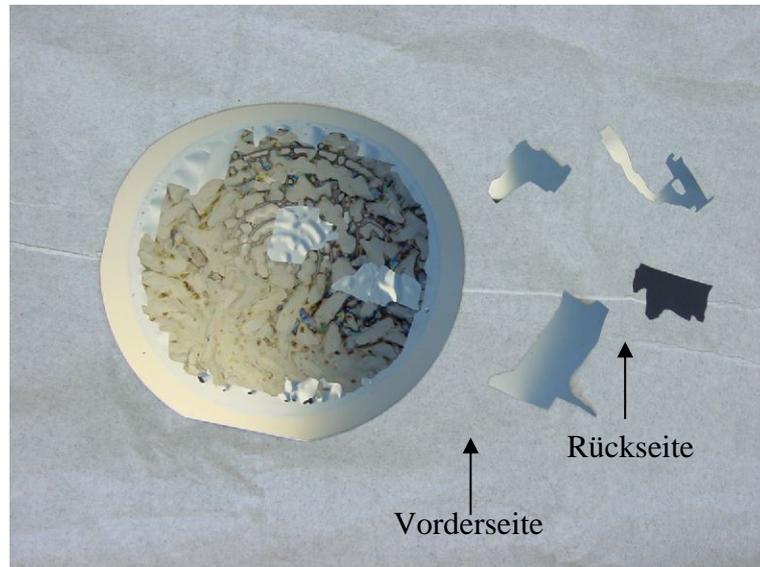


Abbildung 3.4: Aufsicht auf einen Si-Wafer mit einem Durchmesser von 100 mm mit einer porösen Membran, die sich während des Ätzens abgelöst hat. Rechts neben dem Wafer liegen Teile der porösen Membran, die auf einer Seite grau glänzend, auf der anderen Seite dunkelbraun aussehen (Membranteil rechts unten)

### 3.2 Kristallisation von porösem Silicium

Poröses Si hat eine sehr große innere Oberfläche, je nach Ätzparametern und Dotierung des Si bis zu  $230 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  [81, 82]. Die Energie der gebrochenen Si-Bindungen an diesen inneren Oberflächen, obwohl sicherlich teilweise rekonstruiert [83], ist die treibende Kraft für eine morphologische Umordnung bei einer Hochtemperaturbehandlung wie sie schematisch in Abbildung 3.5 gezeigt wird.

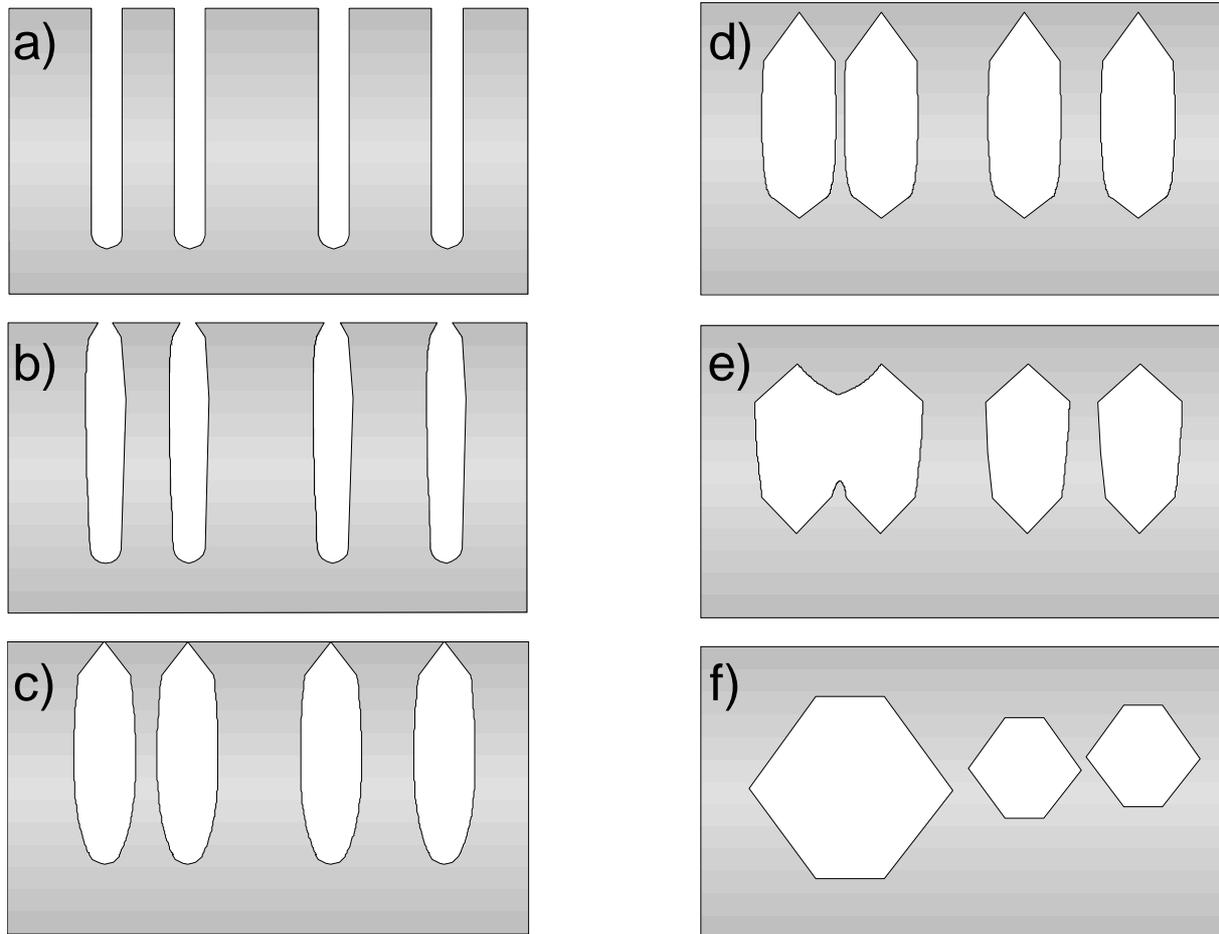


Abbildung 3.5 Schematische Darstellung der morphologischen Veränderung von porösem Silicium bei einer Hochtemperaturbehandlung a) Poren, im Querschnitt vereinfacht als zylinderförmig dargestellt. b) Poren beginnen sich, an der Oberfläche zu schließen. c) Oberfläche ist geschlossen, Hohlräume wachsen lateral. d) Die hohlraumfreie Oberflächenschicht verdickt sich. e) Poren wachsen teilweise zusammen. f) Hohlräume unterschiedlicher Größe.

Die für eine morphologische Umordnung notwendigen Massenströme können in Abhängigkeit von der Temperatur über drei Transportmechanismen stattfinden: (i) Thermisch induzierte Oberflächendiffusion von Adatomen über eine (100)-Oberfläche (Aktivierungsenergie

ca.  $E_{akt} = 0.67$  eV [84]) , (ii) Diffusion von Si-Atomen durch das Gitter (Aktivierungsenergien: ca.  $E_{akt} = 3.5$  eV [85], um ein Oberflächenatom in ein interstitielles Atom zu konvertieren und  $E_{akt} = 0.4$  eV, um als interstitielles Atom durch das Gitter zu diffundieren [86]. (iii) Desorption und Adsorption mit Transport über die Gasphase (Aktivierungsenergie ca.  $E_{akt} = 2.4$  eV [89]). Tatsächlich sind es alle drei Phänomene, die in Abhängigkeit ihrer Aktivierungsenergie einen Anteil zum Materialstrom beitragen. Die Oberflächendiffusion hat jedoch dabei die geringste Aktivierungsenergie [84] und steuert deshalb den dominierenden Anteil bei.

Abbildung 3.5 a zeigt schematisch die Veränderung der Morphologie einer porösen Si-Schicht mit zylindrischen Poren. Nach einer Hochtemperaturbehandlung entstehen, wie es in Abbildung 3.5 f gezeigt ist, aus den zu der Oberfläche hin offenen Poren eingeschlossene Hohlräume mit sehr viel größeren Dimensionen. Die Umformung dieser geschlossenen Hohlräume wird in Abbildung 3.5 b-e beschrieben und soll im Folgenden analysiert werden.

Eine strukturelle Analyse dieser Hohlräume mit der hochauflösenden Transmissionselektronen-Mikroskopie (HR-TEM) zeigt, dass die Hohlräume in Abhängigkeit ihrer Größe mehr oder weniger stark facettiert sind. Dabei sind die kleineren Poren (30 nm) stark (Abbildung 3.6), die größeren (>100 nm) schwach facettiert (Abbildung 3.7). Facetten, wie sie in Abbildung 3.8 gezeigt sind, folgen sehr exakt (111)- und (100)-Ebenen. Am stärksten ausgeprägt sind dabei die Facetten entlang den (111)-Ebenen. Die Facetten an (100)-Ebenen sind etwas verrundet und kleiner als die (111)-Facetten. Die Punkte, die in dieser Aufnahme zu erkennen sind, stellen die einzelnen Si-Atome dar. Erstaunlich ist die Planarität der Facetten, die über viele Gitterabstände monoatomar glatt ist. Die Ausbildung facettierter Hohlräume wurde bereits 1993 von Eaglesham et. al. beobachtet [87]. Der Autor implantierte Helium in monokristallines Silicium. Nach einer Hochtemperaturbehandlung schloss sich das implantierte Helium zu Mikro Hohlräumen (engl.: Clustern) zusammen, und bildete nach einer bestimmten Ausheilzeit Tetraikaidekahedronförmige Hohlräume aus. Der Tetraikaidekahedron hat 14 Flächen, wovon 8 sechseckig und 6 quadratisch sind. Der Autor schloss aus diesem Experiment, dass der Tetraikaidekahedron die Gleichgewichtsform für Hohlräume in Si ist.

Obwohl in der vorliegenden Arbeit die Hohlräume nicht durch Implantation von He, sondern durch thermische Behandlung von porösem Si entstehen, ist die Morphologie in beiden Fällen sehr ähnlich. Die Hohlräume, die durch He-Implantation entstanden, weisen ebenfalls stark ausgeprägte (111)-Facetten und kleinere, etwas verrundete (100)-Facetten auf. Es wurden keine anders orientierten Facetten festgestellt. In Ref. [87] ist erläutert, dass diese Hohlraumform die energetisch günstigste für kleine Hohlräume in einkristallinem Si ist.

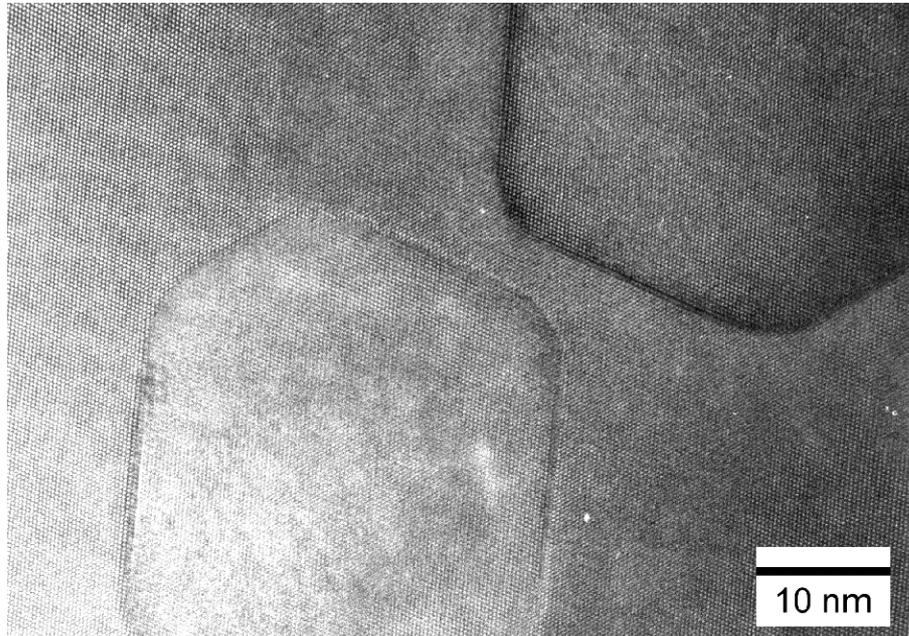


Abbildung 3.6: Facettierte Hohlräume nach einer Hochtemperaturbehandlung bei 1050°C. Größe der Hohlräume ca. 30 nm. Aufnahmen im Querbruch mit HR-TEM ( $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Bildebene, Aufnahme von M. Nerding, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen).

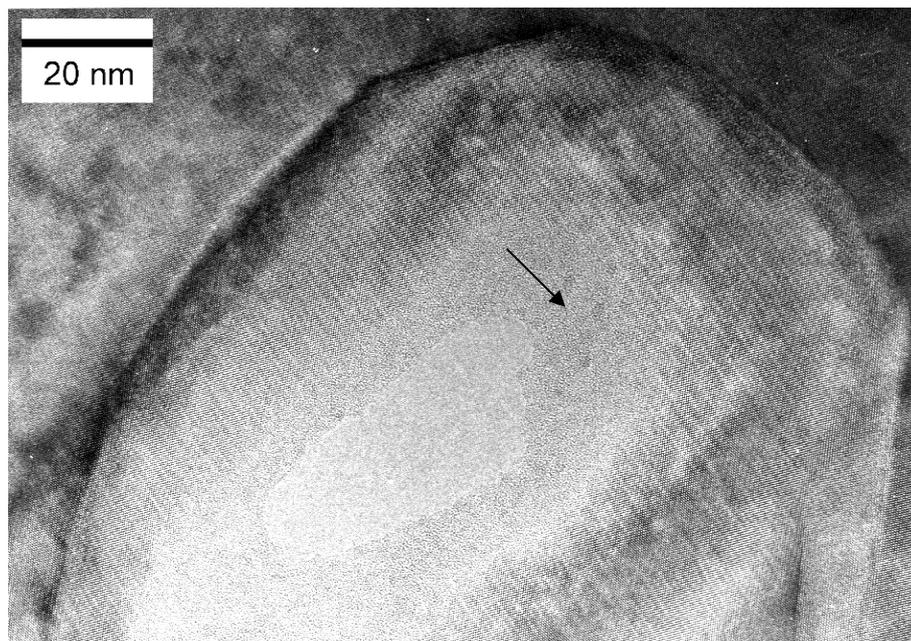


Abbildung 3.7: 120 nm großer Hohlraum mit schwacher Facettierung. Der Pfeil zeigt auf einen amorphen Bereich auf der inneren Oberfläche des Hohlraumes. Die Ursache könnte eine lokale Verunreinigung oder ein  $\text{SiO}_2$ -Film sein. Aufnahme im Querbruch mittels HR-TEM (Aufnahme hergestellt von M. Nerding, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen).

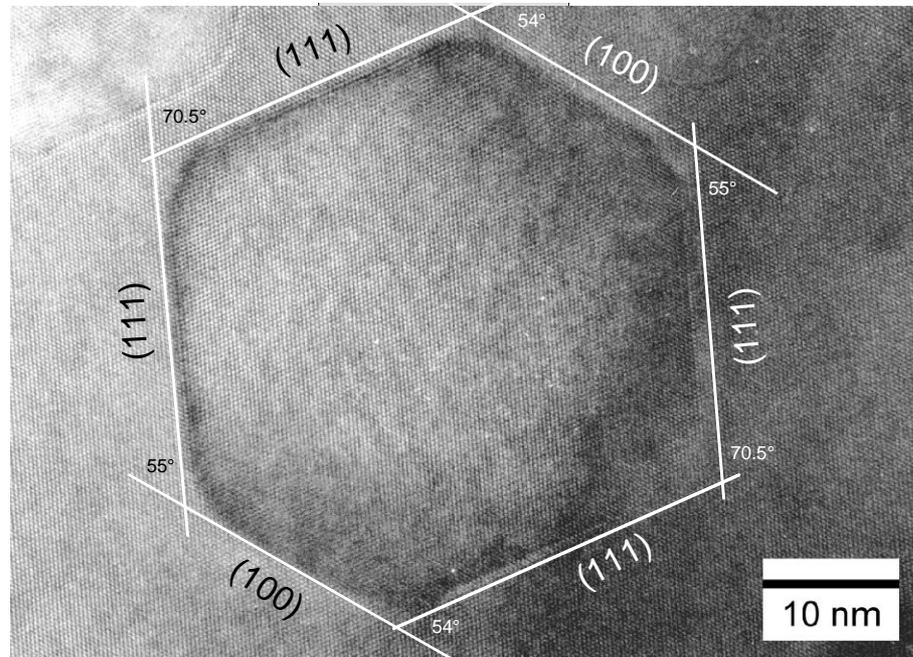


Abbildung 3.8: Hohlraum nach Hochtemperaturbehandlung mit eingezeichneten, anhand der Gitterebenen gemessenen Facettenwinkeln und den dazugehörigen kristallographischen Ebenen. Querbruchaufnahme mittels HR-TEM. ( $\langle 110 \rangle$ -Richtung senkrecht zur Bildebene Aufnahme von M. Nerdling, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen).

Bei großen Hohlräumen ist der notwendige Materialtransport zur Ausbildung eines facettierten Tetrakaidekahedron wesentlich größer, daher ist die dafür erforderliche Zeit der Hochtemperaturbehandlung ebenfalls deutlich länger. Man muss deshalb vermuten, dass die Zeit für die Ausbildung der Facetten des in Abbildung 3.7 gezeigten Hohlräumens nicht ausreichte. Wie in der Abbildung 3.8 zu erkennen ist, handelt es sich bei den inneren Oberflächen hauptsächlich um (111)-Ebenen. Wie in Tabelle 3.2 gezeigt, ist die (111)-orientierte Oberfläche die dichtest gepackte Oberfläche im Diamantgitter. Diese Oberflächen haben im Si nur eine unabgesättigte Bindung pro Si-Gitteratom. Alle Oberflächen anderer Orientierung haben eine höhere Anzahl gebrochener Bindungen. Beim diffusiven Materialtransport müssten daher, um ein Atom aus dieser Oberfläche herauszulösen, die meisten Si-Bindungen gebrochen werden. Das ist energetisch deutlich ungünstiger, als ein Atom aus z.B. einer (100)- oder (110)-Oberfläche zu lösen. Diese energetischen Betrachtungen geben einen Anhaltspunkt für die Facettenbildung, jedoch sollen diese Mechanismen im Folgenden genauer diskutiert werden.

Tabelle 3.2: Kristallographische Daten wichtiger Si-Oberflächen [88]

Kristallographische Ebenen	Atome pro $a^2$	Oberflächendichte $N_S$ (Atome pro $cm^2$ )	Abstand zweier Gitterebenen $h$ (nm)
(100)	2	$6.783 \times 10^{14}$	0.136
(110)	2.828	$9.593 \times 10^{14}$	0.192
(111)	4.619	$1.566 \times 10^{15}$	0.314

Abbildung 3.9 zeigt vereinfacht verschiedene Oberflächenatome. Atome können auf einer Si-Oberfläche verschiedene Zustände einnehmen, wie in Abbildung 3.9 a-b) gezeigt. Abbildung 3.8 a und b zeigt ein bewegliches Adatom, das an die Oberfläche gebunden (physisorbiert) ist. c) zeigt schematisch ein Atom, welches aus der Gasphase in den chemisch gebundenen Zustand übergeht (chemisorbiert). Alle diese Zustände unterscheiden sich energetisch und sind zusätzlich für jede Oberflächenorientierung unterschiedlich. Der stabilste Zustand ist das chemisch gebundene Atom. Dieser Zustand hat die Energie  $E_{chem}$ , in der Literatur mit 4.55 eV angegeben [89]. Der adatomare Zustand liegt energetisch höher und wird auf (100)-Oberflächen mit einer Bindungsenergie um  $E_{Adatom} = 2.5$  eV angegeben [89]. Die exakte Bindungsenergie hängt jedoch von der Position des Adatoms auf der Oberfläche ab und wird stark durch benachbarte Adatome beeinflusst. Adatome können mit Nachbarn sogenannte Addimere bilden [90]. Addimere sind Adatompaare, die sich gemeinsam über Oberflächen bewegen können.

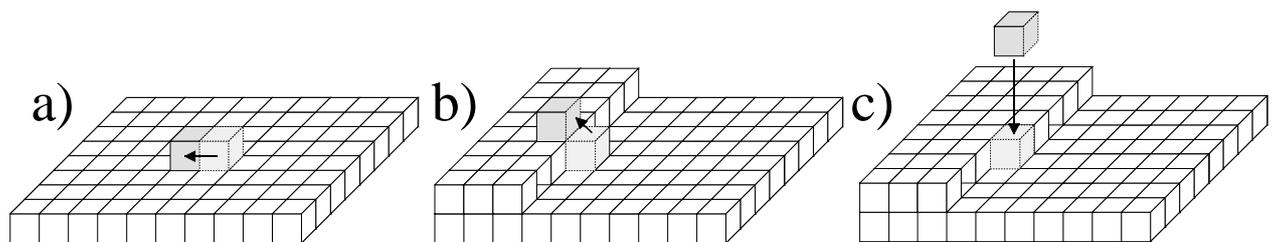
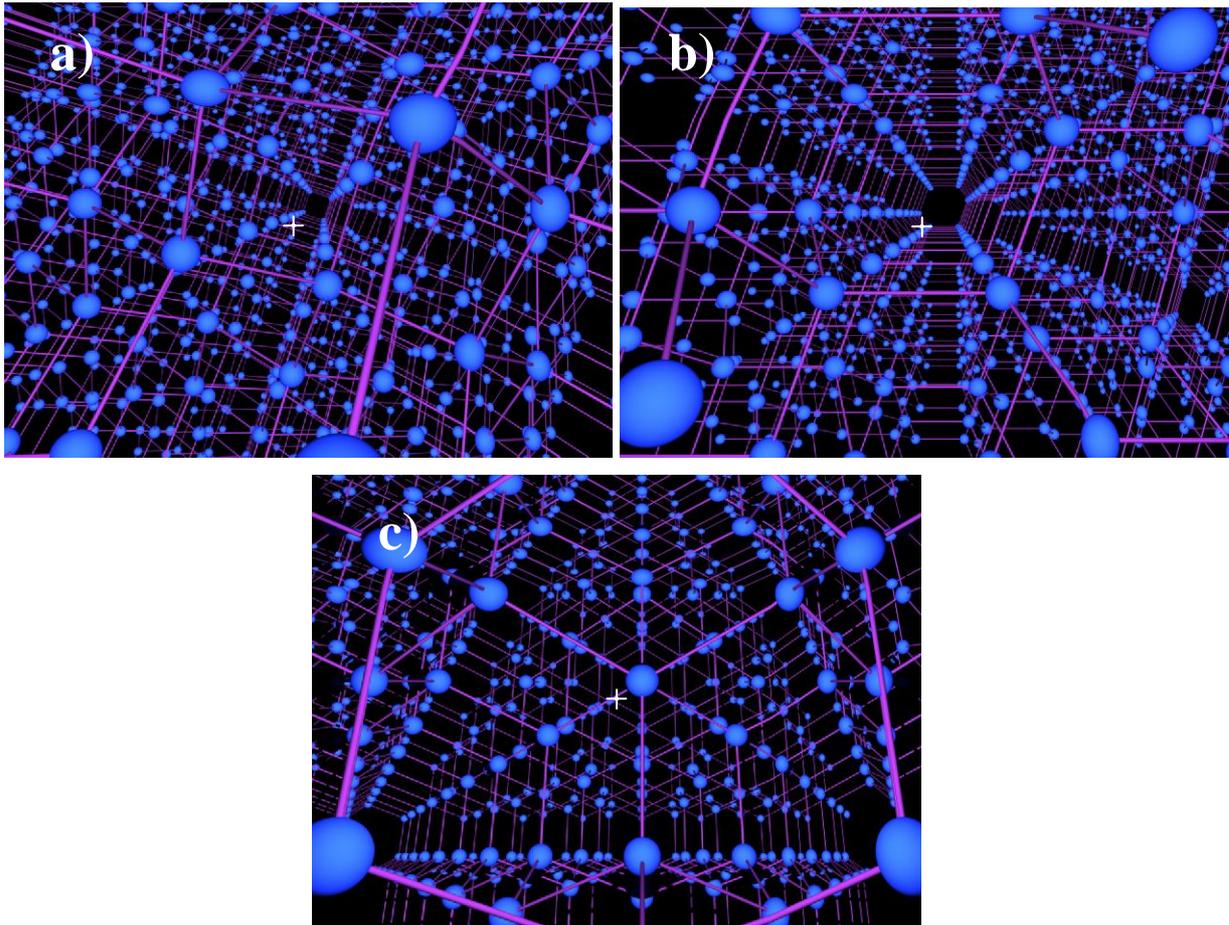


Abbildung 3.9: Oberflächen Atome in energetisch verschiedenen Oberflächenpositionen. a) Diffusion eines Adatoms auf einer Oberflächen-Terrasse mit  $E_{akt} = 0.67$  eV [84], b) Diffusion eines Adatoms über eine atomare Stufe mit  $E_{akt} = 2.3$  eV [91], c) Einbau eines Atoms aus der Gasphase.

Wenn ein Atom vom Vakuum her kommend in den chemisch gebundenen Zustand übergeht, wird dabei die gesamte Sublimationsenergie von  $E_{chem} = 4.55$  eV frei [89]. Kommt das Atom nicht vom Vakuum, sondern aus Zustand a oder b in den Zustand c, ist der Energiegewinn kleiner. Zustand a und b beschreiben schematisch Adatome auf verschiedenen Gitterpositionen.

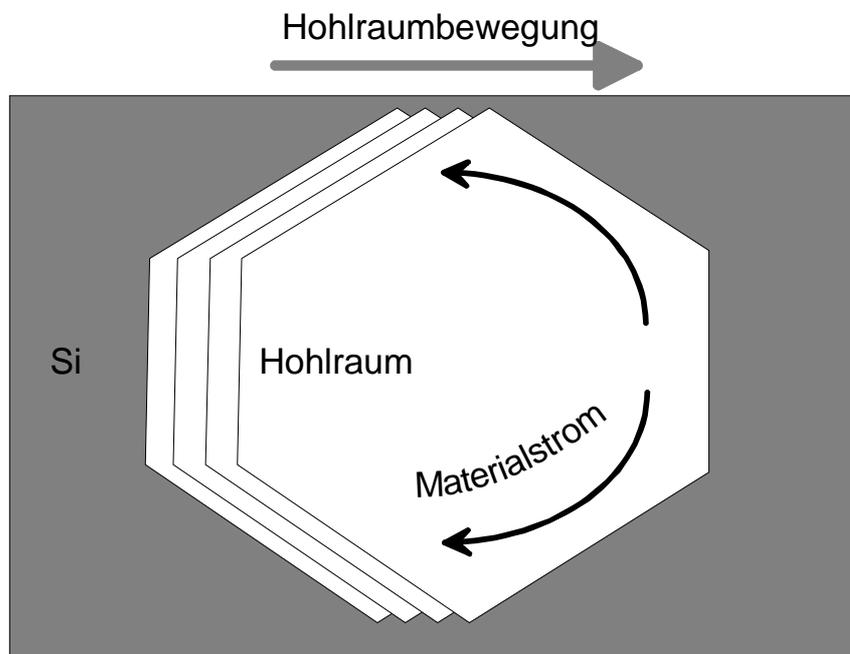
Der reale Si-Kristall hat jedoch nicht ein einfach kubisches Gitter, sondern ein Diamantgitter wie es in Abbildung 3.10 gezeigt ist. In Abbildung 3.10 a bilden die Atome in der Mitte des Bildes in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung quadratische Strukturen, während in Abbildung 3.10 b in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ein Sechseck und in Abbildung 3.10 c in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung gleichschenklige Dreiecke gebildet werden.



*Abbildung 3.10: Dreidimensionale Darstellung des Diamantgitters von z. B. Silicium mit Blick auf die Hauptkristallrichtungen jeweils in der Mitte des Bildes. a) Blick in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung erzeugt ein quadratisches Muster. b) Der Blick in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ergibt die Form eines Sechsecks. Die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung bildet gleichschenklige Dreiecke.*

Im Diamantgitter gibt es für ein Adatom, je nach Oberflächenorientierung, energetisch sehr viele Möglichkeiten, sich an das rekonstruierte Gitter anzulagern [92]. Eine Diffusion dieser Adatome wird durch Platzwechselfvorgänge (engl.: Hopping) ermöglicht. Um einen solchen Platzwechsel zu bewerkstelligen, muss eine Barriere mit einer Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  überwunden werden. Die Höhe dieser Barriere bestimmt die Wahrscheinlichkeit dieser Platzwechselfvorgänge. Die inneren Oberflächen des porösen Si bestehen nach dem Ätzen aus

einer Vielzahl verschiedener Oberflächenorientierungen. Es wird daher beim Ausheilen (engl.: Annealing) von porösem Si keine scharfe Aktivierungsenergie geben, ab der sich das Material bis zu einem stabilen Endstadium umformt, sondern es werden vielmehr zunächst die Atome mit der geringsten Adatomaktivierungsenergie auf energetisch stabilere Plätze wandern, bei höheren Temperaturen die Nächstabileren usw. und dabei Facetten mit bestimmten Oberflächenorientierung ausbilden. Wenn die Facettierung abgeschlossen ist, können sich auch durch Materialtransport über diese Facetten die Hohlräume, wie in Abbildung 3.11 gezeigt, durch das Volumen bewegen.



*Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Diffusion von Hohlräumen im Volumen von Si. Durch Oberflächendiffusionsströme von Atomen können sich selbst abgeschlossene Hohlräume im Volumen bewegen.*

Bei einer solchen Diffusion von Hohlräumen ist eine sehr hohe Anzahl von Platzwechsellvorgängen der Atome der inneren Oberfläche eines solchen Hohlraumes notwendig. Dieser Prozess wird daher nur bei hohen Temperaturen oder langen Prozesszeiten stattfinden und daher nur die Diffusion eines Hohlraumes über geringe Distanzen zulassen. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich Hohlräume, die nur wenige Atomlagen auseinander liegen, wie sie beispielsweise Abbildung 3.6 darstellt, vereinigen können. Der Energiegewinn bei einer Vereinigung zweier benachbarter Hohlräume ergibt sich aus der Differenz der freien Oberflächenenergie vor und nach der Vereinigung. Dass sich tatsächlich solche benachbarten Hohlräume vereinigen können, zeigt Abbildung 3.12.

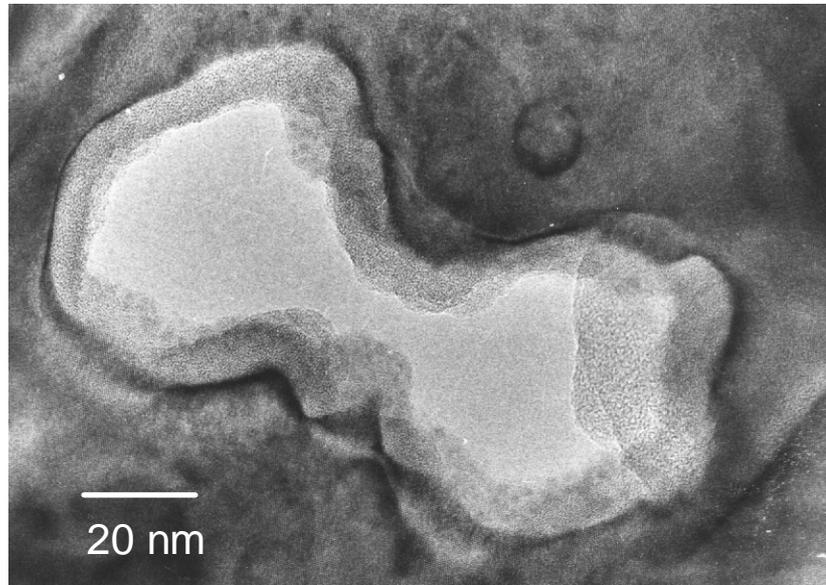


Abbildung 3.12: Zwei benachbarte facettierte Hohlräume, die sich gerade zu einem größeren Hohlraum vereinigen. HR-TEM, poröses Si bei 850 °C, 16 h im Vakuum getempert. (Aufnahme von M. Nerding, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen).

### 3.3 Trennschichtbildung

Beim anodischen Ätzen von Si in HF-Lösungen kann die Porosität der Si-Schichten, wie bereits in Tabelle 3.1 gezeigt, im einfachsten Fall durch die Ätzstromdichte eingestellt werden. Die Anwendung einer hohen Stromdichte (z.B.  $J_{\text{ätz}} = 150 \text{ mA / cm}^2$ ), unmittelbar nach dem Ätzen einer Schicht mit einer geringen Stromdichte (z.B.  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA / cm}^2$ ), führt zu einem Schichtsystem mit einer niedrigporösen, oberflächennahen Schicht und einer höherporösen vergrabenen Schicht, wie es Abbildung 3.13 skizziert.

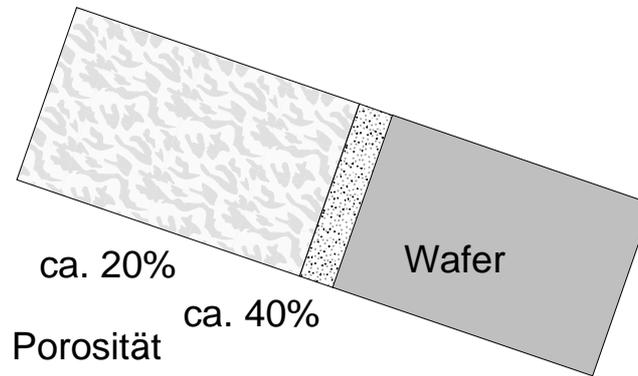


Abbildung 3.13: Schema einer porösen Doppelschicht mit einer oberflächennahen niedroporösen und einer höherporösen vergrabenen Si-Schicht auf einem Si-Wafer.

Nach einer Hochtemperaturbehandlung bei Temperaturen oberhalb von  $T = 1000^\circ\text{C}$  (z.B.  $T = 1050^\circ\text{C}$  für 2 Stunden) löst sich die vergrabene hochporöse Schicht nahezu auf, wie in Abbildung 3.14 gezeigt ist. Die Atome aus dieser Schicht diffundieren über die inneren Oberflächen und nehmen energetisch stabilere Plätze an der Grenzfläche (i) Wafer-Trennschicht oder (ii) QMS-Trennschicht ein, wie im folgenden Abschnitt anhand von Simulationen belegt werden wird. Zurück bleiben Si-Stege, die die QMS-Schicht mit dem Wafer verbinden. Die mechanische Festigkeit dieser sogenannten Trennschicht hängt dabei entscheidend von der Dicke und der Porosität ab und muss daher exakt eingestellt werden.

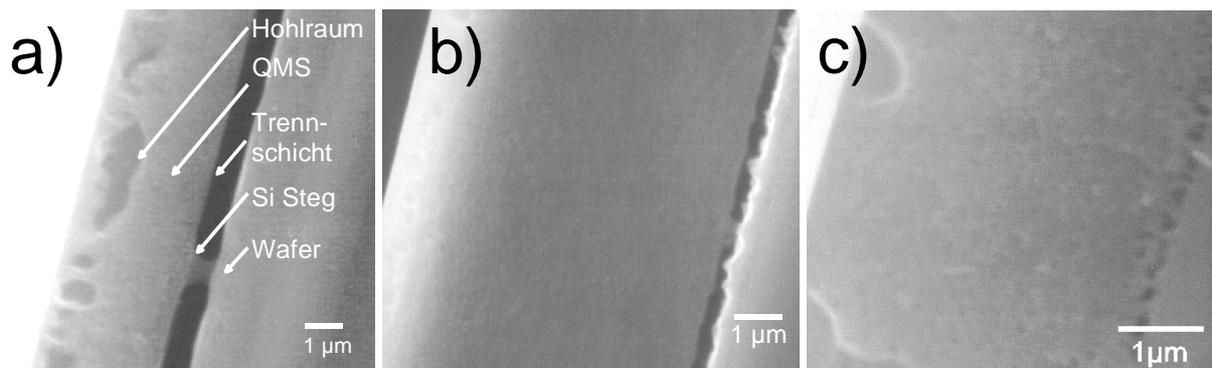


Abbildung 3.14: QMS-Schichten, hergestellt aus einer hochtemperaturbehandelten, porösen Doppelschicht. Die Doppelschicht besteht aus einer niedroporösen Si-Schicht auf einer vergrabenen, hochporösen Schicht. Das Si aus der vergrabenen, hochporösen Schicht diffundiert zum Wafer und an die QMS-Schicht und hinterlässt in der Trennschicht kleine Si-Stege. Von a nach c nehmen Porosität und Dicke der vergrabenen Schicht ab. Die mechanische Festigkeit erhöht sich von a) über b) nach c) durch den höheren Anteil von Si in der Trennschicht. Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen im Querbruch.

Dieses hochporöse Si, das zwischen Wafer und der oberflächennahen, niederporösen Si-Schicht liegt, bildet nach der Temperung Si-Stege mit einer Breite von  $d = 100 \dots 500$  nm, die die kristallisierte Si-Schicht auf dem Wafer fixieren. Diese Schicht fungiert als Trennschicht, um die oberflächennahe Schicht nach einem Bauelement-Prozess vom Substrat abzulösen und auf ein Fremdsubstrat zu übertragen, wie später in Abschnitt 6.6 noch genauer gezeigt werden wird.

Die Bildung der Stege in der Trennschicht stellt einen Grenzfall der Hohlraumbildung dar. In einem einfachen Modell kann man sich vorstellen, dass die hohe Porosität zu Hohlräumen einer Größe führt, welche die Dicke der vergrabenen hochporösen Schicht deutlich übersteigt. Je höher der Ätzstrom, desto höher wird die Porosität (Tabelle 3.1); je höher die Porosität, desto größer werden die Hohlräume nach einer Kristallisation (Abbildung 6.10). Da die Trennschicht vertikal begrenzt ist, können sich die Hohlräume nur lateral ausbreiten – es bilden sich zwischen diesen „großen“ Hohlräumen Si-Stege.

Es sind also im Wesentlichen drei Phänomene, die nach eigenen Beobachtungen bei der Kristallisation einer zweilagigen Schicht porösen Siliciums auftreten:

(i) **Schließen der Oberfläche:** Ab einer Temperatur von  $850^\circ\text{C}$  schließt sich die Oberfläche der porösen Si-Schicht. Je nach Morphologie des porösen Siliciums (abhängig im Wesentlichen von Dotierung und Ätzstrom) bildet sich im Falle von hochdotiertem, mesoporösen p-Typ Silicium eine 40 nm dicke geschlossene Oberflächenschicht und im Falle von niedrig dotiertem, nanoporösen p-Typ Silicium eine ca.  $1 \mu\text{m}$  dicke geschlossene Oberflächenschicht. Die Abbildung 3.14 a-c zeigt QMS-Schichten im Querbruch. In Abbildung 3.14 a ist die geschlossene Oberfläche der Schicht nach einer Temperung bei  $T = 1050^\circ\text{C}$  im Vakuum für 2 h deutlich zu erkennen. Abbildung 3.15 a zeigt eine QMS-Schicht im Querbruch und in b) eine hochauflösende TEM-Aufnahme einer porösen Si-Schicht nach einer Temperung bei  $T = 850^\circ\text{C}$  für 16 h im Vakuum. Diese Untersuchung zeigt, dass bereits bei  $T = 850^\circ\text{C}$  das Phänomen des Schließens der Oberfläche einsetzt.

(ii) **Hohlraumbildung:** Die Umwandlung von Poren in deutlich größere Hohlräume geht einher mit dem Schließen der Oberfläche. Der fundamentale Unterschied zwischen Pore und Hohlraum ist, dass eine Pore von der Oberfläche her zugänglich ist. Der Hohlraum ist hingegen ein nach außen abgeschlossenes Hohlvolumen innerhalb eines Körpers. Nach dieser Definition sind also alle Poren nach dem Schließen der Oberfläche zu Hohlräumen geworden. Die Hohlräume vergrößern sich nach dem Schließen der Oberfläche durch lateralen Zusammenschluss von mehreren Poren bis zu einem stabilen Zustand (vgl. Abbildung 3.12).

(iii) **Trennschichtbildung:** Die Siliciumatome in der vergrabenen, höherporösen Schicht lagern sich in vertikaler Richtung an die kompakteren Schichten – die niederporöse, oberflächennahe und die kompakte Waferoberfläche unterhalb der hochporösen Schicht – an. Zurück bleibt die sogenannte Trennschicht, die nur sehr wenig Silicium in Form von feinen Stegen, wie in Abbildung 3.14 a gezeigt, enthält.

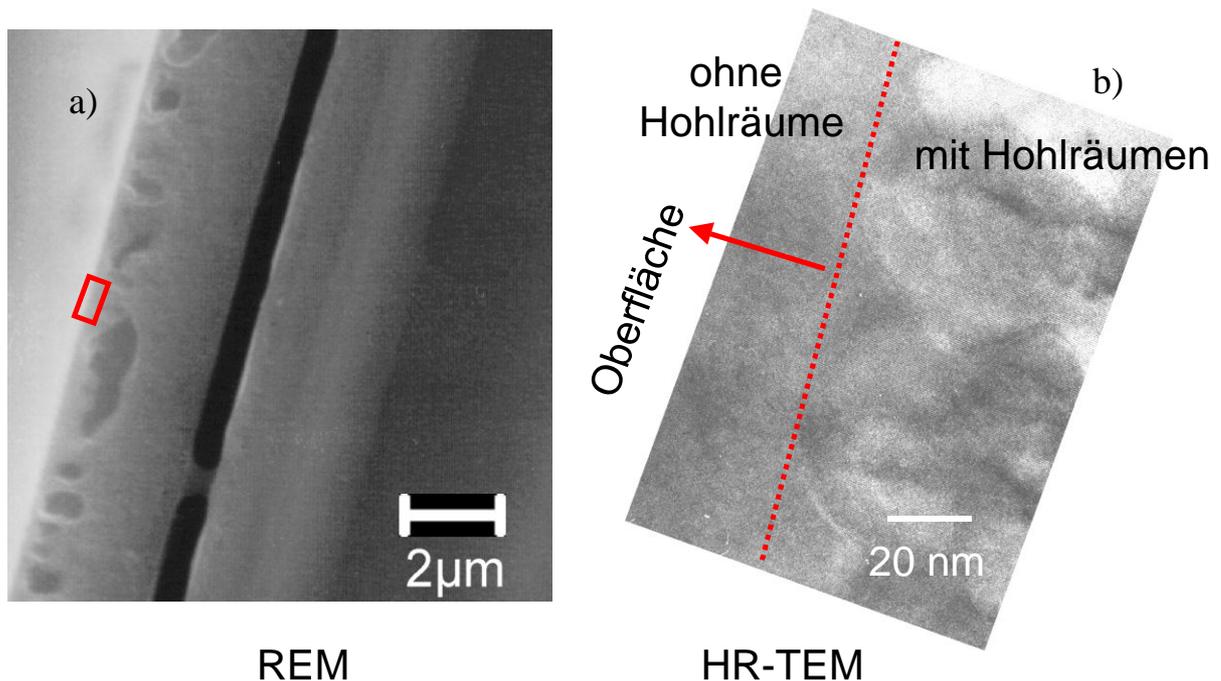


Abbildung 3.15 a-b: Schließen der Oberfläche bei der Kristallisation von porösem Si. a) Hohlräume bilden sich unterhalb einer geschlossenen Oberflächenschicht. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. b) Die hochauflösende TEM-Aufnahme zeigt, dass eine hohlraumfreie Oberflächenschicht existiert. Querbruchaufnahme mittels HR-TEM (Aufnahme hergestellt von M. Nerding, Institut für Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen).

### 3.4 Simulation der Kristallisation von porösem Silicium

Die numerische Simulation von komplexen physikalischen Ereignissen bietet die Möglichkeit, die Aussagekraft eines Modells zu überprüfen, indem die Ergebnisse der Simulationen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Diese Methode ist immer dann unumgänglich, wenn keine Möglichkeit besteht, die Ereignisse analytisch zu beschreiben, wie im Falle der Kristallisation von porösem Silicium. Die begrenzte Rechenleistung von Computern erzwingt für die Simulation vereinfachende Annahmen. Die Größe eines Hohlraums, wie er beispielsweise in Abbildung 3.14 dargestellt ist, erstreckt sich

teilweise über mehrere  $\mu\text{m}$ . Um eine reale einstündige Kristallisation eines Körpers mit einer Größe von nur einem  $\mu\text{m}^3$  dreidimensional in einer Simulation nachzubilden, müsste ca.  $10^{16}$  mal die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel (Phononenfrequenz mal Zeit) von ca.  $10^{11}$  Teilchen berechnet werden. Demnach ca.  $10^{27}$  Rechenoperationen. Selbst mit Rechnern, die  $10^9$  Operationen pro Sekunde berechnen können, würde dieses Unterfangen noch ca.  $10^{10}$  Jahre dauern. Zur Vereinfachung kann man die Simulation auf ein zweidimensionales, quadratisches Gitter beschränken, wie es schematisch in Abbildung 3.16 dargestellt ist. Ein ähnliches 2D-Modell, basierend auf anderen Anfangsbedingungen, ist in Ref. [93] zu finden.

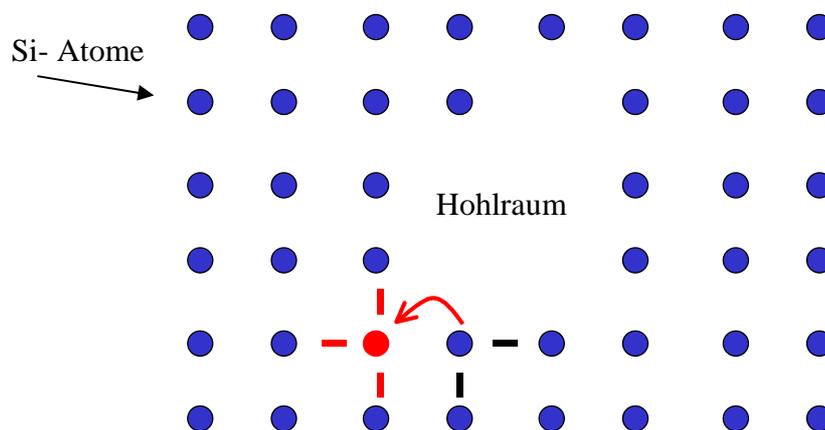


Abbildung 3.16: Zweidimensionales, quadratisches Gitter mit einem Hohlraum. Das Atom unterhalb des gebogenen Pfeils mit zwei Nachbarn wechselt den Platz und findet dort 3 Nachbarn.

In diesem 2D-Modell hat jedes Volumenatom vier, die Oberflächenatome haben je nach Position ein bis drei Nachbarn. Die Simulation berechnet für jedes Atom pro Zeiteinheit eine Wahrscheinlichkeit  $p$ , mit der ein Atom seinen Platz verlässt und einen benachbarten Platz einnimmt. Jeder der vier möglichen Si-Bindungen ist die gleiche Energie  $E_b$  zugeordnet. Die Energiebarriere  $dE$  ergibt sich aus der Differenz zwischen der Anzahl der Nachbarn vor ( $n_{alt}$ ) und nach ( $n_{neu}$ ) einem möglichen Platzwechsel gemäß

$$dE = (n_{alt} - n_{neu} + 1)E_b. \quad (3.6)$$

Je kleiner die Anzahl der alten  $n_{alt}$ , bzw. je größer die der neuen Nachbarn  $n_{neu}$ , desto wahrscheinlicher ist ein Platzwechselvorgang. Die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel berechnet sich gemäß:

$$p \propto A \cdot \exp\left(-\frac{(dE)}{kT}\right). \quad (3.4.1)$$

Mit einer geringen Wahrscheinlichkeit kann sich ein Atom von der Oberfläche lösen (desorbieren) und nach einem (hier geradlinigen) Flug in einer zufälligen Richtung entweder wieder auf einer Oberfläche kondensieren, oder aber das Berechnungsfeld verlassen. Für die Simulation wird die Konstante  $A$  und die Energie  $E_b$  als 1 angenommen, die Größe  $kT$  wird auf den hohen Wert 0.64 gesetzt, um in endlicher Zeit das Material umformen zu können. Die Poren werden als Startbedingung vereinfachend als zylinderförmig angenommen. Die oberflächennahe Schicht besitzt ein Fehlvolumen von 31 % und eine Breite der zylinderförmigen Kristallite von 15 Atomen. In der vergrabenen Schicht mit höherer Porosität haben die Restkristallite eine Breite von 5 Atomen. Abbildung 3.17 a zeigt die Anfangssituation mit einer niederporösen Oberflächenschicht und einem vergrabenen Bereich hoher Porosität. In Abbildung 3.17 b ... f sind die Ergebnisse der numerischen Simulation grafisch dargestellt, wobei zu beachten ist, dass die Anzahl der Iterationsschritte zwischen den jeweiligen Grafiken exponentiell ansteigt. Dieses einfache Modell zeigt die Bildung von *kleinen* Hohlräumen in einem Bereich *niedriger* Porosität und die Bildung von *großen* Hohlräumen (bzw. einer „Trennschicht“) aus einer vergrabenen Schicht mit *hoher* Porosität. Die Facettierung der Oberflächen, wie sie bei den Hohlräumen nach der Kristallisation beobachtet wurden, kann mit diesem einfachen Modell jedoch nicht gezeigt werden.

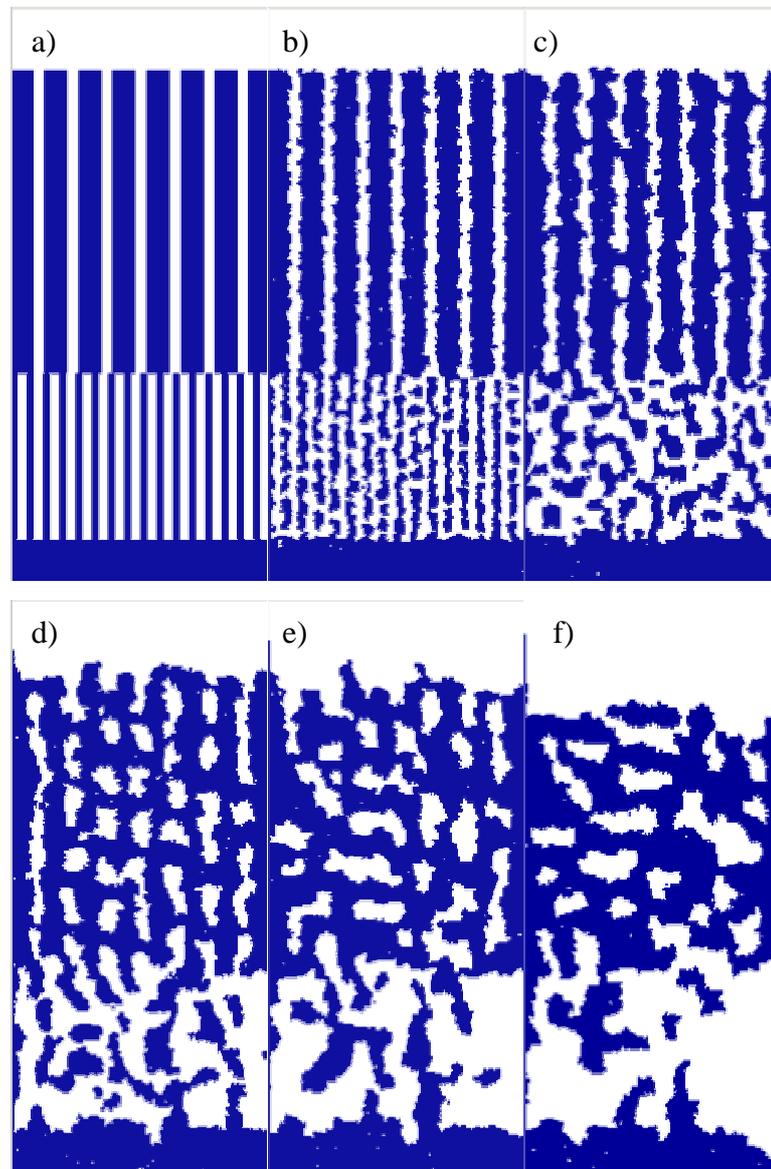


Abbildung 3.17: Simulation der Kristallisation einer porösen Doppelschicht. a) zeigt die Startbedingung aus zylindrisch angenommenen Poren. Von b) bis f) bilden sich, in einer von Bild zu Bild exponentiell ansteigenden Anzahl von Iterationsschritten, kleinere Hohlräume in der Oberflächenschicht und größere Hohlräume in dem vergrabenen, höherporösen Bereich.

Das reale Diamantgitter des Silicium-Kristalls lässt sich nur sehr grob mit einem quadratischen Gitter annähern. Eine genauere Annäherung erreicht man durch ein zweidimensionales, hexagonales Modell wie es in Abbildung 3.18 gezeigt ist.

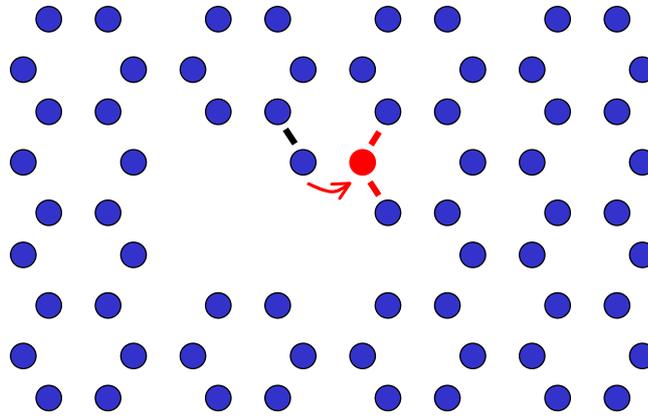


Abbildung 3.18: Zweidimensionales, hexagonales Gitter mit einem Hohlraum. Das Atom links oberhalb des Pfeils mit einem Nachbarn wechselt den Platz und findet dort zwei Nachbarn.

Zur Simulation eines solchen zweidimensionalen, hexagonalen Gitters kann man die Koordinaten der jeweiligen Gitterplätze, wie in Abbildung 3.19 gezeigt, definieren.

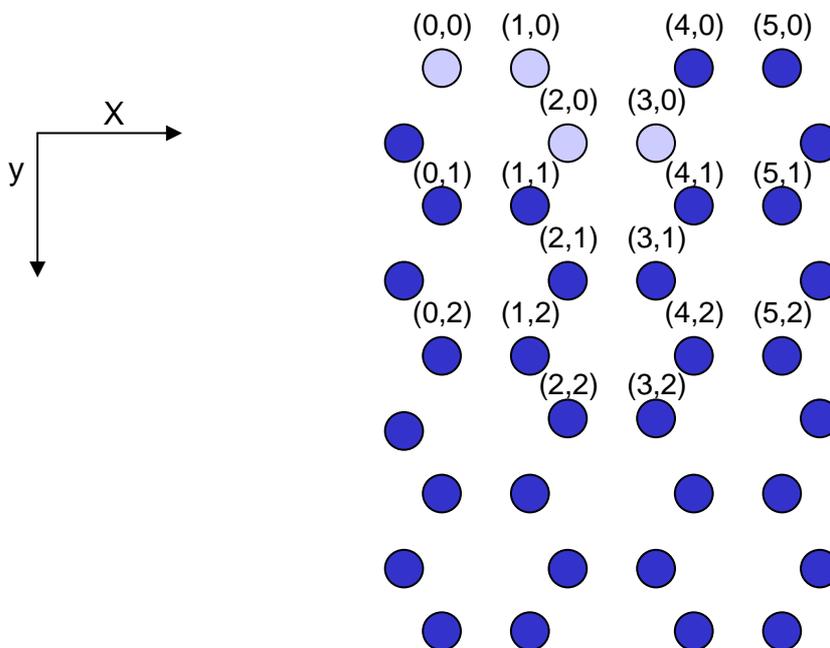


Abbildung 3.19: Koordinaten der Atome im hexagonalen Modell. Die Vierergruppe von Atomen oben links in der Grafik  $((0,0), (1,0), (2,0), (3,0))$  beschreibt durch Verschiebung in  $x$ - bzw. in  $y$ -Richtung die gesamte Gitterstruktur.

Das zweidimensionale, hexagonale Gitter ist eine gute Näherung der 2D-Projektion von (110)-orientiertem Silicium, wie sie in Abbildung 3.10 b zu sehen ist. Bei richtiger Wahl der Parameter ermöglicht dieses Modell, die Facettierung durch Energieminimierung nachzubilden.

Die an dieser Stelle vorgestellte zweidimensionale, hexagonale Simulation geht von einem Zweischichtsystem aus, wie es ebenfalls im quadratischen Fall (Abbildung 3.17) verwendet wurde. In der oberen Schicht haben die Restkristallite eine Breite von 16 Atomen, dazwischen befinden sich Poren einer Breite von 8 Atomen, demnach eine Porosität von  $P = 33\%$ . Darunter befindet sich eine höherporöse Schicht mit einer Dicke von 10 Atomen bei Abbildung 3.20, 30 Atomen bei Abbildung 3.21 und 80 Atomen bei Abbildung 3.22. Die Restkristallite haben in diesem Bereich eine Breite von 6 Atomen, dazwischen sind Poren mit einer Breite von ebenfalls 6 Atomen, demnach eine Porosität von  $P = 50\%$ . Abbildung 3.20 a, Abbildung 3.21 a und Abbildung 3.22 a zeigen die anfängliche poröse Struktur, während jeweils in b - f die simulierte Kristallisation mit deren Zwischenstadien gezeigt ist. Die Anzahl der Iterationsschritte  $n$ , steigt, wie angegeben, zwischen den jeweiligen Abbildungen an.

Dieses Modell bildet die Entstehung von Facetten nach, wie auch die Entstehung einer Trennschicht bei geeigneter Wahl der Dicke der vergrabenen, hochporösen Schicht. Man kann auch in Abbildung 3.21 c beobachten, dass es in der Simulation zu einer Trennschicht kommen kann, die zwei Maxima in der Hohlraumdichte ausweist, wie es auch in Abbildung 3.31 b gezeigt ist. Interessanterweise verschwinden diese zwei Maxima wieder bei fortgeschrittener Kristallisationszeit zu Gunsten einer Trennschicht mit nur einem Maximum, wie in Abbildung 3.31 f gezeigt. Bei zu dicker vergrabener, hochporöser Schicht wie in Abbildung 3.22 nimmt die mechanische Stabilität der Trennschicht gegenüber Abbildung 3.21 wieder zu, ein Effekt der auch experimentell wie in Abbildung 3.31 b gezeigt auftritt.

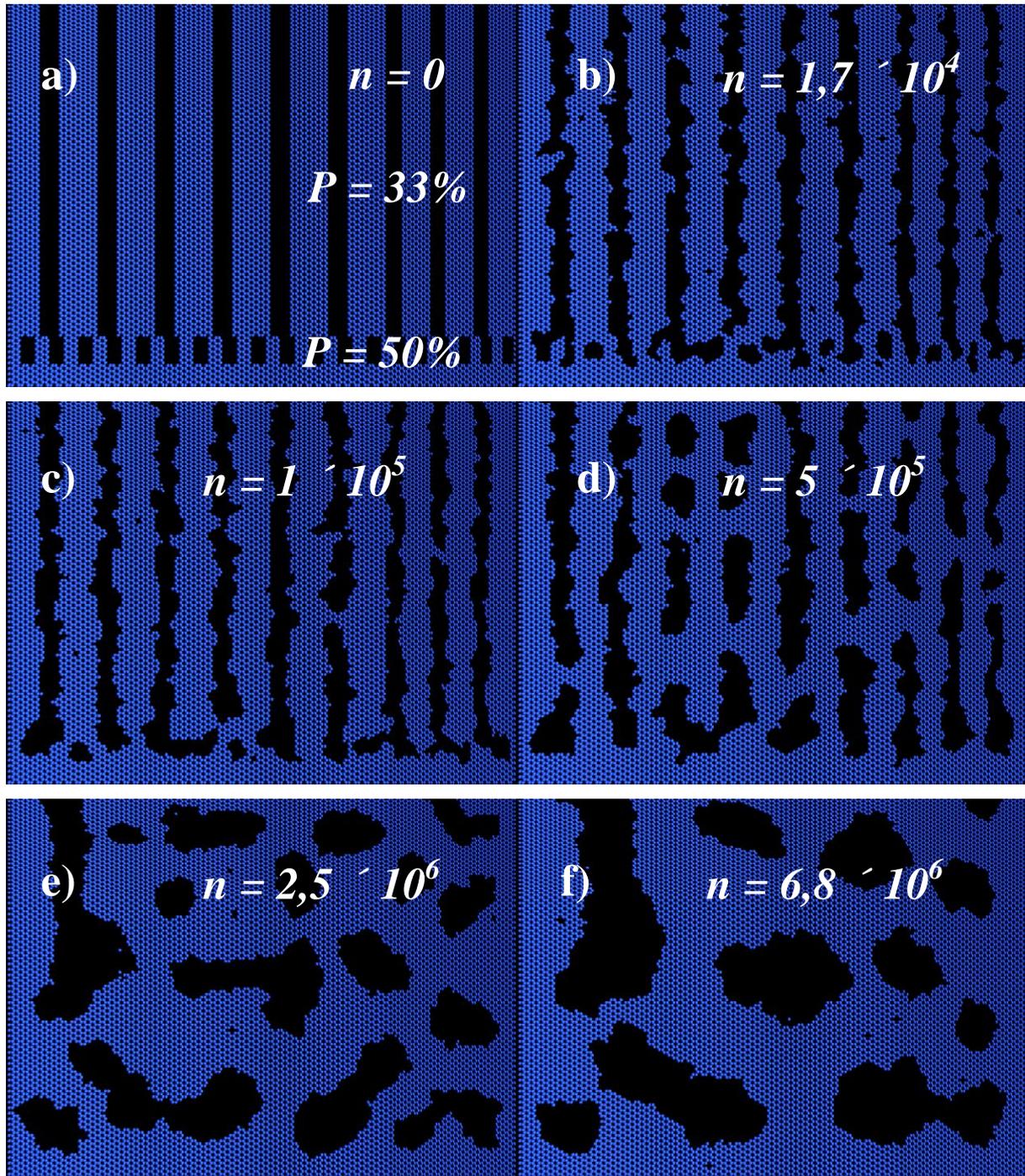


Abbildung 3.20: Simulation der Kristallisation porösen Si mit einem hexagonalen Modell. a) Startbedingung mit einer 33% porösen Si-Schicht an der Oberfläche und einer 50% porösen, vergrabenen Schicht mit einer Dicke von 10 Atomen. Von b - f) formen sich die Schichten mit einer zunehmenden Anzahl von Iterationsschritten  $n$  um und bilden facettierte Hohlräume. In c) ist ansatzweise die Bildung einer Trennschicht zu sehen, die in d) wieder verschwindet. Eine weitere Vergrößerung der Hohlräume mit größer werdender Anzahl der Rechenschritte  $n$  führt nicht zu einer „Trennschicht“ aus dem vormals hochporösen Bereich.

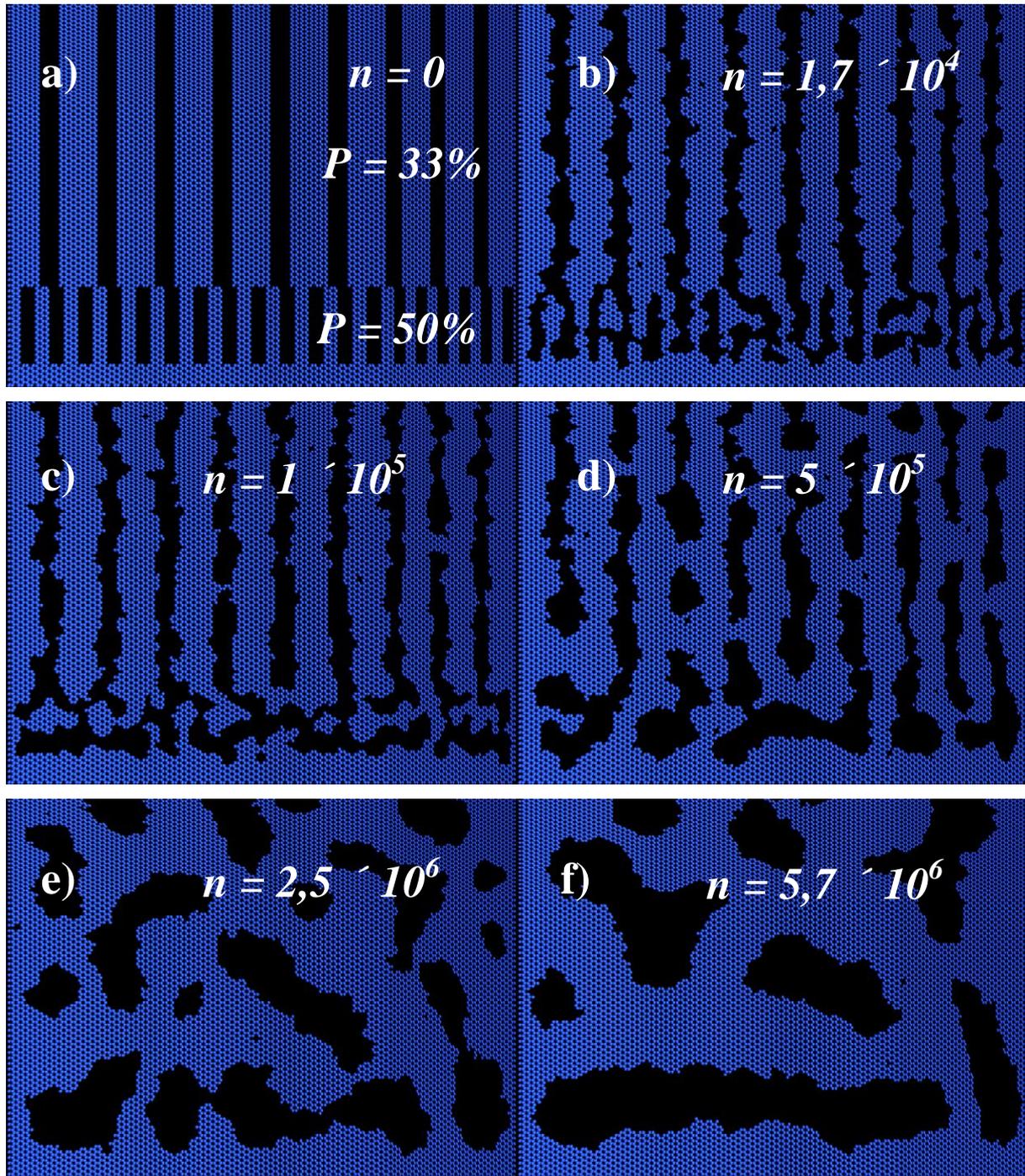


Abbildung 3.21: Simulation der Kristallisation porösen Siliciums mit einem hexagonalen Modell. a) Startbedingung mit einer 33% porösen Si-Schicht an der Oberfläche und einer 50% porösen, vergrabenen Schicht mit einer Dicke von 30 Atomen. Von b - f) formen sich die Schichten mit einer zunehmenden Anzahl von Iterationsschritten  $n$  um und bilden facettierte Hohlräume. In c) ist besonders deutlich zu erkennen, dass sich aus dem hochporösen Bereich eine Doppelschicht bildet, die in d) wieder verschwindet. Die weitere Vergrößerung der Hohlräume führt in f) zu einer „Trennschicht“ aus dem vormals hochporösen Bereich.

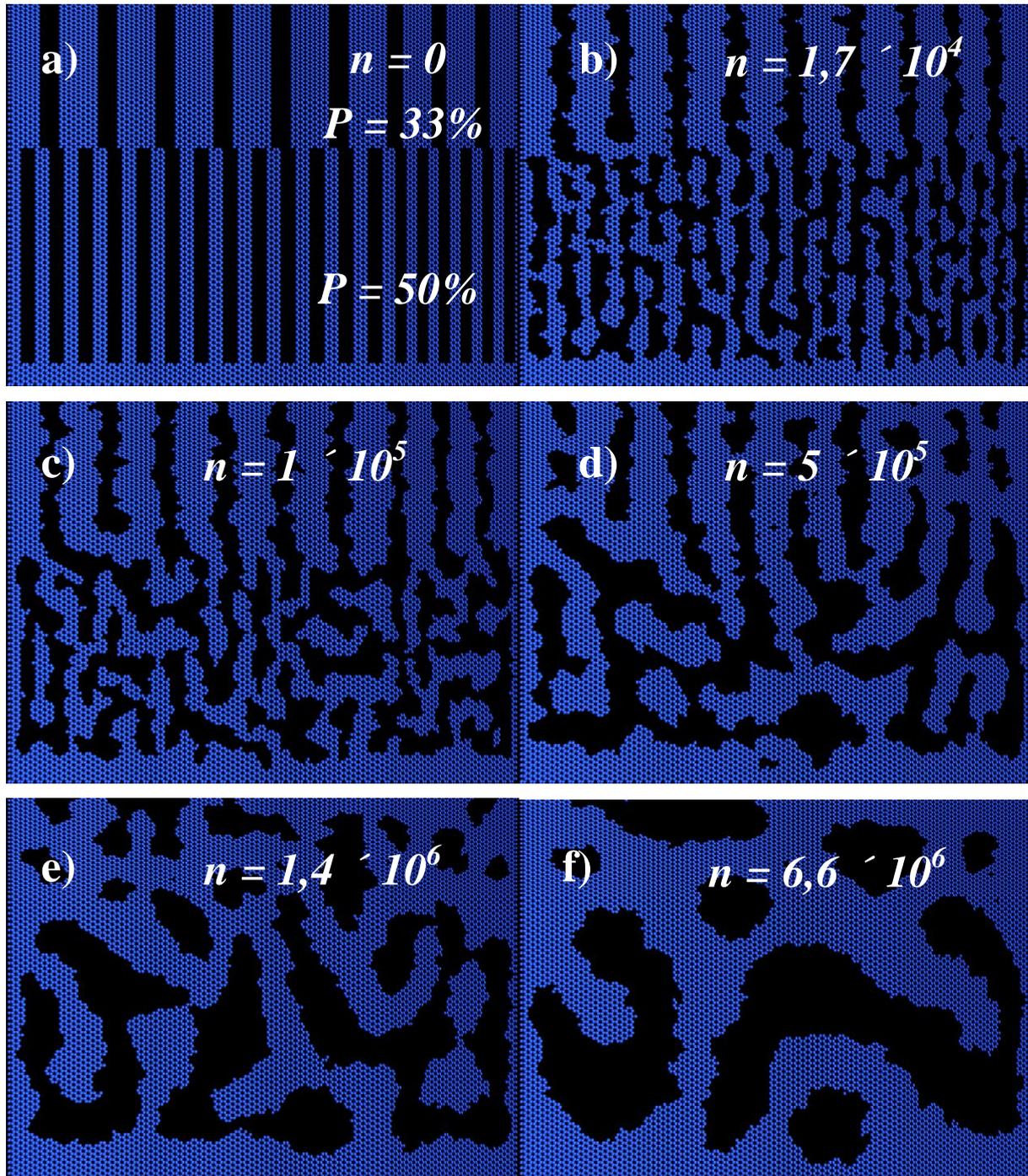


Abbildung 3.22: Simulation der Kristallisation porösen Siliciums mit einem hexagonalen Modell. a) Startbedingung mit einer 33% porösen Si-Schicht an der Oberfläche und einer 50% porösen vergrabenen Schicht mit einer Dicke von 80 Atomen. Von b - f) formen sich die Schichten mit einer zunehmenden Anzahl von Iterationsschritten  $n$  um und bilden facettierte Hohlräume. Es bildet sich bei dieser dicken, hochporösen Schicht nach der Kristallisation keine definierte Trennschicht aus.

Der Rechenaufwand für die atomare Betrachtungsweise bei vorangehender Simulation ist enorm groß, da für jedes einzelne Atom die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel berechnet werden muss. Eine andere Möglichkeit bietet sich, wenn man anstatt der Diffusion einzelner Atome ganze Hohlräume diffundieren lässt. In diesem „Hohlraum-Diffusionsmodell“ haben Hohlräume eine von ihrer Größe abhängige Diffusionsgeschwindigkeit  $v_{dif}$ , also  $v_{dif} = f(r)$ . Berühren sich zwei Hohlräume, vereinigen sie sich zu einem größeren Hohlraum mit einem Volumen, welches der Summe der Volumina der zwei einzelnen Hohlräume entspricht. Der Mittelpunkt des größeren Hohlräume befindet sich dann im Schwerpunkt der zwei einzelnen Hohlräume vor der Vereinigung, wie es schematisch in Abbildung 3.23 gezeigt ist.

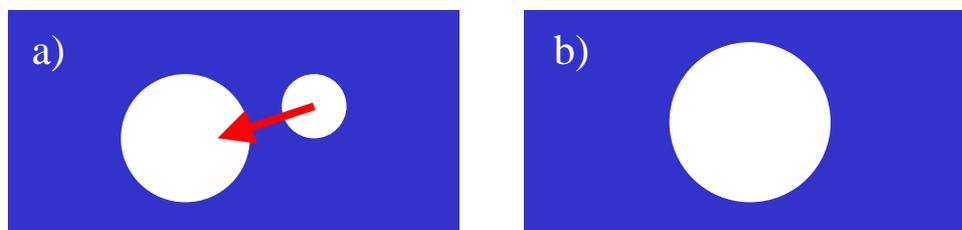


Abbildung 3.23: Vereinigung von a) zwei Hohlräumen, zu b) einem größeren Hohlraum im Schwerpunkt der zwei einzelnen Hohlräume vor der Vereinigung

Sobald ein Hohlraum eine Größe erreicht hat, die einem bestimmten Vielfachen der Anfangshohlraumgröße  $r_0$  entspricht (z.B. hier  $5 \times r_0$ ), entsteht nach der Vereinigung kein kugelförmiger Hohlraum mehr, sondern die zwei Hohlräume lagern sich zusammen und diffundieren dann gemeinsam mit einer entsprechend ihrem Volumen geringeren Diffusionsgeschwindigkeit, wodurch der Beobachtung Rechnung getragen wird, dass Hohlräume ab einer bestimmten Größe nicht mehr Kugelförmig sondern eher schlauchförmig sind. Diese Art der Simulation ermöglicht eine dreidimensionale Nachbildung der Kristallisation von porösem Silicium. Die Anfangsbedingung der Simulation ist ein mit Hohlräumen gefüllter Würfel, entsprechend einem Körper aus porösem Silicium. Die Anfangsgröße (bzw. Radien) der Hohlräume ist  $r_0 + x$ , wobei  $x$  eine (in den Berechnungen dieser Arbeit) zufällige Zahl zwischen 0 und  $(0,41 \times r_0)$  darstellt. Dadurch hat bei der Startaufstellung jeder Hohlraum einen zufälligen Radius, wodurch nach Zusammenschlüssen vermieden wird, dass sich Hohlräume bevorzugter Größen bilden. Ohne diese Maßnahme hätten alle Hohlräume, die sich aus  $n$  Hohlräumen gebildet haben, ein diskretes Volumen von  $n \times V_0$ , bzw. diskrete Radien. In jedem Rechenschritt wandert ein Hohlraum in einer zufälligen Richtung um einen Betrag  $a(r)$ , wobei  $a(r)$  eine Funktion des Hohlraumradius  $r$  ist.

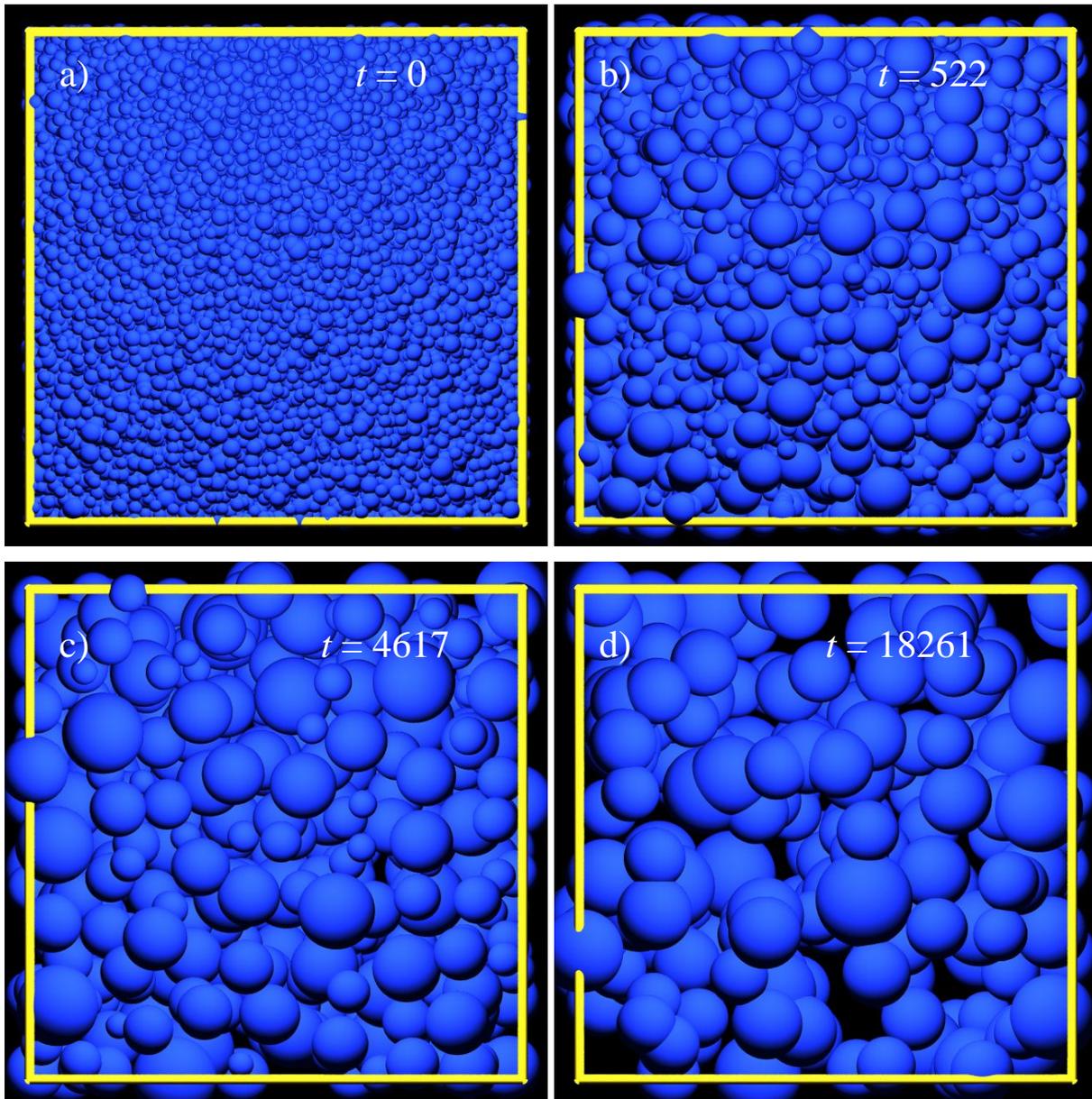


Abbildung 3.24: Dreidimensionale Simulation der Kristallisation von porösem Silicium. a) zeigt die Anfangsbedingung mit kleinen Hohlräumen. b - d) zeigt die simulierte Kristallisation nach  $t$  Iterationsschritten. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Hohlraumradius  $r$  gemäß  $v_{\text{dif}} \sim r^{-2}$  ab.

Wie einfach zu erkennen ist, werden die Hohlräume, wie sie in Abbildung 3.24 gezeigt wird, mit einer zunehmenden Anzahl von Iterationsschritten (bzw. Diffusionsschritten) immer größer. Wenn man nun von der Größe der Hohlräume ein Histogramm anfertigt, so stellt man fest, dass die Größe der Hohlräume einer logarithmischen Normalverteilung  $\Lambda(r)$  gemäß

$$\Lambda(r) = \frac{A}{wr\sqrt{2p}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(r/x_c)}{w}\right)^2\right) \quad (3.4.2)$$

folgt, wobei  $w$  eine Kenngröße für die Verteilungsbreite,  $x_c$  den Median der Verteilung und  $A$  einen Skalierungsfaktor angibt. Eine wichtige Fragestellung bei diesem Modell ist, wie die Mobilität der Hohlräume von deren Größe abhängt, bzw. wie weit ein Hohlraum in Abhängigkeit seiner Größe pro Diffusionsschritt diffundiert. In dieser Arbeit wurden drei mögliche Abhängigkeiten simuliert und zwar i)  $v_{dif} \sim r^{-1}$ , ii)  $v_{dif} \sim r^{-2}$  und iii)  $v_{dif} \sim r^{-3}$ . In allen drei Szenarien mündet die Hohlraumgrößenverteilung in eine Lognormalverteilung, jedoch wächst das Maximum der Verteilung unterschiedlich schnell, wie es in Abbildung 3.25 gezeigt ist.

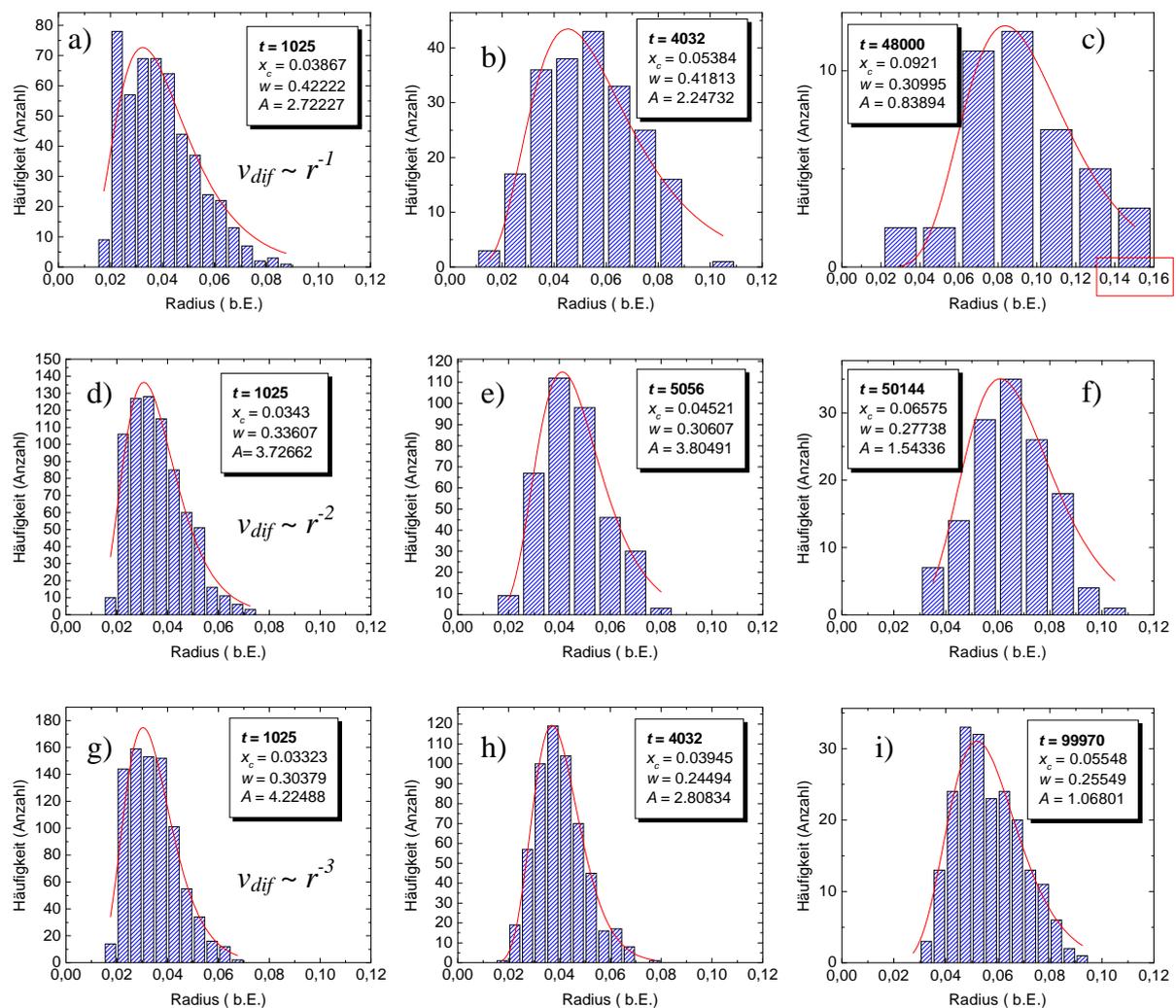


Abbildung 3.25: Histogramme von Hohlraumgrößenverteilungen aus Simulationen, basierend auf dem Modell der Diffusion von Hohlräumen mit Radius  $r$  mit der Annahme, die Diffusionsgeschwindigkeit  $v_{dif}$  ist proportional zu: a - c)  $v_{dif} \sim r^{-1}$ , d - f)  $v_{dif} \sim r^{-2}$  und g - i)  $v_{dif} \sim r^{-3}$ . Die Anzahl der Iterationsschritte steigt von links nach rechts spaltenweise an.

Abbildung 3.26 zeigt die Veränderung des Medians der Hohlraumgrößenverteilungen mit fortschreitender Anzahl von Iterationsschritten  $t$  für alle Szenarien  $v_{diff} \sim r^{-i}$  für  $i = 1 \dots 3$ . Nach einer etwas verrundeten Anfangsphase geht der Verlauf in halb-logarithmischer Auftragungsweise in einen linearen Anstieg über, mit einer Steigung, die mit größer werdendem Exponenten  $i$  abnimmt.

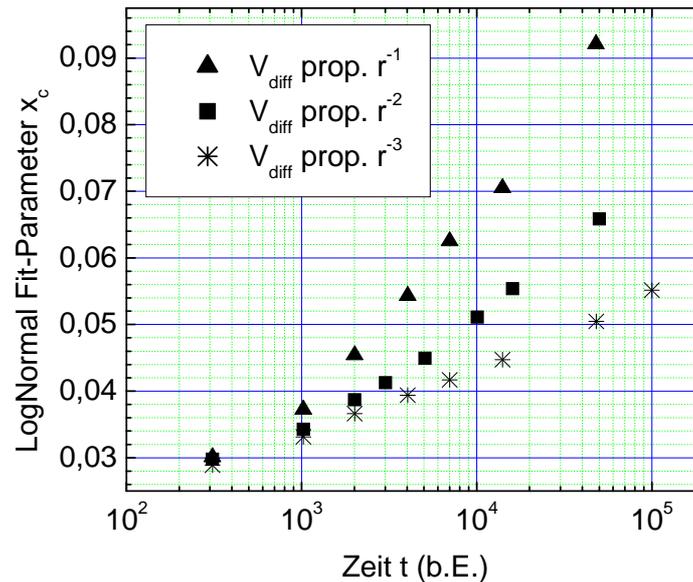


Abbildung 3.26: Vergrößerung des Medians  $x_c$  der Hohlraumgrößenverteilungen aus den Simulationen nach dem Hohlraum-Diffusionsmodell. Nach einem anfänglichen Knick bei ca. 1000 Diffusionsschritten münden alle Szenarien in einen linearen Anstieg in halb-logarithmischer Auftragungsweise mit unterschiedlicher Steigung.

Abbildung 3.27 zeigt einen Vergleich der Histogramme von a) kristallisiertem, porösen Silicium, hergestellt aus p-Typ Wafern mit einem spezifischen Widerstand von  $r = 0.007 \Omega \text{ cm}$ , mit einem Ätzstrom von  $J_{ätz} = 12 \text{ mA cm}^{-2}$ . Kristallisiert im Vakuum für 2h bei  $T = 1050 \text{ °C}$  und b) einer simulierten Kristallisation nach  $t = 1025$  Iterationsschritten. In beiden Fällen führt die Kristallisation zu einer Lognormalverteilung der Hohlraumgröße wie es ebenso bezüglich der Korngröße nach dem Kornwachstum durch die Festphasenkristallisation von Silicium beobachtet wurde [31].

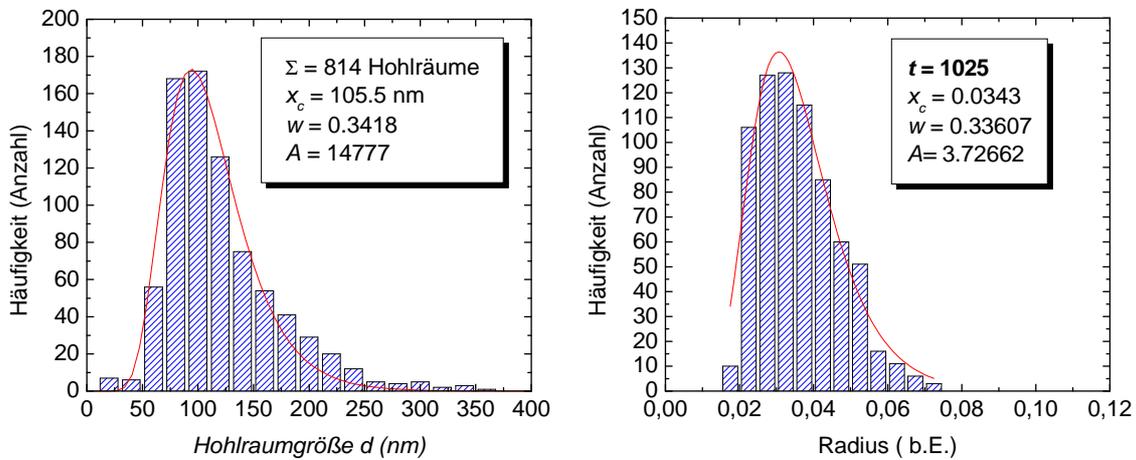


Abbildung 3.27: Histogramme von Hohlraumgrößen mit eingezeichneter Fit-Funktion, einer Lognormalverteilung. a) Gemessene Hohlraumgrößen von kristallisiertem, porösem  $p$ -typ Silicium mit einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 0,007$  W cm. Es wurden insgesamt  $N = 814$  Hohlräume aus REM-Querbruchaufnahmen ausgezählt. b) Hohlraumgröße aus 3-D-Simulation gemäß Abbildung 3.25  $d$  nach  $t = 1025$  Iterationsschritten mit  $v_{diff} \sim r^{-2}$ .

Die Auszählung und das Ausmessen von Hohlräumen in quasi-monokristallinen Si-Schichten erfolgen in einem mehrstufigen Verfahren. Zunächst werden die Umrisse der Hohlräume von rasterelektronenmikroskopischen Querbruchaufnahmen auf ein Papier übertragen. Diese kontrastreichen Strukturen können dann mit einem Bildbearbeitungsprogramm wie z.B. Image-Tool der Firma Scion Corp [94], automatisch auf Größe und Häufigkeit analysiert werden. Für die Bestimmung der tatsächlichen Größe von Hohlräumen eignen sich am besten transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen, wie sie in Abbildung 3.28 a und b gezeigt sind.

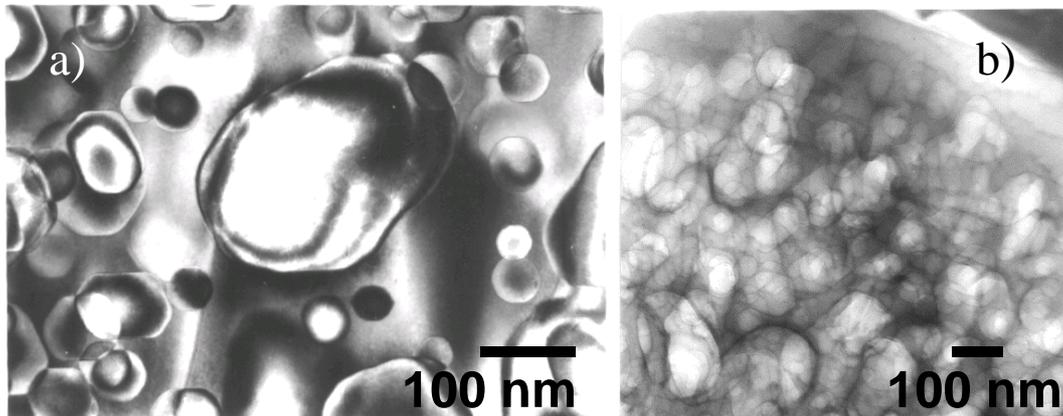


Abbildung 3.28: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von quasi-monokristallinen Si-Schichten. Durchsicht durch eine QMS-Schicht, hergestellt aus p-Typ Silicium mit einem spezifischen Widerstand von a)  $r = 0,03 \Omega \text{ cm}$  und b)  $r = 0,007 \Omega \text{ cm}$ .

Wenn man die Ergebnisse aus der Simulation nach dem Modell der Diffusion von Hohlräumen in einer ähnlichen Durchsichtweise darstellt, wie es bei der Transmissionselektronenmikroskopie der Fall ist, so findet man eine verblüffende Ähnlichkeit zwischen den Bildern aus der Simulation und den TEM-Aufnahmen von quasi-monokristallinem Silicium.

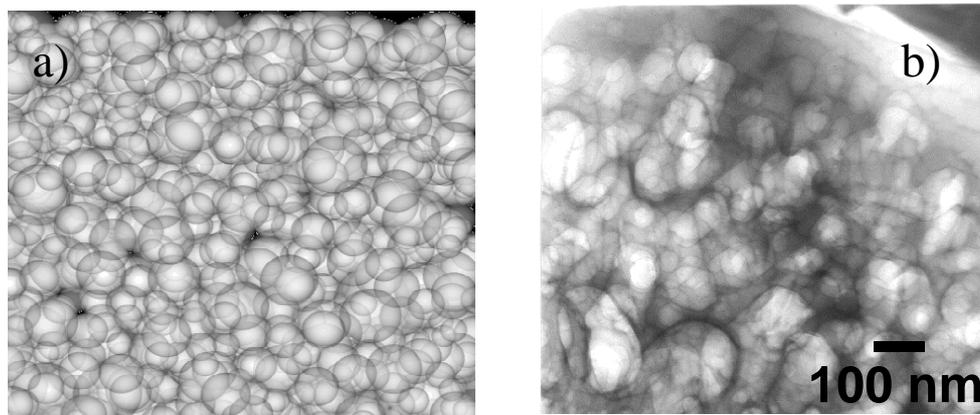


Abbildung 3.29: Vergleich zwischen simulierter und realer TEM-Durchsichtaufnahme. a) Simulation nach dem Hohlraum-Diffusionsmodell, dargestellt als halbtransparente Kugeln. b) TEM-Aufnahme einer quasi-monokristallinen Si-Schicht, hergestellt aus einem Wafer mit einem spezifischen Widerstand von  $r = 0,007 \Omega \text{ cm}$ , mit einer typischen Hohlraumgröße um 100 nm.

### 3.5 Eigenschaften der Trennschicht

Abbildung 1.1 zeigt schematisch einen Kreisprozess für die Herstellung von Bauelementen mit dem Transferprozess. Der Prozess beginnt mit der Herstellung einer dünnen, abtrennbaren Schicht auf einem Si-Wafer. In dieser Schicht können Bauelemente hergestellt werden, solange sich der Dünnsfilm auf dem Wafer befindet. In einem nächsten Schritt wird auf die Vorderseite, also auf den Dünnsfilm, ein Fremdsubstrat z.B. durch Kleben aufgebracht. Durch mechanische Kraft wird dann an der Sollbruchstelle, der sogenannten Trennschicht, das Substrat von dem Dünnsfilm getrennt. Nach dem Transfer des Dünnsfilms von dem Wafer auf ein Fremdsubstrat steht der Wafer für weitere Zyklen zur Verfügung; ein Aspekt der besonders für Solarzellen eine zentrale Rolle spielt, jedoch u. U. auch bei der Herstellung von Chips für kostengünstige Massenanwendungen relevant sein kann.

Dieser Kreisprozess verlangt eine Trennschicht, die die Bauelementschicht auf dem Wafer fixiert und den bei der Bauelementherstellung auftretenden mechanischen Spannungen und Belastungen standhält, nach dem Aufkleben auf Glas oder Plastikfolie jedoch einen Transfer ohne Bruch des Wafers ermöglicht. Diese beiden gegenläufigen Forderungen erlauben bisher nur ein kleines, aber reproduzierbares Prozessfenster. Ein sehr exaktes Anpassen der Ätz- und Kristallisationsparameter ist daher von großer Bedeutung. Im einfachsten Fall ist die Herstellung der Trennschicht das Erzeugen einer vergrabenen hochporösen Si-Schicht, die durch einen Sprung im zeitlichen Verlauf der Stromdichte zu erreichen ist. Um jedoch eine Trennschicht mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, genügt ein einfacher Sprung in der Stromdichte allerdings nicht.

Für die Herstellung einer vergrabenen Schicht mit hoher Porosität muss mit hoher Stromdichte geätzt werden. Mit der hohen Stromdichte geht eine hohe Wasserstoffentwicklung an der Grenzfläche zwischen porösem Si und Wafer einher. Dieser Wasserstoff muss durch die Poren entweichen. Dabei darf der Wasserstoffdruck in der vergrabenen Schicht nicht soweit ansteigen, dass die poröse Membran vom Wafer abgesprengt wird (vgl. Abbildung 3.4). Dieser Druck ist eine Funktion der Dicke  $d$  der porösen Schicht und der Ätzstromdichte  $J$ . Alternativ kann für das Ätzen der vergrabenen hochporösen Si-Schicht die Ätzflüssigkeit durch eine Lösung mit einer geringeren HF-Konzentration ausgetauscht werden. In diesem Fall wird bei unveränderter Stromdichte ebenfalls eine höhere Porosität erzeugt.

Die Porosität in der vergrabenen, hochporösen Schicht muss einerseits so hoch gewählt werden, dass der Si-Anteil, der in der Trennschicht zurückbleibt, gering genug ist, um einen

späteren Transfer der Membran zu ermöglichen. Andererseits darf nicht durch eine zu hohe Porosität und einem damit einhergehenden zu geringen Si-Anteil die mechanische Stabilität der Trennschicht soweit herabgesetzt werden, dass sich die Membran während des Prozesses vom Substrat löst, wie es beispielsweise in Abbildung 3.4 gezeigt ist.

Die Dicke der vergrabenen hochporösen Si-Schicht muss so eingestellt werden, dass nach der Kristallisation eine Schicht entsteht, die in senkrechter Richtung zur Waferoberfläche genau *ein* Maximum im Hohlraumanteil hat (vgl. Abbildung 3.31 a).

Abbildung 3.30 zeigt die Möglichkeiten eines zeitlichen Stromdichteverlaufs und die beobachtete Abhängigkeit der Position der Trennschicht von dem Übergang von der Niedrig- auf die Hochstromphase. Eine mögliche Erklärung dafür wird im Folgenden beschrieben. Beim Ätzen mit geringen Stromdichten (z.B.  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA cm}^{-2}$ ) entsteht poröses Si an der Grenzfläche  $G_{p-w}$  zwischen der bereits erzeugten porösen Si-Schicht und dem Wafer. Diese Aussage gilt, solange der ohmsche Widerstand durch den Elektrolyten ( $R_{\text{Elektrolyt}}$ ), der sich in den Poren befindet, klein ist gegenüber dem Widerstand der porösen Schicht  $R_{\text{Por-Si}}$  in senkrechter Richtung zur Waferoberfläche. Die für den Ätzprozess notwendigen Fluorionen müssen durch die gesamte Pore von der Oberfläche her kommend bis zum Porenboden (Grenzfläche  $G_{p-w}$  zwischen Wafer und porösem Si) gelangen. Mit steigender Wasserstoffentwicklung im Porenboden wird der Transport dieser Ionen erschwert – der elektrische Widerstand  $R_{\text{Elektrolyt}}$  erhöht sich. Der Widerstand  $R_{\text{Elektrolyt}}$  ist wegen des querschnittverengenden Gasstromes eine Funktion der Stromdichte ( $R_{\text{Elektrolyt}}(J_{\text{ätz}})$ ), der Widerstand durch die poröse Schicht  $R_{\text{Por-Si}}$  ist eine Funktion der Schichtdicke und der Porosität  $R_{\text{Por-Si}}(d, P)$ . Wenn nun der Widerstand  $R_{\text{Elektrolyt}}(J_{\text{ätz}})$  wegen der höheren Stromdichte ansteigt, kann er in Abhängigkeit der Stromdichte größer werden als der Widerstand der porösen Schicht in Richtung senkrecht zur Waferoberfläche. In diesem Fall findet die Ätzung dann nicht mehr an der Grenzfläche  $G_{p-w}$ , sondern inmitten der bereits geätzten porösen Si-Schicht [14] statt. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es für das Wiederverwenden der Wafer von Vorteil, wenn sich die Trennschicht an der Grenzfläche  $G_{p-w}$  ausbildet.

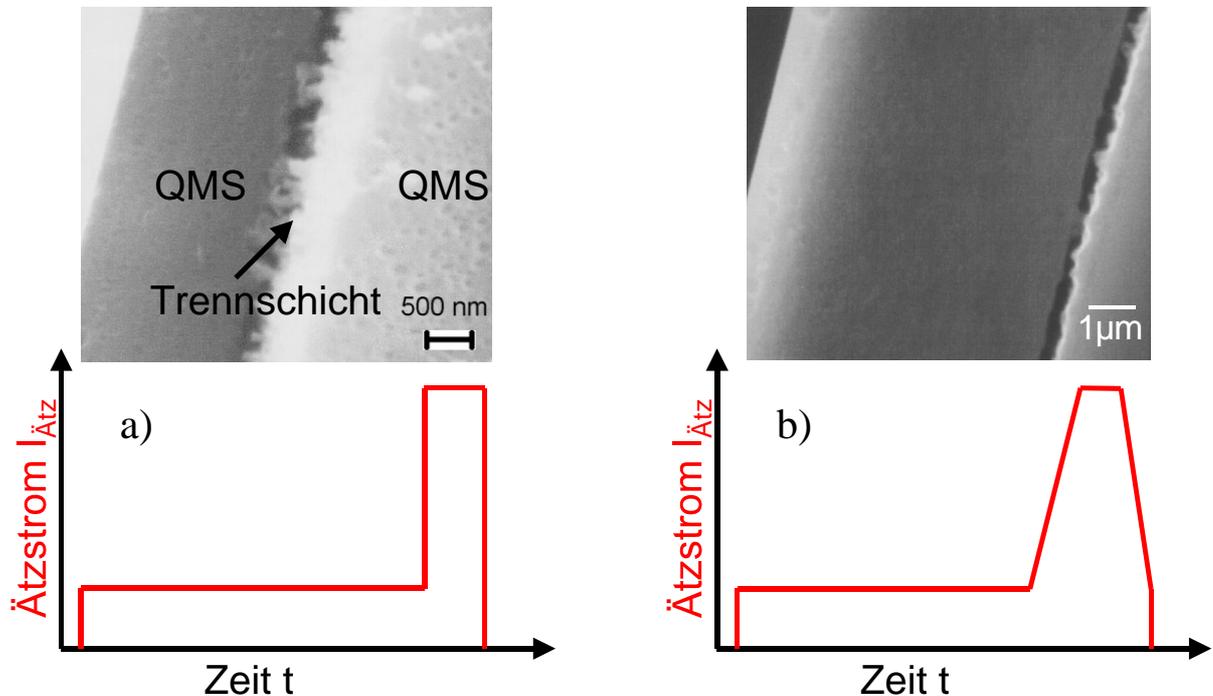


Abbildung 3.30: Zeitlicher Verlauf der Stromdichte und der Einfluss auf die Position der Trennschicht. a) Ein Sprung in der Stromdichte erzeugt eine Trennschicht inmitten der porösen Si-Schicht. b) Eine Rampe während des Übergangs von der Niedrig- auf die Hochstromphase erzwingt die Entstehung der Trennschicht an der Grenzfläche zwischen Substrat und porösem Si.

Wird anstelle eines Sprungs in dem Verlauf der Stromdichte der Strom durch eine Rampe kontinuierlich bis auf das für die Herstellung der Trennschicht erforderliche Maß erhöht, so bildet sich die Trennschicht an der Grenzfläche  $G_{p-w}$ . Bei dieser Prozessführung entsteht während der kontinuierlichen Stromdichteerhöhung an der Grenzfläche  $G_{p-w}$  poröses Si mit stetig steigender Porosität. Der spezifische Widerstand von porösem Silicium steigt mit größer werdender Porosität an [95]. Man kann also durch eine Stromrampe anstelle eines Sprungs herbeiführen, dass trotz steigender Stromdichte und damit einhergehendem größer werdendem Widerstand durch den Elektrolyten, die Ätzung des porösen Si an der Grenzfläche  $G_{p-w}$  verbleibt. Diese Erkenntnis ist für einen Prozess, der ein Recycling von Wafern vorsieht, von tragender Bedeutung. Wenn nach dem Bauelementprozess die Membran vom Wafer getrennt wird, ist die Waferoberfläche unter Umständen direkt ohne einen zusätzlichen Polierschritt für einen neuen Zyklus verwendbar. Die durch den vorigen Prozess entstandene Oberflächenrauigkeit im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich stellt für Solarzellenprozesse keine Beeinträchtigung dar, da die Oberfläche in einem Texturierungsschritt nach der Epitaxie ohnehin durch eine Texturätze pyramidal strukturiert wird.

Ein weiterer wichtiger Parameter für die Gestaltung der Trennschicht ist die Dicke der vergrabenen hochporösen Schicht. Hochporöses Si bildet bei einer Hochtemperaturbehandlung bei  $T > 1000^\circ\text{C}$  in orthogonaler Richtung zur Waferoberfläche keine Gleichverteilung der Hohlräume aus. Vielmehr entsteht eine Schichtfolge mit abwechselnd hoher und niedriger Konzentration an Hohlräumen mit dem Periodenabstand  $d_s$ . Der Periodenabstand wird stark von der Morphologie des porösen Si beeinflusst. So hat beispielsweise eine mesoporöse Schicht wie die Trennschicht aus Abbildung 3.31 b mit einer Porosität von ca.  $P = 40\%$  einen Periodenabstand von  $d_s \approx 500$  nm, während die nanoporöse Schicht aus Abbildung 3.32 mit einer Porosität um  $P = 50\%$  [65] einen Periodenabstand von  $d \approx 2\mu\text{m}$  aufweist.

Abbildung 3.31 a-b zeigt rasterelektronenmikroskopische Querbruchaufnahmen von zwei quasi-monokristallinen Si-Filmen mit unterschiedlich dicken Trennschichten. In Abbildung 3.31 a ist die Dicke der hochporösen Si-Schicht so gewählt, dass nach der Kristallisation genau ein Maximum in der Hohlraumkonzentration entsteht. In Abbildung 3.31 b ist die Dicke zu groß gewählt, so dass zwei Maxima in der hochporösen Si-Schicht nach der Kristallisation vorliegen. In diesem Fall bildet sich keine Trennschicht aus, die hinsichtlich der Abtrennbarkeit der Membran die gewünschten mechanischen Eigenschaften aufweist.

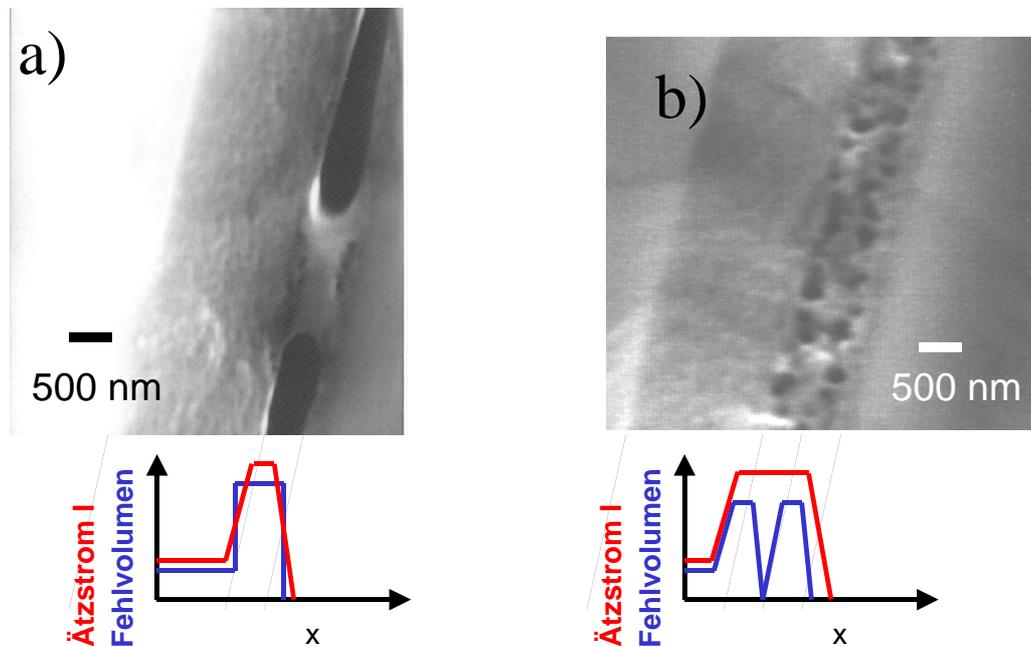


Abbildung 3.31: Die Dicke der hochporösen vergrabenen Schicht ist entscheidend für die mechanische Festigkeit der Trennschicht nach der Kristallisation. Eine zu dicke hochporöse Schicht hat je nach Dicke mehrere Maxima in dem örtlichen Verlauf des Fehlvolumens.

Ätzt man eine hochporöse Si-Schicht mit einer Dicke  $d \gg d_s$ , so ergeben sich abwechselnd mehrere Lagen mit hoher und niedriger Hohlräumdicke, wie in Abbildung 3.32 gezeigt. Möglicherweise lassen sich solche Schichten als optische Diffusoren oder durch die große Oberfläche in Gas-Sensoren einsetzen.

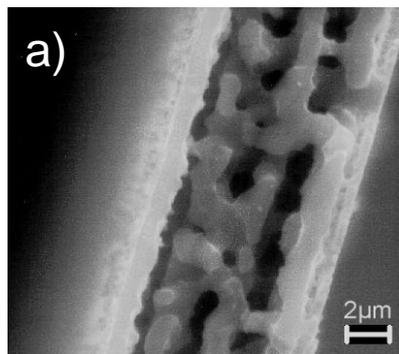


Abbildung 3.32 Kristallisiertes hochporöses Silicium mit alternierender Hohlräumdicke in Richtung senkrecht zur Waferoberfläche. Es sind bei dieser Schicht drei Maxima und vier Minima in der Hohlräumdicke vorhanden, die diese Schicht zu einem Mehrlagensystem machen, obwohl vor der Kristallisation die Porosität über die Schichtdicke nahezu konstant war. Kristallisation bei  $T = 1050^\circ\text{C}$  für 2 h bei  $1 \dots 3 \cdot 10^6$  mBar

## Kapitel 4

### Quasi-monokristallines Si

Im vorigen Kapitel wurden die Herstellung von porösem Silicium und die morphologischen Veränderungen diskutiert, die mit einer Hochtemperaturbehandlung einhergehen. Das poröse Silicium verliert dabei seine poröse Struktur und liegt nach der Kristallisation in quasi-kompakter Form vor wie es z.B. in Abbildung 3.6 gezeigt ist. Da es sich bei diesem Material um monokristallines Silicium mit eingeschlossenen Hohlräumen, ähnlich einem „Schweizer Käse“ handelt, es also, abgesehen von den Störungen durch die Hohlräume, monokristallin ist, haben wir dieses Material „quasi-monokristallines Silicium“, kurz QMS genannt [15]. Abbildung 4.1 zeigt verschiedene Morphologien von QMS-Schichten, die durch die Wahl des spezifischen Widerstandes der Ausgangswafer, durch die Schichtdicke und durch das Ätzstromprofil eingestellt werden können. Dabei gilt generell: Eine hohe Porosität mit einer nanoporösen Struktur (niedrige Dotierung und/oder hohe Ätzstromdichten  $J_{\text{ätz}}$ ) bildet quasi-monokristallines Si mit großen Hohlräumen, während mesoporöses Silicium mit einer niedrigen Porosität quasi-monokristallines Si mit kleinen Hohlräumen bildet (hohe Dotierung und/oder niedrige Stromdichte). Alle p-Typ dotierten Schichten sind 2 h lang bei  $T = 1050 \text{ °C}$  im Vakuum bei  $2 \times 10^{-6} \text{ mBar}$  kristallisiert worden. Abbildung 4.1 a zeigt einen Film mit einer Dicke von ca.  $d \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Der spezifische Widerstand des Ausgangswafers liegt bei  $r = 0.2 \text{ }\Omega \text{ cm}$ . Bei diesem für die Herstellung von porösem Silicium relativ niedrigen Dotierniveau erreicht man selbst bei einer Ätzstromdichte von  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA / cm}^2$  eine Porosität von ca.  $P = 50 \text{ \%}$  [65]. Nach der Kristallisation entsteht eine Schicht aus mehreren Lagen mit hoher und niedriger Hohlraumdicke. In Abbildung 4.1 b ist eine Schicht aus Material mit einem spezifischen Widerstand von  $r = 0.057 \text{ }\Omega \text{ cm}$  und einer Dicke von ca.  $d = 7 \text{ }\mu\text{m}$  gezeigt. Die kugelförmigen Hohlräume haben eine Größe  $d = 0.1 \dots 1 \text{ }\mu\text{m}$  und sind homogen in der gesamten Schicht verteilt. Abbildung 4.1 c zeigt einen sub  $\mu\text{m}$  dicken Film, in dem keine Hohlräume sichtbar sind. Bei dieser Schichtdicke erreichen die Hohlräume während der Kristallisation die Oberfläche, und es bildet sich eine im Wesentlichen kompakte Schicht.

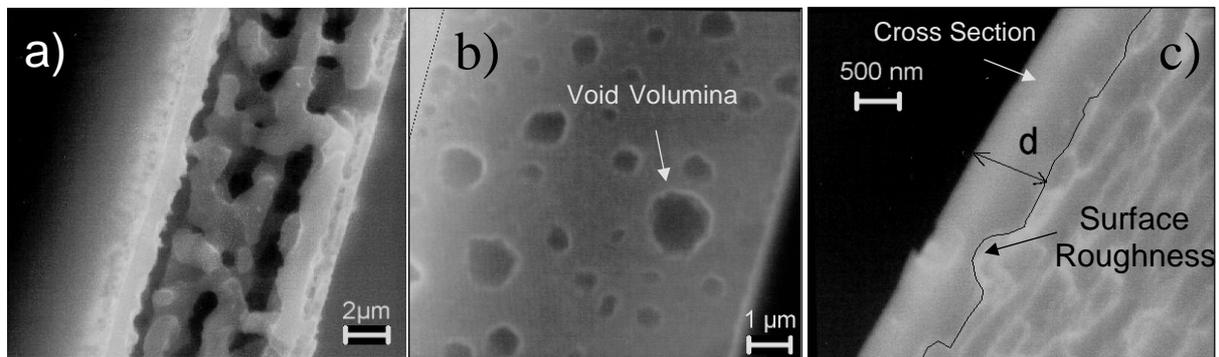


Abbildung 4.1: Morphologien von freitragenden quasi-monokristallinen Si-Filmen. a) 10 µm dicker QMS-Film aus p-Typ Si mit  $r = 0.2 \text{ W cm}$ : „Gefaltetes“ Silicium mit hohem Hohlraumanteil. b) 7 µm dicker Film mit runden Hohlräumen eines Durchmessers im µm Bereich: „Schweizer Käse“ Struktur aus p-Typ Si mit  $r = 0.057 \text{ W cm}$ . c) Nahezu kompakter, 900 nm dünner Si-Film aus p-Typ Si mit  $r = 0.057 \text{ W cm}$ .

Eine geeignete Wahl der Herstellungsparameter (Porosität, Schichtdicke) ermöglicht es die Morphologie der QMS-Schichten zu variieren, um sie den jeweiligen Anwendungen anzupassen.

## 4.1 Hallbeweglichkeit von quasi-monokristallinem Si

Ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Qualität eines Halbleiters ist die Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger. Störungen, wie sie z.B. durch Korngrenzen entstehen, mindern die Beweglichkeit und beeinträchtigen die Leistungsfähigkeit eines Bauelements, das in diesem Material hergestellt wird. Abbildung 4.2 zeigt die mittels Halleffekt gemessene Beweglichkeit der Löcher in p-Typ QMS-Schichten. Gegenüber kompaktem, einkristallinem Wafer-Silicium ist die gemessene Beweglichkeit um ca. einen Faktor 2 niedriger. Bei geringer werdender Dotierung steigt die gemessene Beweglichkeit etwas an, bleibt aber deutlich unter den Literaturwerten von monokristallinem Si [96]. Eine mögliche Erklärung ist die gegenüber kompaktem monokristallinem Si geringere Dichte von quasi-monokristallinem Si.

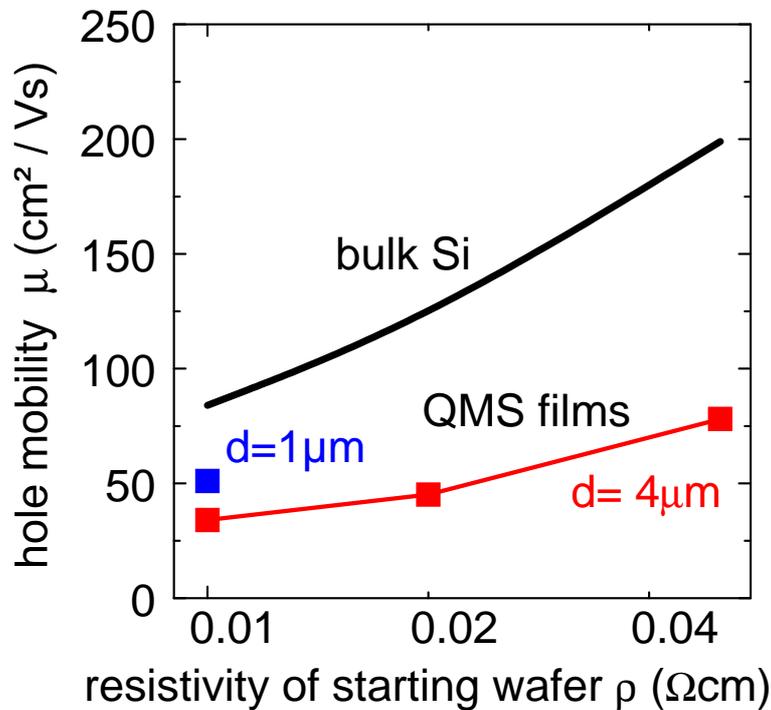


Abbildung 4.2: Gemessene Hallbeweglichkeit der Löcher in quasi-monokristallinem Si im Vergleich zu Literaturwerten [96] von monokristallinem Silicium. Mit abnehmender Dotierung erhöht sich die Beweglichkeit, sie ist jedoch ca. einen Faktor zwei unter der des kompakten Siliciums.

## 4.2 Optische Eigenschaften von quasi-monokristallinem Si

Eine hohe Absorption ist für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen von zentraler Bedeutung. Während Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von z.B.  $\text{CuInGaSe}_2$  durch die direkte Bandstruktur eine sehr hohe Absorption haben, sind bei kristallinem Si als indirektem Halbleiter für ausreichende Absorption in dünnen Schichten Lichteinfangstrukturen (engl.: light trapping) notwendig.

Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher Lichteinfangstrukturen, ist das Abscheiden einer Si-Schicht auf einer pyramidalen Si-Oberfläche. Nach dem Abheben eines solchen pyramidalen Films von dem Wafer entstehen waffelförmige Strukturen, die durch Mehrfachreflexion, selbst bei Schichtdicken von weniger als  $10 \mu\text{m}$  eine hohe Absorption aufweisen [46] (Vgl. Abschnitt 2.2.4).

Eine andere Möglichkeit für den Lichteinfang ist der sogenannte interne Lichteinfang (engl.: internal light trapping). Die Anwesenheit von Hohlräumen in quasi-monokristallinem Si verändert gegenüber kompaktem Silicium die optischen Eigenschaften. Tritt Licht durch

eine quasi-monokristalline Si-Schicht, so wird das Licht an den inneren Hohlräumen gebrochen, wodurch sich die Wegstrecke erheblich verlängern kann. Abbildung 4.3 a zeigt den gemessenen effektiven Absorptionskoeffizienten in einer 4  $\mu\text{m}$  dicken QMS-Schicht, mit einer Morphologie wie sie in Abbildung 4.1 b gezeigt ist, im Vergleich mit den Literaturwerten von kompaktem Si [96]. Im infraroten Teil des Spektrums ist der effektive Absorptionskoeffizient um ca. einen Faktor 10 gegenüber dem kompakten Si erhöht. Eine mögliche Erklärung dieses Anstieges in der Absorption ist in Abbildung 4.3 b schematisch gezeigt. Ein eintreffender Lichtstrahl wird an den Hohlräumen gestreut, wodurch der Lichtweg verlängert wird. Wird durch die Streuung die Richtung des Lichtes so verändert, dass an den äußeren Oberflächen der Schicht Totalreflexion stattfindet, kann das Licht mehrfach die Schicht durchlaufen und wie in einer Glasfaser geführt werden. Dadurch erhöht sich die Weglänge des Lichtepfades gegenüber der geometrischen Dicke der Schicht und führt zu einem erhöhten effektiven Absorptionskoeffizienten.

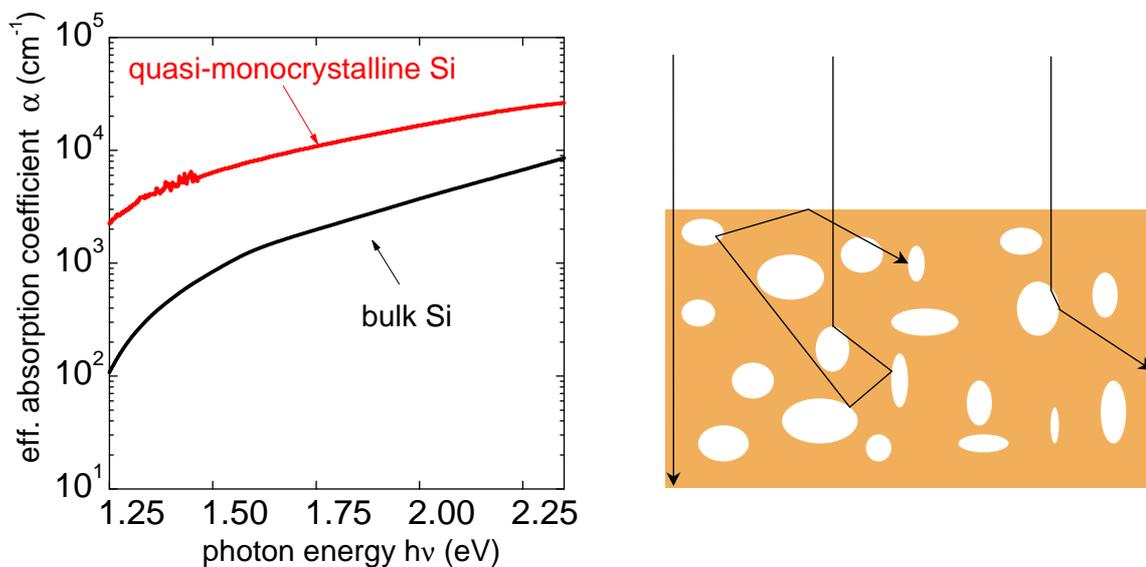


Abbildung 4.3 a-b): Absorption in quasi-monokristallinem Si. a) Gemessener effektiver Absorptionskoeffizient einer 4  $\mu\text{m}$  dicken QMS-Schicht im Vergleich zu kompaktem kristallinen Silicium [96]. b) einfaches Modell für den Lichteinfang durch Hohlräume.

### 4.3 Thermisches Ätzen bei der Kristallisation im Vakuum

Für die Herstellung von Bauelementen direkt aus kristallisiertem porösem Si (QMS) ist eine Kristallisation bei Temperaturen oberhalb 1000 °C erforderlich. Diese Kristallisation ist allerdings sehr kritisch vom Druck und der Atmosphäre abhängig. Bei hohen Temperaturen ist Siliciumdioxid in Abhängigkeit des Restdrucks nicht stabil. Das heißt nach



desorbiert das  $\text{SiO}_2$  nach Umwandlung zu  $\text{SiO}$  wieder von der Oberfläche [97, 98]. Bei einem Partialdruck  $P \gg 10^{-6}$  mBar kann gebildetes  $\text{SiO}_2$  nicht mehr nach Gleichung 4.1 desorbieren, bei einem Druck  $P \ll 10^{-6}$  wird die Bildung von  $\text{SiO}_2$  durch den geringen  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  Partialdruck gehemmt. Herrscht während der Kristallisation jedoch ein Partialdruck von  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  im Bereich  $P \approx 10^{-6}$  mBar, so wird auf der Waferoberfläche  $\text{SiO}_2$  gebildet. Dieses gebildete  $\text{SiO}_2$  desorbiert wieder gemäß Gleichung 4.1. Dieser Mechanismus führt zu einem Abtrag von Si an den exponierten Waferoberflächen. Abbildung 4.4 zeigt diesen Abtrag, der ähnlich einer nasschemischen Texturätzlösung, wie z.B. KOH-Lösungen, anisotrop erfolgt. Nach einer 16 stündigen Temperung bei  $T = 1050^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 950^\circ\text{C}$  entsteht aus einer vormals polierten Waferoberfläche eine texturierte Oberfläche mit unregelmäßig angeordneten invertierten Pyramiden wie es unter anderen Temperaturen und Drücken in ähnlicher Form auch in Ref. [99] und [100] beobachtet wurde. In Analogie zu der nasschemischen Texturätze ist die Ätzrate an (111)-orientierten Oberflächen deutlich niedriger als an (100)- bzw. an (110)-Oberflächen und es entstehen pyramidenförmige Ätzkrater.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann in der Ausbildung von stabilen Oberflächenrekonstruktionen auf (111)-Oberflächen [101] gesehen werden, die eine Oxidation unterdrücken und dadurch diese Oberflächen vor einem weiteren Angriff durch das thermische Ätzen schützen.

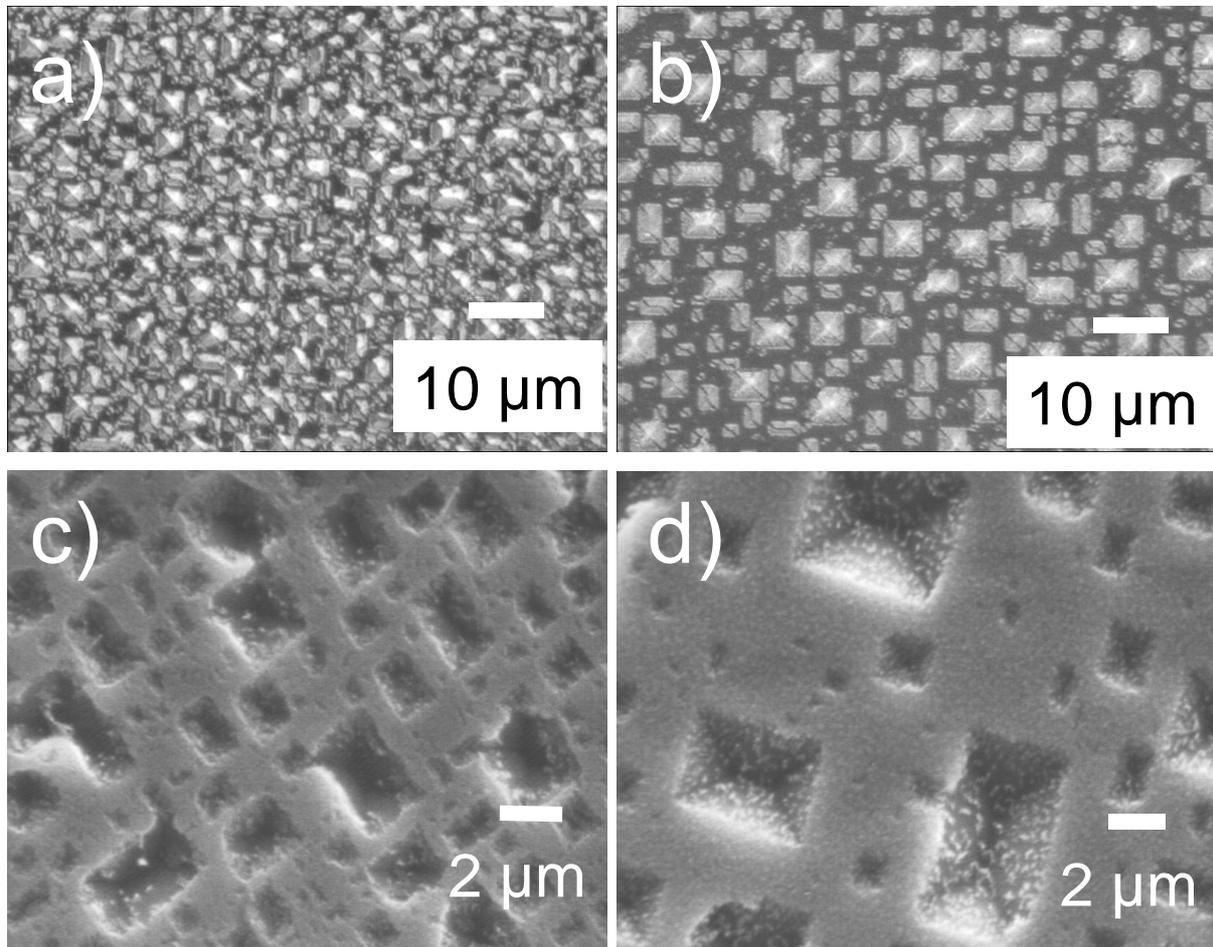
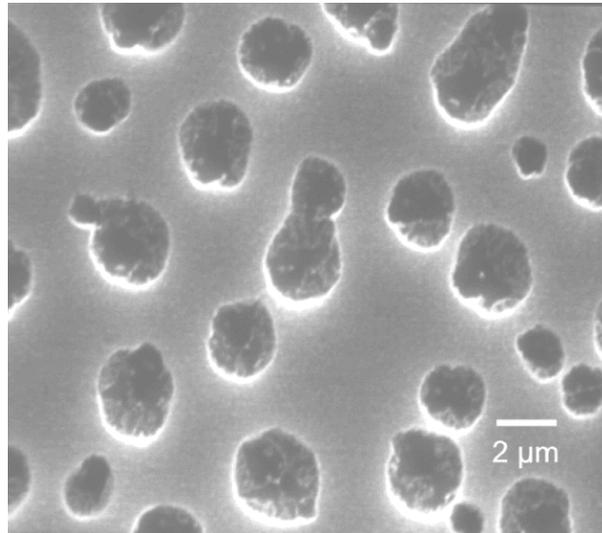


Abbildung 4.4: Thermisch geätzte Pyramiden in poliertem, (100)-orientiertem Si-Wafer im Vakuum bei  $10^{-6}$  mBar in 16 h. a) Prozesstemperatur  $T = 950$  °C, b)  $T = 1050$  °C. Lichtmikroskopische Aufnahme. c)  $T = 950$  °C, d)  $T = 1050$  °C. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.

Im Gegensatz zu kompaktem Silicium entstehen durch das thermische Ätzen in QMS-Schichten keine invertierten Pyramiden. Bei diesem Material entstehen halbkugelförmige Vertiefungen anstatt der facettierten Pyramidenstrukturen, siehe Abbildung 4.5.



*Abbildung 4.5: Halbkugelförmige Vertiefungen nach einer Hochtemperaturbehandlung auf einer QMS-Schicht. Die Vertiefungen haben eine Breite von 1 ... 5  $\mu\text{m}$  und eine Tiefe von 0.5 ... 3  $\mu\text{m}$ .*

Eine Erklärung für den prinzipiellen Unterschied zum Ätzverhalten kompakter Si-Oberflächen bieten die unter der Oberfläche liegenden Hohlräume. Wird durch einen zunächst pyramidalen Ätzangriff ein vergrabener Hohlraum aufgebrochen, so erfolgt der Ätzangriff an der gesamten dann freigelegten Oberfläche. Durch den Ätzangriff vergrößert sich der Hohlraum zu einer halbkugelförmigen Vertiefung. Zu beachten ist, dass die Vertiefungen mit einer Breite von bis zu 5  $\mu\text{m}$  etwa 10 mal so groß sind wie die Durchmesser der Hohlräume.

Für Oberflächen, in denen elektronische Bauelemente hergestellt werden sollen, muss dieser Ätzangriff im Vakuum unbedingt vermieden werden, da mit einer solchen Topologie keine Bauelementprozesse durchgeführt werden können. Der Sauerstoff bzw. der Wasserdampfpartialdruck in der Kristallisationsatmosphäre muss daher niedrig genug sein, um das thermische Ätzen zu unterdrücken. Ein Vakuum mit einem Druck im Bereich  $10^{-6}$  mBar ist dafür nicht ausreichend.

## 4.4 Bauelemente aus quasi-monokristallinem Si

Das kristallisierte poröse Silicium - das quasi-monokristalline Silicium (QMS) - direkt als Halbleiterschicht zur Herstellung von Bauelementen zu verwenden, bietet den großen Vorteil, aufwendige Verfahren wie die Epitaxie zu umgehen. Die Qualität der aus der Kristallisation von porösem Si gewonnenen Schichten muss jedoch für die jeweilige Anwendung hoch genug sein. Im Falle von Solarzellen ist die entscheidende Größe die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus QMS-Schichten ohne weitere epitaktische Deposition Solarzellen hergestellt. Der Prozess beinhaltet folgende Schritte:

- (i) Herstellen einer porösen Si-Schicht
- (ii) Kristallisation im Vakuum bei  $p = 1 \dots 2 \times 10^{-6}$  mBar für 2 Stunden bei  $T = 1050^\circ\text{C}$ .
- (iii) a) Phosphordiffusion eines Emitters mit ca.  $R_{Sheet} = 100 \Omega/$  (gemessen an Referenz).  
oder b) Herstellen eines Heteroemitters aus n-Typ amorphem Si
- (iv) Vorderseitenmetallisierung durch Ti-Pd-Ag-Aufdampfung mit Schattenmaske
- (v) Aufdampfen eines Al-Rückkontaktes und anschließendes Tempern bei  $T = 420^\circ\text{C}$ .

Die Bordotierung der Wafer für die Herstellung der porösen Si-Schicht bildet mit ca.  $N_A = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei einer Ätzstromdichte von  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA cm}^{-2}$  eine minimale Porosität von ca.  $P \approx 50\%$ . Die Schichten haben eine Dicke von ca.  $d = 10 \mu\text{m}$ , wodurch sie nach dem Kristallisieren eine ausreichende Absorption haben. Für die Herstellung des Emitters wurden zwei Verfahren miteinander verglichen: Phosphordiffusion aus Feststoffquellen und die Herstellung eines Heteroemitters aus n-Typ amorphem Silicium mittels Plasma-unterstützter Gasphasenabscheidung (PECVD). Die Vorbehandlung bei beiden Prozessen besteht aus einem einminütigen Ätzschritt in Flusssäure (5%) mit nachfolgendem Spülen in deionisiertem Wasser. Bei den Solarzellen mit dem diffundierten Emitter dient eine Schattenmaske zur Strukturierung der aufgedampften Vorderseitenkontakte, während im Falle des Heteroemitters ein leitfähiges transparentes Oxid (Indium-Zinn-Oxid, ITO) den Vorderseitenkontakt bildet. Tabelle 4.1 stellt Ergebnisse aus dem Vergleich zwischen Hetero- und diffundiertem Emitter dar. Die Leerlaufspannungen von ca.  $V_0 = 100 \text{ mV}$  der hetero- und ca.  $V_0 = 200 \text{ mV}$  der diffundierten Solarzellen spiegeln die unzureichende elektronische Qualität der unpassivierten QMS-Schichten wieder. Eine Erklärung für dieses unbefriedigende Resultat ist eine hohe Rekombinationsgeschwindigkeit an den inneren, nicht passivierten Oberflächen.

Für die elektronische Passivierung von Oberflächen und Defekten in Silicium ist vielfach eine Wasserstoffpassivierung erfolgreich eingesetzt worden [102]. Bei diesem Verfahren wird Silicium einem Wasserstoffplasma ausgesetzt, wodurch atomarer Wasserstoff in das Silicium diffundiert und sich an unabgesättigte Bindungen, sogenannten „Dangling Bonds“, anlagert. Eine mit Wasserstoff abgesättigte Bindung stellt im Silicium im Gegensatz zum Dangling Bond kein Rekombinationszentrum dar. Wenn also ein Teil der unabgesättigten Bindungen an

den inneren Oberflächen mit Wasserstoff passiviert wird, steigt die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer in dem Si-Film an.

*Tabelle 4.1: Solarzellen direkt aus QMS ohne Epitaxie. Vergleich zwischen diffundiertem und Heteroemitter \*\*.*

Nr.	Emitter	Leerlaufspannung	Kurzschlussstrom	Füllfaktor	Wirkungsgrad
1d	diffundiert	193 mV	13.8 mA	34 %	0.90 %
2d	diffundiert	190 mV	13.8 mA	36 %	0.95 %
3d	diffundiert	173 mV	15.6 mA	36 %	0.97 %
4d	diffundiert	173 mV	17.8 mA	38 %	1.16 %
1h	hetero	100 mV	4.18 mA	32 %	0.13 %
2h	hetero	98 mV	3.57 mA	34 %	0.11 %
3h	hetero	96 mV	4.41 mA	29 %	0.12 %
4h	hetero	93 mV	4.47 mA	30 %	0.12 %

Zur Untersuchung der Effektivität einer Wasserstoffpassivierung bei QMS Schichten dient ein Vergleich der Leerlaufspannungen von QMS-Schichten einer Dicke von 10  $\mu\text{m}$  mit einem diffundierten Emitter vor und nach einer Passivierung in einem Mikrowellenwasserstoffplasma bei 380°C. In Tabelle 4.2 sind die Mittelwerte der Leerlaufspannungen von je 10 Solarzellen und der Maximalwert mit 375 mV dargestellt.

*Tabelle 4.2: Leerlaufspannung von Solarzellen mit diffundiertem Emitter vor und nach einer Wasserstoffpassivierung \*\**

Wafer Nr.	$V_{OC}$ vor Passivierung (Mittel von 10 Zellen)	$V_{OC}$ nach Passivierung (Mittel von 10 Zellen)	$V_{OC}$ (Maximalwerte)
1	210 mV	280 mV	309 mV
2	260 mV	330 mV	375 mV

Durch Wasserstoffpassivierung konnte die Leerlaufspannung um ca. 70 mV erhöht werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass trotz Wasserstoffpassivierung die Materialqualität von QMS ohne Epitaxieschicht als Absorber für Solarzellen derzeit ungeeignet ist.

\*\* An dieser Stelle herzlichen Dank an Thomas Wagner für Experimente zur Wasserstoffpassivierung

Vor dem Hintergrund des im vorangegangenen Kapitels erläuterten thermischen Ätzens von Si-Oberflächen haben die QMS –Schichten nach der Kristallisation eine Oberfläche mit einer starken Topologie in Form von halbkugelförmigen Ätzkratern, die insbesondere bei dem Emitter aus amorphem Silicium zu einer inhomogenen Deposition und damit zu einem inhomogenen Emitter führen kann. Dies ist eine Erklärung für die wesentlich schlechteren Ergebnisse mit diesem Emittertyp. Da jedoch auch die Leerlaufspannungen der Solarzellen mit diffundiertem Emitter unakzeptabel niedrig sind, scheint dieser Ansatz nach heutigem Kenntnisstand nicht erfolgsversprechend zu sein. Eine Alternative zu der direkten Verwendung der QMS-Schichten für Solarzellen stellt daher ein epitaktisch deponierter Absorber dar, der eine sehr hohe Qualität aufweisen kann. Der folgende Abschnitt behandelt die Ergebnisse von Epitaxieschichten, hergestellt auf QMS-Schichten.

# Kapitel 5

## Epitaxie auf quasi-monokristallinen Si-Oberflächen

Die elektronische Qualität der QMS-Schichten reicht nach heutigem Erkenntnisstand nicht aus, um Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden herzustellen. Die epitaktische Herstellung eines Absorbers stellt daher zur direkten Verwendung der QMS-Schichten eine Alternative dar. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die einkristalline Oberfläche der quasi-monokristallinen Si-Schicht hervorragend als Saatschicht verwenden lässt und die Trennschicht das Abheben der Schicht ermöglicht.

### 5.1 Substratvorbehandlung

Die Qualität einer Epitaxieschicht hängt entscheidend von der Substratoberfläche und deren Vorbehandlung ab. Jegliche Kontaminationen auf der Oberfläche der Wafer können zur Nukleation von Defekten beitragen. Eine typische Epitaxiepräparation von Si-Wafern ist eine Piranha-Ätzung [103] mit anschließender RCA-Reinigung [104]. Die Piranha-Lösung besteht aus einem Gemisch von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (1:2,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25%) :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97%)) und löst viele organische wie auch metallische Verunreinigen, gleichzeitig entsteht ein chemisches Oxid auf der Oberfläche des Wafers. Da dieses Oxid in die Waferoberfläche hineinwächst, bleibt die Grenzfläche zwischen  $\text{SiO}_2$  und Si sauber. Nach Entfernen des Oxids in verdünnter Flusssäure (typischerweise werden HF-Konzentrationen zwischen 1 ... 5% verwendet) werden die Wafer zunächst in RCA-1 Lösung (1:1:5,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25%) :  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) :  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei 70-75°C für 10 Minuten geätzt. Dabei entsteht ein chemisches Oxid mit einer Dicke von ca. 10 ... 15 Å, gleichzeitig ist diese Ätzlösung in der Lage, organische und manche metallische Verunreinigungen zu lösen. Das Oxid, das beim Ätzen in einer RCA-1 Lösung entsteht, wird wiederum in verdünnter HF entfernt. Die RCA-2 Lösung besteht aus 1:1:8 ( $\text{HCl}$  (30%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  (25%) :  $\text{H}_2\text{O}$ ) und entfernt bei ca. 80°C für 10 Minuten die unter Umständen auf der Waferoberfläche befindlichen metallischen Kontaminationen. Das bei dieser Ätzung entstehende Oxid verbleibt auf dem Wafer und wird thermisch im

Epitaxiereaktor entfernt. Die thermische Oxidentfernung bringt gegenüber der nasschemischen zwei Vorteile: (i) Die Waferoberfläche wird erst unmittelbar vor der Deposition freigelegt und dadurch das Kontaminationsrisiko minimiert. (ii) Im Vergleich zu hydrophoben Oberflächen lagern sich an hydrophile SiO<sub>2</sub>-Oberflächen beim Spülen weniger der im Reinstwasser enthaltenen organischen Verunreinigungen an.

Bei der Präparation von porösem Si für die Epitaxie ist eine Standardprozedur, wie oben beschrieben, nicht möglich, da die RCA Reinigung die poröse Schicht durch starke Wasserstoffentwicklung in den Poren absprengt. Die Reinigung der Wafer muss daher vor dem Ätzen des porösen Siliciums erfolgen. Die Reinigungssequenz ist in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

*Tabelle 5.1: Vorbehandlung poröser Oberflächen für die Epitaxie*

Schritt	Oberfläche	Zeit	Bemerkungen
HF Dip (5%)	virgin	1 min	Natives Oxid entfernen.
Spülen in DI-Wasser	virgin	ca. 3 min	
Anod. Ätzen in HF-Ethanol	poröses Si	ca. 1 min	Herstellung poröses Silicium.
Spülen in DI-Wasser	poröses Si	ca. 10 min	Entfernen der Ätzflüssigkeit aus den Poren.
Ätzen in HF (5%)	poröses Si	10 min	Unmittelbar (max. 2 h) vor der Epitaxie. Entfernen von nativem Oxid in den Poren.
Spülen in DI-Wasser	poröses Si	ca. 10 min*	Spülen auf spez. Widerstand des Abwassers auf 4 MΩ cm.
			*Zeit ist abhängig vom Erreichen des spez. Widerstandes des Abwassers.

Nach dem Ätzen des porösen Si ist die Oberfläche durch den Anteil an HF in der Ätzlösung stark hydrophob. In diesem hydrophoben Zustand müssen die Wafer sehr lang gespült werden, bis die HF-Ethanol Lösung vollständig aus den Poren entfernt ist. Ein übliches Verfahren dazu ist das Spülen auf einen Abwasserwiderstandswert von einigen MΩcm. Anhand dieses Widerstandes im Abwasser kann man Rückschlüsse auf die

vorhandenen Restkontaminationen auf den Oberflächen schließen. Obwohl diese Methode ein guter Indikator für eine Kontamination mit anorganischen Ionen ist, können so organische Kontaminationen i.d.R. nicht oder schwer nachgewiesen werden, da sie je nach Art der Kontamination den Widerstand des Wassers nicht wesentlich beeinflussen. Die aus dem Wasser an der Oberfläche adsorbierten organischen Kontaminationen können evtl. durch eine thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb 1200°C entfernt werden [105].

## 5.2 Hochtemperatur-CVD

Das am weitesten in der Si Mikroelektronik verbreitete Epitaxieverfahren ist die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapor Deposition, kurz CVD). Bei diesem Verfahren wird Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) thermisch auf der Waferoberfläche zersetzt. Das bei dem Zersetzungsprozess entstehende Si lagert sich epitaktisch an die Waferoberfläche an. Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau eines kommerziellen CVD-Hochtemperatur<sup>ii</sup>epitaxiereaktors (Barrel-Reaktor).

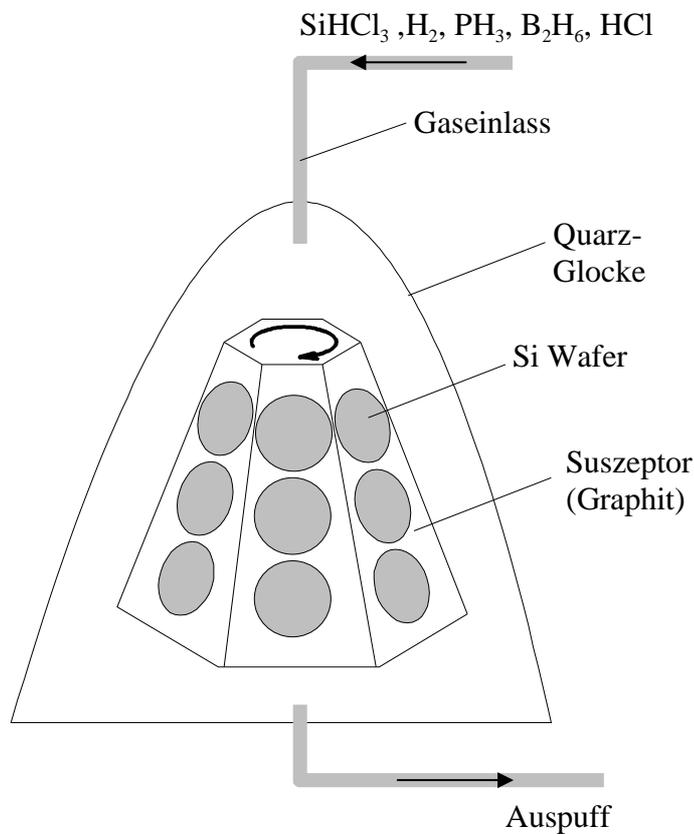


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau eines „Barrel-Typ“-Hochtemperatur-epitaxiereaktors. Der kegelförmige, beheizte Graphitsuszeptor nimmt eine Vielzahl von Wafern auf, die gleichzeitig epitaxiert werden können. Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ) in Wasserstoffverdünnung dient als Si-Quelle, Phosphin und Diboran ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) sind die Dotiergase, Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ), ein Ätzgas.

Durch Zugabe von Dotiergasen kann die Dotierung der Epitaxieschichten eingestellt werden. Für p-Typ dotierte Schichten ist das Dotiergas meist Diboran, für n-Typ-Si wird

<sup>ii</sup> Die CVD-Epitaxieschichten für diese Arbeit stellte dankenswerter Weise Dr. W. Appel am IMS in Stuttgart her

Phosphin verwendet, beide Gase werden in Wasserstoff verdünnt. Die Temperatur beeinflusst dabei sehr stark den Zersetzungsprozess, damit die Anzahl der verfügbaren Si-Atome an der Wachstumsfront und hat deshalb großen Einfluss auf die Wachstumsrate und den Einbau von Dotieratomen. Die exakte Kontrolle der Temperatur ist für eine reproduzierbare Schichtdicke und Schichtleitfähigkeit von entscheidender Bedeutung. Die Anforderungen an die Epitaxieschichten sind, neben einem niedrigem Verunreinigungsgrad, eine hohe Homogenität der Schichtdicke und des Dotierniveaus.

Ein beispielsweise sechseckig facettierter, kegelförmiger Graphitsuszeptor dient dazu, die Wafer auf einer konstanten, einstellbaren Temperatur zu halten und durch einen gleichmäßigen, laminaren Gasfluss eine homogene Deposition zu ermöglichen.

### 5.3 Wachstumsdefekte

Wachstumsdefekte können bei der Epitaxie auftreten, wenn z.B. Störungen der Substratoberfläche durch Partikel oder lokale Verunreinigungen vorliegen. Im Falle einer Saatschicht aus quasi-monokristallinem Silicium können unter Umständen noch kristallographische Defekte hinzukommen, die sich dann in der Epitaxieschicht fortsetzen können. Kristallstörungen haben einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen. Kristallstörungen wie Punktdefekte, Versetzungen, Einbau von Fremdatomen (Kontamination) und Stapelfehler erzeugen elektronische Zustände in der Bandlücke und bilden je nach energetischer Lage mehr oder weniger effektive Rekombinationszentren. Rekombinationszentren vermindern die Minoritätsladungsträger-Diffusionslänge und damit den Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung der Solarzellen. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Diffusionslänge von der Anzahl der Versetzungen im Material sind in Ref. [20] gegeben. Für hohe Solarzellenwirkungsgrade ist es erforderlich, einen Absorber mit einer möglichst geringen Dichte ( $n_{def} < 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ) an kristallographischen Störungen herzustellen. Eine Defektdichte  $n_{def} < 10^3 \text{ cm}^{-2}$  limitieren die Diffusionslänge nicht mehr wesentlich und sollte daher das Ziel sein bei der Herstellung von dünnen Si Schichten für Solarzellenanwendungen.

Die Defektdichte in den Epitaxieschichten, bestimmt durch Secco-Ätzung und optischer Auszählung der Ätzgruben, ergab eine Größenordnung von  $n_{def} \approx 10^6$  Defekten  $\text{cm}^{-2}$  bei den ersten hergestellten Schichten. Durch Prozessoptimierung sank die Defektdichte (Secco) auf Werte  $n_{def} < 10^3 \text{ cm}^{-2}$ . Starken Einfluss auf die Defektdichte haben folgende Parameter:

- (i) Für die Handhabung der Wafer beim Ein- und Ausbau in die Ätzzelle ist entscheidend, dass die Ätzflüssigkeit beim Ausbau der Scheiben nicht eintrocknet.
- (ii) Die Dichtung, die den Wafer gegen die Ätzzelle abdichtet, bringt eine Kontamination der Waferoberfläche mit sich. Durch den Einsatz einer Perfluorelastomerdichtung (Kalrez Dichtungen der Fa. Dupont) wird diese Kontamination minimiert. Die Defektdichte sinkt durch den Einsatz dieses Dichtungsmaterials um ca. 2 Größenordnungen.
- (iii) Eine Reduktion der Depositionsrate  $r_{dep}$  von  $r_{dep} = 1 \mu\text{m min}^{-1}$  auf  $r_{dep} = 0.5 \mu\text{m min}^{-1}$  zu Beginn der epitaktischen Abscheidung senkt die Defektdichte um ca. einen Faktor 2. Eine weiter abgesenkte Depositionsrate zum Wachstumsstart konnte in dem verwendeten Epitaxiesystem nicht realisiert werden. Ich erwarte jedoch, dass sich die Defektdichte bei Wachstumsraten um  $r_{dep} \approx 0.1 \mu\text{m min}^{-1}$  während des Wachstumsstarts weiter absenken lässt.

Abbildung 5.2 zeigt die Defektdichte (LPD, engl.: **l**ight **p**oint **d**efects) von epitaxierten Wafern gemessen mit einem Tencor Surfscan 4500. Durch den Vergleich mit dem epitaxierten „Virgin“-Wafer und einem Wafer der nur in die Ätzzelle eingebaut, jedoch nicht porös geätzt wurde kann man die Anzahl der Defekte abschätzen, die zusätzlich durch die poröse Oberfläche bei der Epitaxie entstehen. Im Mittel steigt die Defektdichte durch die poröse Oberfläche von ca. 2 auf ca. 20 Defekte  $\text{cm}^{-2}$  an. Die Handhabung der Wafer beim Ein- und Ausbau der Wafer hat keinen maßgebenden Einfluss auf die Defektdichte.

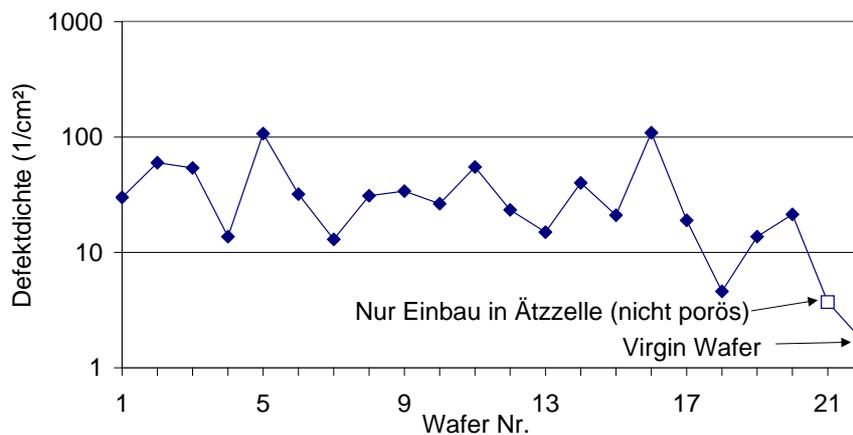
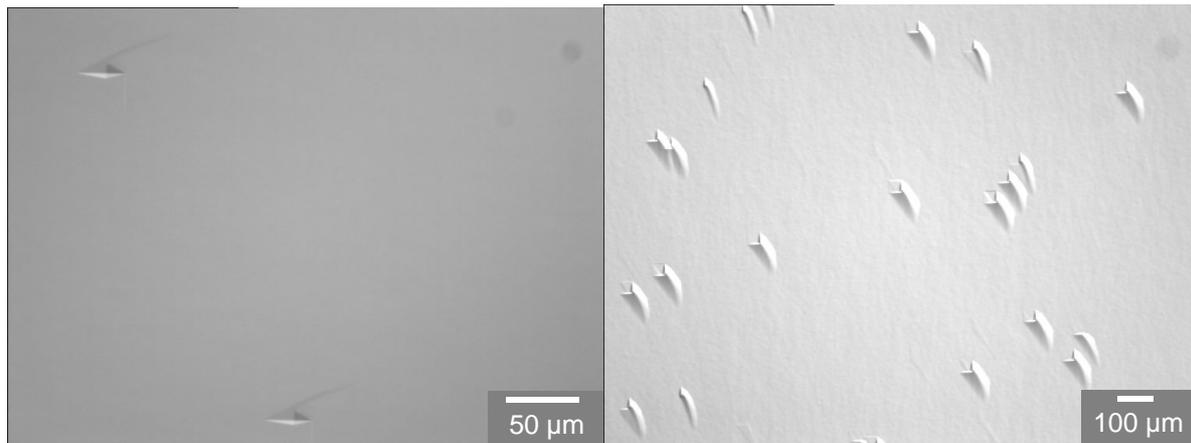


Abbildung 5.2: Defektdichte (LPD, engl.: light point defects) von Epitaxieschichten hergestellt auf Wafern mit einer quasi-monokristallinen Si-Oberfläche, gemessen mit einem Tencor Surfscan 4500. Zum Vergleich ist die Defektdichte von einem epitaxierten „Virgin“-Wafer und von einem epitaxiertem Wafer der nur in die Ätzzelle ein- und wieder ausgebaut wurde ebenfalls gegeben.

### 5.3.1 Stapelfehler

Stapelfehler können durch lokale Verunreinigungen wie z.B.  $\text{SiO}_2$ -Inseln entstehen, die bei der Epitaxie lateral überwachsen. Diese Stapelfehler sind nach der Epitaxie in Form eines quadratischen Reliefs in der Oberfläche sichtbar. Abbildung 5.3 zeigt in zwei verschiedenen Auflösungen Stapelfehler in einer Epitaxiemembran, gewachsen auf einer QMS-Schicht.



*Abbildung 5.3 a-b: Stapelfehler in einer  $d_{\text{epi}} \gg 23 \mu\text{m}$  dicken Epitaxieschicht mit einer Stapelfehlerdichte von  $n_{\text{Def}} \gg 10^3 \text{ cm}^{-2}$  aufgewachsen auf eine QMS-Schicht. Stapelfehler erzeugen in (100)-orientiertem Si quadratische Strukturen mit einer Kantenlänge  $l_{\text{Def}}$ . Da alle Strukturen die gleiche Größe von  $l_{\text{Def}} \gg 33 \mu\text{m}$  haben sind diese Störungen gemäß  $d = l_{\text{Def}} / 2 \tan(71.5^\circ/2) \gg 23 \mu\text{m}$  an der Grenzfläche zwischen QMS-Film und Epitaxieschicht nukleiert.*

### 5.3.2 Versetzungen

Durch kristallographische Defekte an der Waferoberfläche, wie z.B. mikroskopische Kratzer oder anhaftende Partikel, können sich in der Epitaxieschicht Versetzungen bilden. Diese Versetzungen können unabgesättigte Si-Bindungen, sogenannte „Dangling Bonds“ verursachen, die die Minoritätsladungsträgerlebensdauer lokal stark vermindern können.

Die Versetzungsdichte in Epitaxiemembranen, die auf QMS-Schichten hergestellt wurden, lag in den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben anfangs  $n_{\text{def}} \approx 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , und war nach Prozessoptimierungen kleiner  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ . Eine dramatische Reduktion der Versetzungsdichte ging einher mit dem Verzicht auf die rückseitige Beschriftung der Wafer nach dem Ätzen des porösen Siliciums mit dem Diamantritzer. Feiner Si-Staub, der bei diesem Ritzen entsteht, kann auf die Vorderseite des Wafers gelangen und so lokal einen Keim zur Bildung einer Kristallstörung bereitstellen. Organische Kontaminationen, die durch

den mit der Vorderseite des Wafers während des Ätzens in Berührung stehenden Dichtrings hervorgerufen werden, führen ebenso in diesem Bereich zu einer hohen Versetzungsdichte. Eine wesentlich geringere Defektdichte wird durch den Einsatz eines Perfluorelastomerdichtrings erreicht, der selbst bei extremer chemischer Beanspruchung nur geringe Kontaminationen auf Oberflächen hinterlässt.

## 5.4 Ist kostengünstige Epitaxie möglich?

Die Siliciumtransfertechnologie ist in der Anwendung für Solarzellen auf eine extrem kostengünstige Epitaxie angewiesen. Die in dieser Arbeit beschriebene Technologie versucht, durch Wiederverwenden der Wafer Siliciummaterial einzusparen. Ich diskutiere daher im Folgenden die Materialkosten für waferbasierte Solarzellen im Vergleich mit Transfer-solarzellen.

Wafer aus polykristallinem Si, die für die Herstellung von Solarzellen eingesetzt werden, haben typischerweise eine Fläche von  $156 \text{ cm}^2$  und kosteten Anfang 2001 ca. 3.60 US\$ pro Stück, oder ca. 231 €/m<sup>2</sup>. Damit die Transfertechnologie einen Kostenvorteil gegenüber der Herstellung waferbasierter Solarzellen bringt, müssen die Epitaxiekosten deutlich geringer sein als die Waferkosten. Mit einem kommerziellen Epitaxiesystem für die heutige Produktion, ist man davon jedoch weit entfernt. Ein kommerziell verfügbarer Epitaxieprozess mit einem Batchreaktor für 24 Stück 4“ Wafer kostet bei einer Schichtdicke von etwa 25 µm auf einer Waferfläche von 1885 cm<sup>2</sup> 562 € und damit 2986 €/m<sup>2</sup>. Die Epitaxie ist damit heute um ca. einen Faktor 10 teurer als Solarsiliciumwafer. Es wäre also unsinnig, einen Solarwafer wiederzuverwenden und durch eine 10 mal teurere Epitaxieschicht zu ersetzen, wenn es nicht Möglichkeiten gäbe, die Epitaxie kostengünstiger zu machen. Epitaxie wird heute in Anlagen betrieben, die auf höchste Homogenität der Schichtdicke und der Dotierung ausgelegt sind. Homogenitäten unterhalb 10 % bezüglich Schichtdicke und Dotierung sind zwar für C-MOS-Prozesse erforderlich, aber für die Deposition von Solarzellenabsorbermaterial unnötig. Für das Konzept der Transfersolarzellen müssten Epitaxieanlagen mit Spezifikationen entwickelt werden, die für die Absorberherstellung optimiert sind. Als unteres Limit einer einfachen Kostenkalkulation kann man daher die Material- und Energiekosten für einen Depositionsprozess abschätzen. Die Kosten der Epitaxie setzen sich im Wesentlichen zusammen aus:

(i) Trichlorsilan (TCS), (ii) Reinstwasserstoff, (iii) Energiekosten (iv) Abschreibung (v) Wartung, (vi) Arbeitskosten. Ein kg TCS ( $\text{SiHCl}_3$ ) enthält 206.7 g Reinstsilicium. Bei einer max. Ausbeute von 100% werden für die Deposition von 23  $\mu\text{m}$  (das ist die Standarddicke der Solarzellenabsorber in dieser Arbeit) auf eine Waferoberfläche von 1  $\text{m}^2$  ca. 53.6 g Si benötigt, also 259.3 g TCS. Die Gasausbeute in einem Epitaxie-System der Fa. Applied beträgt ca. 17% [106]. Obwohl diese Gasausbeute mit einem Fehler von ca.  $\pm 20\%$  gemessen wurde, erlaubt diese Messung dennoch eine Abschätzung. Mit diesem Epitaxiesystem der Fa. Applied wurden für die Beschichtung von 32 Stück 4“ Zoll Wafern 382.5 g TCS benötigt. Der Preis von TCS beträgt ca. 5 €/kg (geschätzter Wert für eine sehr große Abnahmemenge) also 1.91 € für 32 Wafer. Demnach sind die Kosten für TCS mit 7.36 €/  $\text{m}^2$  um ca. einen Faktor 30 niedriger als die Waferkosten äquivalenter Fläche. Wie sich in Untersuchungen von Hurrle et al. [107, 108] gezeigt hat, ist die Gasausbeute nicht auf 17% limitiert. In den von ihm dargestellten Arbeiten sind Gasausbeuten von über 70 % erreicht worden. Mit einer derart hohen Gasausbeute würden sich die TCS kosten auf ca. 1.80 €/  $\text{m}^2$  senken.

Ein weiterer materialbezogener Kostenfaktor ist der Reinstwasserstoff. Während einer 20-minütigen Deposition fließen in der Anlage aus obigem Beispiel 4  $\text{m}^3$   $\text{H}_2$  unter Normaldruck (Normkubikmeter,  $\text{Nm}^3$ ). Hinzukommt der Wasserstoff für das Spülen der Anlage nach dem Einbau der Wafer. Flüssiger Wasserstoff kostet an der Tankstelle am Münchner Flughafen Anfang 2001 0,56 €/ Liter. Umgerechnet, bei einem spez. Gewicht von 70.99 g / Liter, sind das 7.90 €/ kg oder 0.71 €/  $\text{Nm}^3$ . Wasserstoff ist an dieser Tankstelle sicherlich nicht in der erforderlichen Reinheit verfügbar, daher kommen noch Kosten für die Reinigung hinzu. In einem konventionellen Reaktor fallen also pro Deposition (23  $\mu\text{m}$ ) Wasserstoffkosten von 2.84 € also ca. 15 €/  $\text{m}^2$  zuzüglich der Reinigungskosten an. Da der Wasserstoff bei der Epitaxie nicht verbraucht wird, sondern nur mit z.B. HCl kontaminiert wird, könnte man sich auch ein Recycling des Wasserstoffs durch eine Nachreinigung vorstellen.

Energiekosten, Abschreibung, Wartung und Arbeitskosten lassen sich für ein völlig neuartiges, für Solarzellen optimiertes Epitaxiesystem, wie es für die Herstellung von Solarzellenabsorbern erforderlich ist, unter Annahme eines vertretbaren Fehlers, im Rahmen dieser Arbeit, nicht abschätzen. Tabelle 5.2 skizziert die Materialkosten einer Epitaxie, um ein unteres Kostenlimit aufzuzeigen.

Tabelle 5.2 Kostenvergleich für Solarzellenmaterial

Material	Kosten in €/pro m <sup>2</sup>	Bemerkungen
Solarwafer	231.00	Solar-Grade
Derzeitige Epitaxie 23 µm	2986.00	Electronic-Grade
TCS-Kosten (100%)	1.25	bei maximaler Gasausbeute
TCS-Kosten (70%) [107]	1.78	bei möglicher Ausbeute von 70%
TCS-Kosten (20%)	6.26	bei typischer Ausbeute von 20%
H <sub>2</sub> -Kosten	15.00	Zuzüglich Reinigung

Dieser Abschnitt zeigt, dass zwar die Epitaxie in heutigen Anlagen 10 mal so teuer ist wie Solarwafermaterial, jedoch die Kosten nicht wesentlich von den eingesetzten Materialien, sondern im Moment vielmehr von Anlagen- und Arbeitskosten herrühren. Diese hohen Kosten entstehen meiner Meinung nach durch die Optimierung dieser Anlagen auf höchste Homogenität. Anlagen, die für die Herstellung von Solarzellenabsorbern bezüglich Durchsatz und Kosten optimiert wären, könnten daher durchaus eine wesentlich günstigere Epitaxie ermöglichen. Der Einsatz eines Durchlaufsystems, im Gegensatz zu dem heute üblichen „Batch“-Verfahren, reduziert die Arbeitskosten, die beim Ein- und Ausbau der Wafer entstehen. Ein Kostenvorteil von einem Faktor 5-10 gegenüber der Verwendung von Solarsiliciumwafern erscheint bei einer sehr großen Produktion realistisch. Der äußerst geringe Kostenanteil, der durch das TCS verursacht wird, macht zudem klar, dass mit dieser Technologie der Flaschenhals der heutigen Solarsiliciumproduktion umgangen werden könnte, da selbst teures und in großen Mengen verfügbares „electronic grade“ TCS keinen nennenswerten Einfluss auf die Kosten des Absorbermaterials hat und daher durchaus verwendet werden kann.

Die Etablierung eines Transfersolarzellenprozesses in einer großtechnischen Produktion setzt die Verfügbarkeit eines auf die genannten Anforderungen optimierten Epitaxiesystems voraus. Daher sollten künftig, wenn die Transfersolarzellentechnologie als konkurrenzfähige Methode angesehen wird, erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung dieser speziellen Epitaxieanlagen unternommen werden.

# Kapitel 6

## Solarzellentechnologie

Der eigentliche Solarzellenprozess folgt der Herstellung des porösen Siliciums und der Epitaxie der Absorberschicht. Dieser Prozess beginnt mit dem Herstellen einer Textur (optional), einer thermischen Diffusion und Oxidation und der Kontaktstrukturierung. Der erreichbare Wirkungsgrad hängt bei hinreichend guter Schichtqualität des Absorbers von der Komplexität des Solarzellenprozesses ab. Dabei muss ein hoher Wirkungsgrad mit einem möglichst kleinen Aufwand erreicht werden. Ausgehend von dem theoretisch erreichbaren Maximalwirkungsgrad von  $\eta \approx 44\%$  [109], treten bei realen Solarzellen unvermeidbare optische und elektrische Verluste auf. Durch eine technologisch aufwendige Prozessführung können diese Verluste so weit minimiert werden, dass heute Wirkungsgrade von 24.7% erreicht werden können. Diese hohen Wirkungsgrade bei Solarzellen erreicht man mit einem Prozess wie der PERL-Technologie (Passivated Emitter Rear Locally Diffused) [110]. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Höchsteffizienz-PERL-Solarzelle.

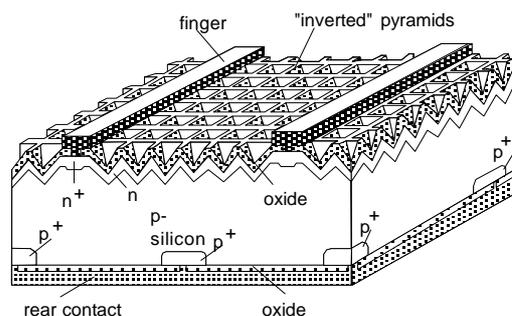


Abbildung 6.1: Höchsteffizienz-PERL-Siliciumsolarzelle. Passivierter, zwei-stufiger Emitter auf der Vorderseite, passivierte Rückseite mit Punktkontakten auf einem lokal hoch p-dotiertem Bereich. Abbildung aus Ref. [110].

Folgende optische und elektrische Verluste werden bei dieser Technologie minimiert:

- i. Die **Reflexion** an der Zellvorderseite (ca. 35% für poliertes Si) kann durch Texturierung der Oberfläche (siehe 6.1) und Antireflexbeschichtung (siehe 6.3) auf Werte unter 3% reduziert werden.

- ii. Strukturierung mit Hilfe der Fotolithographie, die Kontaktfingerbreiten bis unterhalb  $4\ \mu\text{m}$  erlaubt, reduziert die **Abschattung** durch die vorderseitigen Kontakte auf unter 2%.
- iii. Die **Oberflächenrekombination**, die die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom senkt, wird durch Passivierung mit thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  auf der Vorder- und Rückseite minimiert.
- iv. Die **Rekombination am Rückseitenkontakt** wird minimiert, indem die Kontaktfläche auf einen Bruchteil von ca.  $1/100$  reduziert wird (die übrige Fläche ist durch eine thermisch gewachsene  $\text{SiO}_2$ -Schicht oder durch eine Siliciumnitridschicht passiviert). Diese Punktkontaktfenster können durch eine lokale Bordiffusion hoch  $p^{++}$  dotiert werden, um den Kontaktwiderstand zu senken und die Rekombination durch eine Barriere für Elektronen unmittelbar unter dem Kontakt zu unterdrücken.
- v. Die **Rekombination im Emitter** wird reduziert, indem die Dotierkonzentration und die Oberflächendotierstoffkonzentration durch eine Tiefdiffusion abgesenkt wird.
- vi. Um einen geringen **Kontaktwiderstand** zu erreichen, wird unter den Vorderseitenkontaktfingern eine lokale  $n^{++}$  Diffusion durchgeführt (zweistufig diffundierter Emitter).
- vii. Die **Rekombination in der Basis** wird durch Verwendung von Float-Zone (FZ) Si mit einem Sauerstoffgehalt unterhalb  $10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  [111] so weit reduziert, dass Minoritätsladungsträgerdiffusionslängen im Bereich von einigen Millimetern erreicht werden.

Diese Maßnahmen ermöglichen es, Solarzellenwirkungsgrade aus einkristallinen Si-Wafern von 24.7% zu erreichen (nach Korrektur um die Abschattung des Kontaktbusses) [1]. Die hohe Komplexität des PERL-Prozesses verbietet jedoch eine großtechnische Produktion von Solarzellen zu konkurrenzfähigen Kosten. Diese PERL-Solarzellen werden auf die Anwendungen beschränkt bleiben, bei denen ein hoher Wirkungsgrad einen sehr hohen Preis rechtfertigt, wie z.B. bei Solarmobilen oder integrierten Solarladestationen für Mobiltelefone [112]. Für die Transfersolarzellen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden sind, wurde ein Prozess entwickelt, der an den Möglichkeiten einer großtechnischen Produktion orientiert ist. Einige Verfahren zur Wirkungsgradsteigerung sind für Transfersolarzellen entweder nur schwer, wenn überhaupt, realisierbar oder sie sind so aufwendig, dass sie für eine etwaige Serienfertigung nicht in Frage kommen. Der Wirkungsgrad liegt daher bei den Transfersolarzellen deutlich niedriger, als man es mit einer PERL-Struktur erreichen würde. Vergleicht man jedoch die mit einem relativ einfachen Prozess hergestellten Transfersolarzellen dieser Arbeit mit monokristallinen, waferbasierten Solarzellen aus einer

Großproduktion mit einem ebenfalls einfachen Prozess mit einem Wirkungsgrad von typischerweise  $\eta = 14 \dots 15\%$ , so erkennt man das Potential, das in der Transfersolarzellentechnologie liegt. Abbildung 6.2 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Transfersolarzellenprozess.

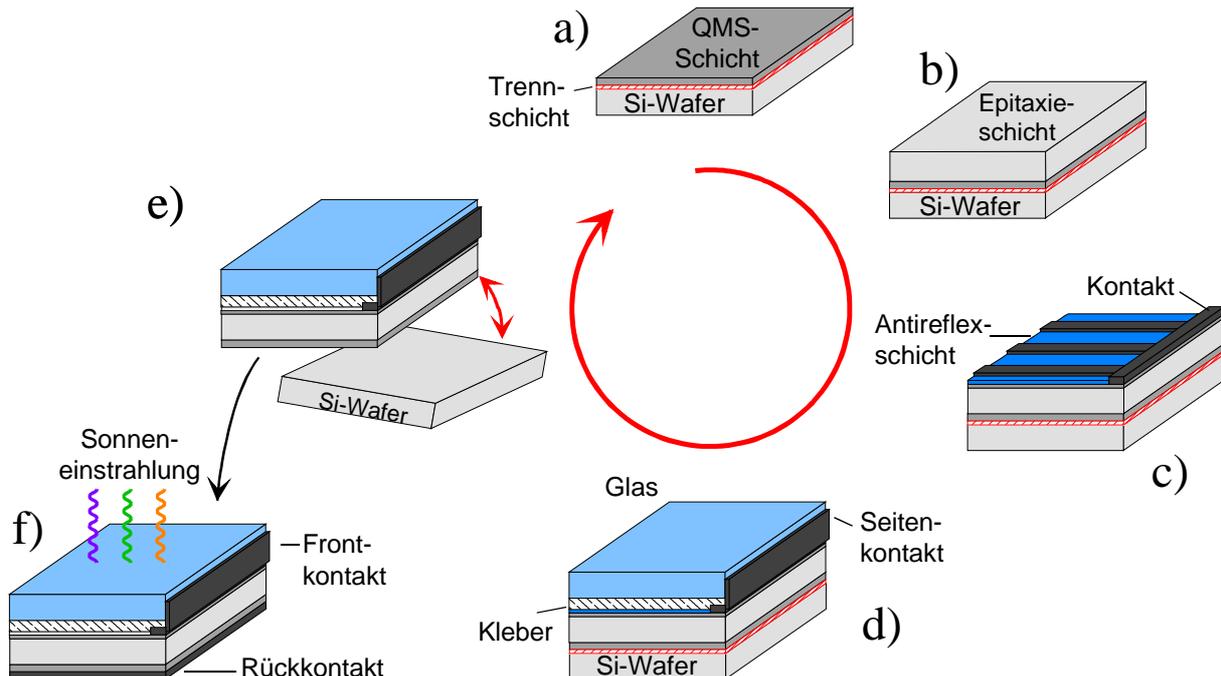


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Transferprozesses am Beispiel für die Herstellung von Laborsolarzellen. a) Herstellung einer porösen Doppelschicht und Kristallisation zu einer QMS-Schicht auf einer Trennschicht. b) Epitaxie eines monokristallinen Si - Absorbers auf der QMS-Schicht. c) Herstellung des pn-Übergangs, der Kontakte und der Antireflexschicht. d) Anbringen eines Seitenkontaktes, Aufbringen von transparentem Klebstoff und Verkleben eines Superstratglases mit der Solarzellenvorderseite. e) Abheben des Si-Wafers. f) Aufdampfen/Sputtern eines Aluminium-Rückseitenkontaktes und damit Fertigstellen der Solarzelle.

Der Prozess beginnt mit der Herstellung der porösen Doppelschicht (Abbildung 6.2 a), die zunächst kristallisiert, dann mit einer Epitaxieschicht (Abbildung 6.2 b) versehen wird. Der nur noch durch die Trennschicht mit dem Wafer verbundene Epitaxiefilm, ist das Ausgangsmaterial für den eigentlichen Solarzellenprozess. Der Solarzellenprozess (Abbildung 6.2 c) beinhaltet das Ätzen einer Textur, das Diffundieren eines Emitters, das Beschichten der Vorderseite mit einer Antireflexbeschichtung und das Aufdampfen von Vorderseitenkontaktfingern. Der Transfer der Solarzellen vom Substratwafer auf das

Superstrat beginnt mit dem Anbringen eines Seitenkontaktes in Form eines angelöteten Silberstreifens. Die Vorderseite der Solarzelle wird dann mit einem transparenten Epoxydharzkleber gegen ein Superstratglas geklebt (Abbildung 6.2 d) und mechanisch von dem Substrat abgehoben (Abbildung 6.2 e). Die bis auf den Rückseitenkontakt fertig prozessierte Solarzelle wird durch Sputtern oder Aufdampfen von Aluminium als Rückkontakt fertiggestellt (Abbildung 6.2 f).

Abbildung 6.3 a zeigt eine Querbruchaufnahme einer Epitaxieschicht vor dem Transfer. In der Vergrößerung ist deutlich der morphologische Unterschied zwischen QMS- und Trennschicht zu sehen. Abbildung 6.3 b skizziert den Querschnitt einer Transfersolarzelle.

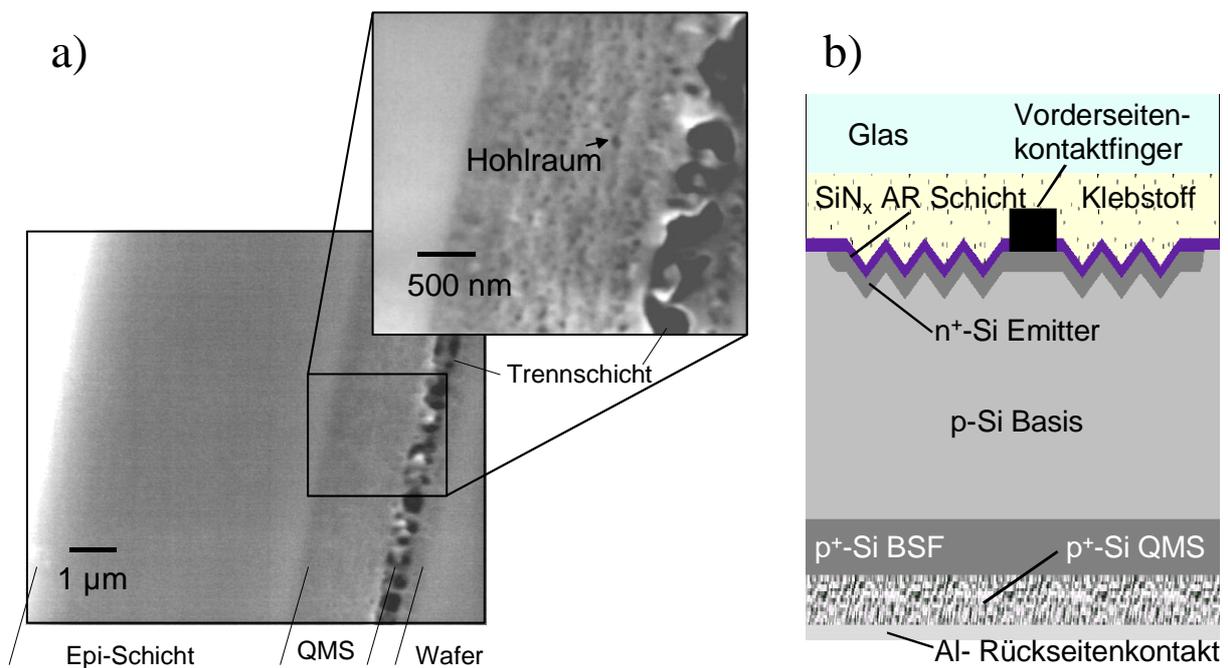


Abbildung 6.3 a) Querbruchaufnahme einer Epitaxieschicht, hergestellt auf einem QMS-Film vor dem Transfer. Die Detailaufnahme zeigt deutlich die morphologischen Unterschiede zwischen QMS-Schicht und Trennschicht. b) Schematischer Querschnitt einer Transfersolarzelle. Unten im Bild ist der Al-Rückseitenkontakt, der auf das p<sup>+</sup>-QMS aufgebracht ist. Die p<sup>+</sup>-dotierte Epitaxieschicht vermindert durch ein Rückseitenfeld (engl.: Back Surface Field - BSF) die Rekombination am Rückkontakt. Der diffundierte, einstufige n<sup>+</sup>-Si Emitter wird von einer SiN<sub>x</sub>-Schicht aus einer Plasmadeposition passiviert und von den aufgedampften Vorderseitenkontaktfingern kontaktiert. Zwischen Solarzelle und Superstrat befindet sich ein transparenter Epoxydharzklebstoff

## 6.1 Texturierung

Bei monokristallinen, (100)-orientierten Si-Wafern lässt sich mit relativ geringem Aufwand eine Textur durch nasschemisches, anisotropes Ätzen in einer alkalischen Ätzflüssigkeit herstellen [113]. Diese Ätzlösungen ätzen (100)- und (110)-orientierte Oberflächen um ein Vielfaches schneller als (111)-orientierte Oberflächen. Die (111)-orientierten Oberflächen sind gegenüber (100)-orientierten um  $54.7^\circ$  geneigt. Wird ein (100)-orientierter Wafer durch eine geeignete anisotrope Ätzung texturiert, ist die Oberfläche des Wafers pyramidal.

Man unterscheidet zwischen „random“-pyramidalen Oberflächen aus zufällig angeordneten, in ihrer Größe variierenden Pyramiden und invertierten Pyramiden. Letztere entstehen, wenn die Ätzflüssigkeit in vorher lithographisch definierten Bereichen angreifen kann, ein Teil der Oberfläche jedoch durch eine Maskierung (z.B.  $\text{SiO}_2$ ) abgedeckt ist. „Random“-Pyramiden entstehen durch zufällige Nukleation von Ätzgruben, die sich dann zu Pyramiden vergrößern. Es wird also ohne Maskierung geätzt, bis die ganze Oberfläche aus sich gegenseitig berührenden (111)-orientierten Facetten besteht.

### **Herstellung von Random-Pyramiden:**

Random-Pyramiden [113] werden standardmäßig auf allen monokristallinen Solarzellen in den großen Produktionslinien (wie z.B. der von Siemens Solar) hergestellt. Verwendet werden dazu wässrige KOH-Lösungen zu denen Beimengungen von Isopropanol zugegeben werden. Eine typische Ätzlösung besteht aus 183 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 g KOH-Pellets und 17 ml Isopropanol [113]. Diese Ätzlösung ätzt bei ca.  $70^\circ\text{C}$  in ca. 35 Minuten Random-Pyramiden auf (100)-orientierten Si-Substraten. Jedoch ist von dieser Ätzlösung bekannt, dass sie sehr empfindlich auf den Abstand des Substrates zu den Ätzbehälterwänden, auf die Zirkulation der Ätzflüssigkeit während der Ätzung, auf die Substratvorbehandlung und auf die Oberflächengüte (poliert oder sägerau) reagiert. Insbesondere ist eine Impfung der Ätzlösung durch Auflösen von Si in der Ätzlösung vor dem eigentlichen Pyramidenätzen entscheidend.

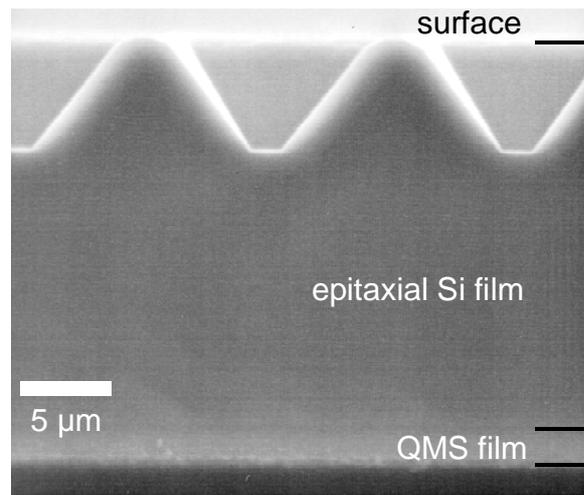
Problematisch an dem Randomtexturverfahren in Zusammenhang mit Dünnschicht-solarzellen ist der unkontrollierte Abtrag an Si-Schichtdicke. Für den Verlust an Schichtdicke bis zur vollständigen Texturierung ist entscheidend, wie sich die Nukleation von Pyramiden auf der Oberfläche verteilt. Zu Beginn der Ätzung wird die Oberfläche in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung geätzt, wodurch die Membran zunächst abgedünnt wird. Während dieses Abdünnens bilden sich zufällig auf der Oberfläche (111)-Facetten aus. Diese Facetten vergrößern sich, bis mehrere benachbarte (111)-Facetten jeweils eine Pyramide bilden, die nur noch aus (111)-

Facetten besteht. Die Tiefe des tiefsten Pyramidentales gegenüber der ursprünglichen Oberfläche der Membran  $Dd_{OT}$  ist also davon abhängig, welchen Abstand zwei benachbarte, nukleierte (111)-Facetten haben. Wenn also die Randomtextur bei Dünnschicht-Transfersolarzellen eingesetzt werden soll, muss sichergestellt sein, dass die maximale Höhendifferenz zwischen ursprünglicher Membranoberfläche und tiefstem Pyramidental nach dem Ätzen kleiner ist als die Dicke der Dünnschichtsolarzelle. Wenn diese Forderung nicht erfüllt ist, bekommt die Zellmembran Löcher und löst sich während der Ätzung vorzeitig ab, weitere Prozessschritte sind dann nicht mehr möglich. Randomtextur-Ätzlösungen, die die Forderung nach geringem Schichtabtrag erfüllen, sind in einer Produktionsumgebung herstellbar und handhabbar [114]. Im Labormaßstab sind jedoch die invertierten Pyramiden einfacher und schneller herzustellen.

### **Invertierte Pyramiden**

Für die Herstellung von invertierten Pyramiden [115] dient eine photolithografisch strukturierte Ätzmaske aus thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  oder aus einer plasmaunterstützt abgeschiedenen (PECVD)  $\text{SiN}_x$  Schicht. Diese Ätzmaske kann in gepufferter Flußsäure (BHF) mit einer Fotolackmaske strukturiert werden. Die Ätzrate von  $\text{SiO}_2$  in BHF beträgt ca. 40 nm /min. Die Ätzrate von  $\text{SiN}_x$  in BHF hängt entscheidend von der Depositionstemperatur und dem Brechungsindex ab. Eine Siliciumnitridschicht, deponiert bei  $100^\circ\text{C}$  mit einem Brechungsindex von  $n = 1.9$  hat in  $\text{BHF}_{(12.5\% \text{ HF})}$  eine Ätzrate von mehreren 100 nm / min. Eine Schicht, deponiert bei  $400^\circ\text{C}$  mit einem Brechungsindex von  $n = 2$ , hat hingegen eine Ätzrate von nur ca. 10 nm / Minute, es muss daher entsprechend länger geätzt werden. Auf die Strukturierung der Maske folgt das Ätzen der Pyramiden. Als Ätzlösung kann eine 30% KOH-Lösung verwendet werden, die bei  $60^\circ\text{C}$  eine Si-Ätzrate in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung von ca. 0.5  $\mu\text{m}$  hat. Bei einer Pyramidengrundfläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  dauert die Ätzung ca. 13 min für eine Tiefe der Pyramiden von ca. 7  $\mu\text{m}$ . Die verwendete Ätzmaske muss eine hohe Stabilität gegenüber der KOH-Ätzlösung haben. Die Ätzrate von  $\text{SiO}_2$  in 30% KOH-Lösung bei  $60^\circ\text{C}$  beträgt ca. 1 nm / min. Für die Ätzung der Pyramiden ist daher mindestens 15 nm Oxid notwendig. Um eine optische Kontrolle der Strukturen zu ermöglichen, ist eine Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht von 60-100 nm empfehlenswert, da sie in diesem Fall unter dem Lichtmikroskop sichtbar ist. Wenn  $\text{SiN}_x$  als Ätzmaske verwendet werden soll, ist die Depositionstemperatur dieser Schicht von entscheidender Bedeutung. Ein Si-Nitrid, deponiert bei  $100^\circ\text{C}$  mit einem Brechungsindex von 1.9, hat eine Ätzrate in der oben beschriebenen Texturätzlösung von 18 nm / Minute. Bei einer Depositionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  sinkt die

Ätzrate deutlich auf Werte von ca. 1 nm. Abbildung 6.4 zeigt eine Si-Membran, die mit Hilfe einer Maske aus thermischem Oxid mit invertierten Pyramiden strukturiert wurde.



*Abbildung 6.4: Freitragende Epitaxiemembran auf einem QMS-Film mit einer Dicke von 23  $\mu\text{m}$ . Die Oberfläche ist für einen verbesserten Lichteinfang mit invertierten Pyramiden strukturiert.*

Die planaren Stege zwischen den Pyramiden haben bei der verwendeten Maske eine Breite von 3  $\mu\text{m}$ . 40% der Fläche sind deshalb untexturiert und für den Lichteinfang und die Reflexion nicht wirksam. Die Reflexion an diesen planaren Stegen kann unterdrückt werden, indem diese Stege nach dem Entfernen der Ätzmaske „angespitzt“ werden. Dieses Anspitzen kann durch Ätzen in einer isotropen Ätzlösung vollzogen werden [115]. Dieses isotrope Nachätzen verrundet jedoch die Pyramiden und verschlechtert so den Lichteinfang. Man kann auch das Nachätzen in der gleichen anisotropen KOH-Lösung durchführen, die bereits zum Ätzen der Pyramiden verwendet wurde. Tatsächlich greift diese Ätzlösung nach Entfernen der Ätzmaske bevorzugt die Stege an, die sich dadurch teilweise in 40 s Ätzzeit anspitzen. Dieses Anspitzen verläuft jedoch nicht homogen, und es bleiben die Stege teilweise planar. Eine andere Möglichkeit ist das lithographische Strukturieren der Stegbreite auf ca. 1  $\mu\text{m}$ , wodurch die Lithographie etwas anspruchsvoller, die Reflexion jedoch entsprechend geringer wird. Eine weitere Möglichkeit, die Reflexion zu vermindern, ist das Verdrehen der Lithographiemaske gegenüber der Waferorientierung um einen kleinen Winkel. In diesem Fall kommt es zu einer Unterätzung der Stege und man erreicht bei 1  $\mu\text{m}$  breiten Stegen, dass die planaren Flächen zwischen den Pyramiden sehr klein werden [115].

## 6.2 Emitterdiffusion

Auf die Texturierung der Vorderseite folgt als nächster Prozessschritt die Emitterphosphordiffusion. Diese Diffusion wird üblicherweise in zwei Schritten vollzogen:

(i) **Oberflächenbelegung:** In einem ersten Schritt wird bei Temperaturen  $T \approx 850^\circ\text{C}$  die Oberfläche mit Phosphor belegt, wobei ein sogenanntes Phosphorglas entsteht. Für diese Oberflächenbelegung können alternativ Feststoffphosphorquellen oder  $\text{POCl}_3$ -Flüssigquellen eingesetzt werden. Bei den Feststoffphosphorquellen handelt es sich um phosphorhaltige Keramiksubstrate, die während der Diffusion dem zu diffundierenden Wafer gegenübergestellt werden. Im Falle von Flüssigquellen wird durch einen sogenannten  $\text{POCl}_3$ -Bubblers ein Trägergas geleitet (z.B.  $\text{N}_2$ ), das sich beim Durchtritt mit  $\text{POCl}_3$  sättigt. Das mit  $\text{POCl}_3$  gesättigte Trägergas wird dann durch das Diffusionsrohr geleitet, der enthaltene Phosphor diffundiert in die Oberflächen der Wafer ein. Die Wafer können auf diese Weise je nach Temperatur und Zeit mit einer n-leitenden Schicht eines bestimmten Schichtwiderstandes  $R_{Sheet}$  versehen werden. Nach der Oberflächenbelegung wird das Phosphorglas durch Ätzen in verdünnter Flusssäure entfernt. Der durch diese Oberflächenbelegung entstandene Emitter hat ein sehr flaches Dotierprofil. Bei einem typischen Schichtwiderstand von  $R_{Sheet} = 100 \text{ Ohm} / \text{cm}^2$  liegt der pn-Übergang nun in einer Tiefe von ca. 300 nm. Der Emitter hat an der Oberfläche eine Dotierung oberhalb  $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und dadurch eine geringe Minoritätsträgerdiffusionslänge. Diese hohe Oberflächenkonzentration hat zur Folge, dass die Passivierungseffektivität beispielsweise eines Passiviersiliciumnitrides stark eingeschränkt ist.

(ii) **Tiefdiffusion:** Auf die Oberflächenbelegung folgt eine Tiefdiffusion (engl.: Drive-In) um die Oberflächenkonzentration abzusenken. Der Drive-In wird typischerweise bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  in trockener Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Dadurch senkt sich die Oberflächenkonzentration auf einige  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , der pn-Übergang liegt dann in einer Tiefe von 1 ... 2  $\mu\text{m}$ . Die Minoritätsträgerdiffusionslänge im Emitter erhöht sich dadurch erheblich. Durch diesen Drive-In verringert sich die Oberflächenrekombination der Solarzellen nach Aufbringen eines  $\text{SiN}_x$ -Films [116], wodurch die Leerlaufspannung ansteigt. Der Kurzschlussstrom erhöht sich durch die höhere Diffusionslänge im Emitter ebenfalls.

Bei den Transfersolarzellen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt worden sind, wurde eine Diffusion aus Feststoffquellen bei  $T = 835^\circ\text{C}$  für  $t = 20 \text{ min}$  durchgeführt. Bei diesen Parametern entsteht ein Emitter mit einem Schichtwiderstand von ca.  $R_{Sheet} = 100 \text{ Ohm} / \text{cm}^2$ . Die anschließende Tiefdiffusion bei  $T = 1000^\circ\text{C}$  in trockener Sauerstoffatmosphäre für  $t = 120 \text{ min}$ , treibt den Emitter auf eine Tiefe von ca. 1  $\mu\text{m}$  ein.

### 6.3 Antireflexbeschichtung und Passivierung

Die Antireflexbeschichtung hat die Aufgabe, die optischen Verluste durch Reflexion zu minimieren. Gleichzeitig dient diese Antireflexbeschichtung als Oberflächenpassivierschicht. Siliciumreiches Siliciumnitrid ermöglicht nicht nur die Anpassung des Brechungsindex als Antireflexschicht zwischen Si und Glas, sondern es hat bei optimierten Abscheidungsparametern sehr gute Oberflächenpassiviereigenschaften [117]. Die Abscheidung dieses Passiviernitrides erfolgt bei  $T_{dep} = 380^\circ\text{C}$  in einem Plasma bei  $p = 300$  mTorr mit einer Atmosphäre, bestehend aus Stickstoff, Ammoniak, Wasserstoff und Silan. Eine Variation des Verhältnisses Stickstoff zu Silan ermöglicht die Anpassung des Brechungsindex an die Erfordernisse der Antireflexschicht. Die Güte der Schicht bezüglich ihrer Passiviereigenschaften wird wesentlich von der Temperatur beeinflusst [118]. Eine geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit kann in einem Brechungsindexbereich von  $n = 2.4 \dots 1.9$  bei einer Abscheidungstemperatur von  $T_{dep} = 380 \dots 400$  °C erzielt werden.

### 6.4 Kontaktierung des Emitters

Für die Kontaktierung des Emitters einer Siliciumsolarzelle dient in der Regel eine Schar von parallel angeordneten Kontaktfingern, die in einem sogenannten Bus auf einer Seite der Solarzelle zusammenlaufen. Die Anforderungen an die Kontaktfinger sind ein geringer Widerstand entlang den Fingern (Bahnwiderstand), eine geringe optische Abschattung aktiver Solarzellenfläche (Vorderseitenmetallisierungsflächenanteil) und ein geringer Kontaktwiderstand zwischen Emitter und Kontaktfinger (Kontaktwiderstand). Diese drei Anforderungen verlangen ein möglichst gutes Aspektverhältnis zwischen Breite und Höhe der Kontaktfinger, um bei einem großen Querschnitt eine geringe Abschattung zu ermöglichen. Mit der Siebdrucktechnologie ist ein Aspektverhältnis von ca. 0.1 ... 0.2 zu erreichen [119]. Das bedeutet eine Kontaktfingerbreite von 50-100  $\mu\text{m}$  bei einer typischen Fingerhöhe von 10  $\mu\text{m}$ . Die Herstellung von Kontaktfingern mit Hilfe der Photolithographie und nachfolgendem Aufdampfen erlaubt ein Aspektverhältnis von 1 ... 2.

Entscheidend für die Optimierung des Kontaktgitters ist ein Kompromiss zwischen Bahnwiderstand entlang der Finger und den Abschattungsverlusten, um die Leistung der Solarzelle zu maximieren. Die Leistung wird maximal, wenn die Breite der Kontaktfinger trapezförmig von einer durch die Technologie bedingte minimale Anfangsfingerbreite *linear* auf eine von der Zellgröße und dem Fingerabstand abhängenden Endfingerbreite ansteigt [115]. Die minimale, reproduzierbar erreichbare Breite der Finger ist mit der in dieser Arbeit

verwendeten Technologie 4  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke der gedampften Kontaktschicht von ebenfalls 4  $\mu\text{m}$ . Die Maße der optimierten Vorderseitenkontakte für die in dieser Arbeit hergestellten, verschieden großen Zellen sind in Tabelle 6.1 gezeigt.

*Tabelle 6.1: Dimensionen der aufgedampften Vorderseitenkontaktfinger. Der Abstand der parallel verlaufenden Finger (engl.: Grid Spacing) beträgt in allen Fällen 800  $\mu\text{m}$ , wodurch die Kontaktierung eines Emitters mit  $R_{Sheet} = 100 \dots 200 \text{ W} / \text{cm}$  ermöglicht wird. Die Dicke des aufgedampften TiPdAg-Kontaktes beträgt 3 ... 4  $\mu\text{m}$ . Strukturierung mittels Lift-Off Technologie.*

Zellfläche ( $\text{cm}^2$ )	Fingerlänge (cm)	Anfangsfingerbreite	Endfingerbreite
0.5	0.7	4 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$
1	1	4 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$
2	1.4	4 $\mu\text{m}$	16 $\mu\text{m}$
4	2	4 $\mu\text{m}$	24 $\mu\text{m}$

Dieses Layout der Kontaktfinger ermöglicht bei einem Schichtwiderstand des Emitters von  $R_{Sheet} = 100 \text{ } \Omega / \text{cm}$  einen Serienwiderstand von ca.  $R_S = 0.3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  bei einer Abschattung inklusive Busbar von weniger als 2 %, wodurch Füllfaktoren von über 0.8 erreicht werden können. Bei industriell hergestellten, siebgedruckten Solarzellen beträgt die Abschattung durch die Vorderseitenmetallisierung ca. 7 %. Bei einem Vergleich von kommerziellen Solarzellen mit Transfersolarzellen muss eine zusätzliche Abschattung von 5% berücksichtigt werden. Ein Transfersolarzellenwirkungsgrad von  $h = 15 \%$  lässt sich daher mit einem Wirkungsgrad von  $h = 14.3 \%$  durch den größeren Metallisierungsanteil bei Siebdruckzellen vergleichen.

## 6.5 Vergleich von Techniken zum lateralen

### Solarzellenabschluss

Insbesondere bei Solarzellen kleiner Fläche ist der Rand der Solarzelle von entscheidender Bedeutung. Über den Rand der Solarzelle können Leckströme die Strom-Spannungskennlinie stark verrunden und somit den Füllfaktor herabsetzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Techniken, wie im Folgenden beschrieben, zum lateralen Abschluss der Solarzellen experimentell angewendet.

### 6.5.1 Bruchkante

Die einfachste Möglichkeit für den lateralen Abschluss von Transfersolarzellen ist die Herstellung einer einfachen Bruchkante. In diesem Fall kommt ein ganzflächig diffundierter Emitter zum Einsatz, wodurch zunächst alle benachbarten Zellen durch den ganzflächigen Emitter miteinander in elektrischem Kontakt stehen. Nach dem Aufkleben der Superstratgläser auf die einzelnen Solarzellen kann durch Ritzen mit dem Diamantritzer oder mit einem Skalpell die Epitaxiemembran rund um die Zelle herum durchtrennt und die einzelnen Solarzellen können dann vom Wafer abgehoben werden. Dabei ist am Rand der Zelle der pn-Übergang durch die dort verlaufende Bruchkantenoberfläche gestört. Diese Oberfläche ist nicht passiviert und kann durch Kristallschäden viele Rekombinationszentren aufweisen. Die Rekombinationszentren im Bereich der Basis verringern den Kurzschlussstrom, führen jedoch nicht zu einer Verrundung der Strom-Spannungskennlinie. Kritisch sind jedoch die Rekombinationszentren im Bereich der Raumladungszone. Im Grunde bildet der Randbereich eine Solarzelle, die eine starke Rekombination in der Raumladungszone aufweist. Bei Solarzellen, bei denen die Rekombination in der Raumladungszone dominiert, ist der Diodenidealitätsfaktor  $n$  im Bereich  $n = 2$ , anstatt der üblichen  $n \approx 1$  bei ungestörten monokristallinen Si-Solarzellen. Es ergibt sich daher bei diesen Solarzellen eine Parallelschaltung eines gestörten mit einem ungestörten Solarzellenbereich. Der Diodenidealitätsfaktor, der sich aus der Parallelschaltung der zwei verschiedenen Bereiche ergibt, lag bei den mit dieser Methode hergestellten Solarzellen bei 1.6 ... 1.8. Aus den Strom-Spannungskennlinien ergibt sich bei diesen Solarzellen ein Füllfaktor von 0.69 ... 0.72. Nasschemisches Nachätzen beseitigt teilweise Kristallschäden am Rand. Der Füllfaktor erhöht sich durch diese Maßnahme um absolut ca. 1 %. Bei Solarzellen kleiner Fläche, wie sie im Labor üblich sind, erweist sich diese Methode als nicht geeignet.

### 6.5.2 Mesagraben

Eine weitere Möglichkeit, den pn-Übergang lateral abzuschließen, ist das Ätzen eines sogenannten Mesagrabens. Bei dieser Technik wird durch eine Silicium-Ätzlösung, bestehend aus Flußsäure<sub>(50%)</sub>, Salpetersäure<sub>(67%)</sub> und Wasser im Verhältnis 10:75:25, in 45 Sekunden ein 4  $\mu\text{m}$  tiefer Graben von z.B. 10  $\mu\text{m}$  Breite rund um die Zelle geätzt. Der Emitter mit einer Tiefe von ca. 1  $\mu\text{m}$  ist damit vollständig durchtrennt und die Solarzelle isoliert. Beim Transfer der Solarzellen wird die Epitaxiemembran außerhalb des Mesagrabens durchtrennt. Dadurch ist die mit Kristalldefekten behaftete Bruchkante nicht im Bereich des pn-Übergangs. Bei

diesem Verfahren endet der pn-Übergang lateral an einer geätzten Oberfläche. Wie sich gezeigt hat, weisen die Zellen mit Mesagraben einen deutlich höheren Füllfaktor auf. Mit diesem Verfahren konnten Füllfaktoren von 0.8 ... 0.81 erreicht werden.

### 6.5.3 Guard Ring

Die technologisch aufwendigste, aber auch effektivste Methode, die Solarzelle lateral zu isolieren, ist das Diffundieren des Emitters ausschließlich im aktiven Zellbereich. Eine photolithographisch strukturierte Maske aus thermisch gewachsenem Siliciumdioxid mit 150 ... 200 nm Dicke dient dazu, eine Emitterdiffusion außerhalb des aktiven Zellbereichs lokal zu unterbinden. Es wird bei diesem Verfahren sozusagen ein die Zelle umgebender Schutzring (engl.: guard ring) aus  $\text{SiO}_2$  hergestellt der keine Diffusion außerhalb der aktiven Solarzellenfläche zulässt. Der Rand des pn-Übergangs verläuft bei diesem Verfahren linienförmig auf der Vorderseite um die Solarzelle herum. Nach der Diffusion wird der Schutzring wieder entfernt. Die Vorderseite der Solarzelle wird mittels einer PECVD- $\text{SiN}_x$ -Schicht oder durch ein thermisches Oxid passiviert, wodurch die Oberflächenzustandsdichte des auf der Vorderseite verlaufenden pn-Übergangs minimiert wird. Die Füllfaktoren, die mit diesem Verfahren bei Transfersolarzellen erreicht wurden, betragen bis zu 0.82.

## 6.6 Transfer von Solarzellen auf Glas

Der Transfer der Solarzellen bildet die Grundlage für ein mehrfaches Wiederverwenden der Wafer. Wie bereits in Abschnitt 5.4 gezeigt wurde, ist die Möglichkeit der Wiederverwendung der Wafer die Triebfeder für die Entwicklung des in dieser Arbeit beschriebenen Prozesses. Bei dem Transfer wird die auf dem Wafer hergestellte Solarzelle vom Si-Substrat abgehoben und gleichzeitig auf ein Glassubstrat übertragen. Da das Glassubstrat auf die Vorderseite der Solarzelle aufgebracht wird, muss das einfallende Licht sowohl das Glassubstrat wie auch den Klebstoff passieren. Das Substrat wird durch diese Anordnung auf der beleuchteten Seite als „Superstrat“ bezeichnet. Eine geringe Reflexion an den Grenzflächen Luft-Glas, Glas-Klebstoff und Klebstoff-Solarzellenvorderseite, wie auch eine hohe Transparenz der eingesetzten Werkstoffe ist daher erforderlich.

Der Vorderseitenkontakt wird durch das Superstratglas vollständig abgedeckt. Um eine spätere Kontaktierung der Solarzellen zu ermöglichen, muss daher vor dem Transfer ein Metallstreifen mit dem Bus des Vorderseitenkontaktes verlötet werden. Wie in Abbildung 6.2 d gezeigt ist, bildet dieser Metallstreifen nach dem Transfer einen Seitenkontakt der Solarzelle. Um einen geringen Serienwiderstand der Solarzelle zu erreichen, besteht dieser

Metallstreifen aus einer  $2 \times 4 \text{ mm}^2$  großen und  $35 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Silberfolie. Für die Lötung wird eine Lotpaste mit der Bezeichnung „ESP Sn42Bi58“ der Firma GLT mit einem Schmelzpunkt von  $138^\circ\text{C}$  verwendet. Diese Lotpaste eignet sich hervorragend zur Herstellung von punktuellen Lötungen. Nach Aufbringen einer kleinen Menge an Lotpaste mit einer Dosierpipette kann in kaltem Zustand der Silberstreifen aufgelegt und anschließend auf der „Heizplatte“ (engl.: Hotplate) bei  $165^\circ\text{C}$  in einer Minute verlötet werden.

### 6.6.1 Eigenschaften des eingesetzten Klebstoffs

Der Klebstoff, der für den Transfer eingesetzt wird, muss eine hohe optische Transparenz bis in den UV-Bereich gewährleisten. Er muss eine so große Festigkeit und Klebekraft haben, dass er den mechanischen Belastungen beim Transfer standhält. Für diesen Zweck eignen sich deshalb besonders Epoxydharzklebstoffe. In dieser Arbeit wurden UHU Plus Endfest 300 der Firma UHU und Epotec314 der Firma Polytec auf Ihre Eignung untersucht. Diese Klebstoffe werden aus zwei Komponenten angerührt und härten dann innerhalb weniger Minuten auf der Hotplate bei  $165^\circ\text{C}$  aus. UHU-plus Endfest 300 führt auf der Hotplate durch einen hohen Anteil an leichtflüchtigen Lösungsmitteln zu einer starken Blasenbildung in der Klebstoffschicht. Auch sinkt beim Härten die Transparenz im blauen Spektralbereich, so dass sich die Klebstoffschicht nach dem Aushärten leicht gelb färbt. Der Klebstoff Epotec314 hat eine Zersetzungstemperatur von  $385^\circ\text{C}$  und weist nach dem Härten eine hohe Transparenz auf. Die kurzzeitige Temperaturstabilität beträgt  $300^\circ\text{C}$ . Der Gehalt an leichtflüchtigen Lösungsmitteln ist klein genug, so dass bei ca.  $40 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Klebstoffschichten beim Härten keine Gasblasen entstehen. Der Brechungsindex ist mit  $n = 1,494$  nahe am Brechungsindex des Glases, wodurch eine geringe Reflexion gewährleistet wird.

Für den Klebprozess wird in der Mitte des Superstratglases eine ausreichende Menge an Klebstoff aufgebracht, dann das Glas auf die Solarzelle aufgedrückt und auf der Hotplate bei  $165^\circ\text{C}$  für 5 min ausgehärtet. Bei Erreichen der Schmelztemperatur des Lotes sorgen Kapillarkräfte für eine vollständige Bedeckung der Klebefläche mit Klebstoff. Überschüssiges Lot zwischen Silberfilm und Busbar der Solarzelle verteilt sich dabei flach an der Lötstelle.

Mechanisches Durchtrennen der Epitaxiemembran um die Solarzelle herum ermöglicht nach dem Härten des Klebstoffs das Abheben der Solarzelle vom Wafer durch einen leichten Druck gegen die Superstratgläser. Abbildung 6.5 zeigt einen Wafer a) vor und b) nach dem Transfer der Solarzellen. Am Rand des Wafers sind deutlich die nicht transferierten Membranteile außerhalb des Bereichs der Solarzellen zu sehen. In Abbildung 6.5 c ist eine transferierte Dünnschichtsolarzelle auf Glas mit einer Größe von  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  gezeigt.

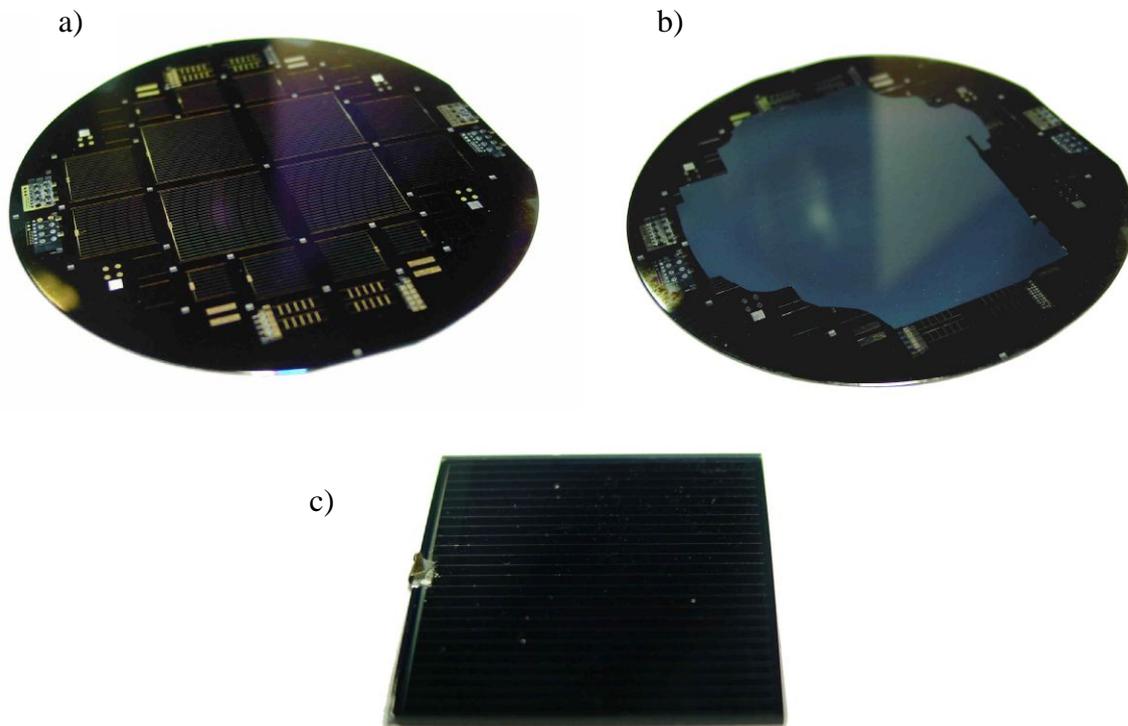


Abbildung 6.5 Dünnschichttransfersolarzellen auf 4“ Silicium Wafer. a) Vor dem Transfer, und b) nach dem Transfer der Zellen auf ein Superstratglas. Ein Teil der Si-Membran, der außerhalb der Solarzellenstrukturen am Rand liegt, befindet sich noch auf dem Wafer. c) Transferierte Dünnschichtsolarzelle auf Glas ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ).

### 6.6.2 Rückseitenkontaktierung

Die Herstellung des Rückseitenkontaktes ist der letzte Schritt in der Herstellung der Transfersolarzellen. Die Rückseite der Solarzellen besteht aus der hochdotierten QMS-Schicht. Im einfachsten Fall kann nach dem Entfernen des nativen Oxids durch Ätzen in einer 5% HF-Lösung für 1 min Aluminium aufgedampft oder gesputtert werden. Die Al-Film Dicke sollte dabei oberhalb  $1.5 \mu\text{m}$  liegen, um eine hohe Rückseitenreflektivität zu gewährleisten [115]. Eine Maske zur Abschattung des Solarzellenrandes vermeidet die Bildung von Kurzschlüssen am Rand.

Eine aufwendige, aber vorteilhafte Technologie ist das Aufbringen einer dielektrischen Schicht wie z.B.  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{SiO}_2$  auf die Rückseite der Solarzelle zur Erhöhung der Reflexion an dem rückseitigen Kontakt [115]. Ein nachfolgender Photolithographieprozess öffnet 1% der rückseitigen Oberfläche in Form eines Punkterasters. Durch Trockenätzen in einem

Fluorwasserstoff-Plasma wird an diesen Punkten die Siliciumoberfläche freigeätzt und der Photoresist nachfolgend in Aceton entfernt. Das Aufdampfen von Aluminium bildet nun an 1% der Rückseitenfläche später einen Ohmschen Kontakt, während bei 99% der Rückseitenfläche zwischen dem Aluminium und dem Silicium das Dielektrikum verbleibt. Durch die höhere Reflektivität an der Rückseite der Solarzelle erhöht sich die Quantenausbeute im langwelligen Spektralbereich. Abbildung 6.6 zeigt einen Vergleich zwischen einer ganzflächig- und einer punktwise kontaktierten Solarzelle.

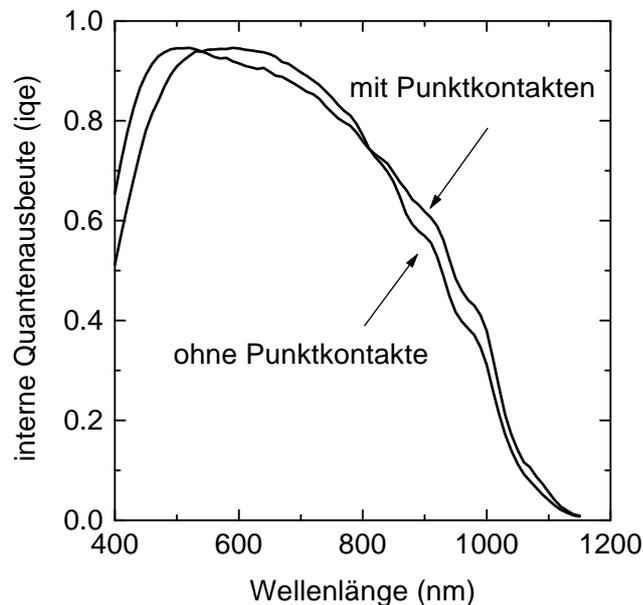


Abbildung 6.6: Interne Quantenausbeute von Transfersolarzellen mit und ohne punktkontaktierter Rückseite. Geringfügige Verbesserung der Empfindlichkeit zwischen 800 ... 1100 nm Wellenlänge durch erhöhte Reflexion an der Rückseite bei der punktkontaktierten Transfersolarzelle. Der Unterschied im Bereich 400 ... 600 nm kann auf leicht unterschiedliche Diffusionsfeststoffquellen bei der Diffusion zurückgeführt werden.

### 6.6.3 Niedertemperaturannealing

Der Kontaktwiderstand, der mit Aluminium auf p-Typ Si erreicht werden kann, hängt von der Dotierung und von der Temperatur beim Einlegieren des Kontaktes ab. Generell lassen sich Ohmsche Kontakte auf hoch dotiertem Si ( $N_A \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) leichter erreichen als auf niedrig dotiertem ( $N_A \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Der QMS-Film hat eine Bordotierung von ca.  $N_A = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Bei dieser Dotierung ist es möglich, ohne Einlegieren ein Ohmsches Verhalten des Rückseitenkontaktes zu erreichen. Direkt nach dem Aufdampfen des Rückseitenkontaktes

weist die Strom-Spannungskennlinie ein Sperrverhalten des Rückseitenkontaktes auf. Nach einigen Tagen geht dieser Schottky-Kontakt in einen Ohmschen Kontakt über. Ein Temperaturschritt bei  $T = 100^\circ\text{C}$  verbessert innerhalb von 10 min den Kontaktwiderstand und damit den erreichten Füllfaktor deutlich. In weiteren 50 Minuten lässt sich der Kontaktwiderstand noch leicht senken (und der Füllfaktor steigern). Längeres Tempnern bringt keinen weiteren nennenswerten Vorteil mehr. Insbesondere bei den punktwise kontaktierten Solarzellen, bei denen die Kontaktfläche nur 1% der Rückseitenfläche ausmacht, ist dieser Effekt besonders deutlich sichtbar. Abbildung 6.7 zeigt den zeitlichen Verlauf des Füllfaktors nach einer Temperaturbehandlung bei  $100^\circ\text{C}$ .

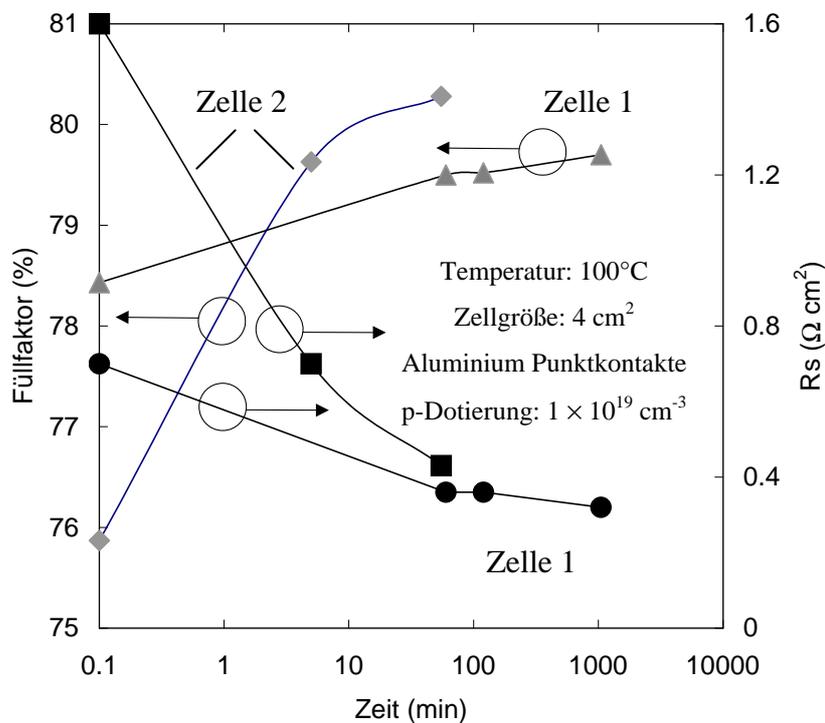


Abbildung 6.7: Steigerung des Füllfaktors durch Niedertemperaturannealing, gezeigt anhand von zwei verschiedenen Transfersolarzellen mit Punktkontakten. Ab ca. 100 Minuten verbessert sich der Füllfaktor nicht mehr merklich.

## 6.7 Solarzellenergebnisse

Ein entscheidender Parameter beim Vergleich von Solarzellentechnologien ist der Konversionswirkungsgrad  $\eta$ . Für die Messung dieser Größe wird die solare Einstrahlung in einem Solarsimulator nachgebildet. Das Spektrum, das üblicherweise für die Messung terrestrischer Zellen zugrunde gelegt wird, ist das sogenannte AM 1.5 G-Spektrum. Die Zahlenangabe „1.5“ bedeutet, dass das Sonnenlicht 1.5 Luftmassen (engl.: AirMass)

durchlaufen hat. Diese Annahme ist für die Simulation von Sonnenlicht in unseren Breiten sinnvoll. Die Bezeichnung „G“ steht für **G**lobal. Das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg kann in seinem Kalibrierlabor international anerkannte Messungen der Hellkennlinie durchführen. Die in Tabelle 6.2 angegebenen Wirkungsgrade sind an diesem Institut unabhängig bestätigt worden. Die in Tabelle 6.2 angegebenen Wirkungsgrade sind mit bis zu  $h = 15.3\%$  die weltweit höchsten von kristallinen Dünnschicht-Si-Solarzellen auf Glas [18] (Stand: Frühjahr 2001). In Tabelle 6.2 zeigt Zelltyp 1 das Messergebnis an einer untexturierten Solarzelle mit einer  $\text{SiN}_x$ -Antireflexschicht auf der Solarzelle. Zelltyp 2 zeigt eine ähnliche Struktur wie Typ 1 jedoch mit einer zusätzlichen MgF-Antireflexschicht auf dem Superstratglas mit einer Dicke von  $d_{AR} \approx 100$  nm und einem Brechungsindex  $n = 1,37$  (bei  $\lambda = 500$  nm). Zelltyp 3 ist eine Solarzelle mit einer vorderseitigen Textur mit invertierten Pyramiden und ebenfalls zwei Antireflexschichten wie bei Typ 2. Alle Zelltypen haben eine gemessene Diffusionslänge die größer ist als die Schichtdicke der Solarzellen und haben einen Zellaufbau wie er schematisch in Abbildung 6.3 b gezeigt ist. Alle Zelltypen haben einen tief-diffundierten Emitter mit einem pn-Übergang in einer Tiefe von ca.  $1\ \mu\text{m}$  und eine Vorderseitenpassivierung mit PECVD- $\text{SiN}_x$  hergestellt bei ca.  $400^\circ\text{C}$  mit einem Brechungsindex von  $n = 2.05$  und einer Dicke von  $d_{AR} = 65$  nm. Die Rückseite hat bei allen Zellen ein ganzflächiges epitaktisch hergestelltes Rückseitenfeld (BSF) mit einer Schichtdicke von  $1.5\ \mu\text{m}$  und einer Bor-Dotierung von  $N_A = 1.5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ . Der Absorber hat eine Bor-Dotierung im Bereich  $N_A = 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ . Alle Zellen haben eine QMS Schicht zwischen Rückkontakt und Epitaxieschicht mit einer Dicke von ca.  $1.5\ \mu\text{m}$  und einer Dotierung von ca.  $N_A = 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ . Die Hohlräume in dieser QMS Schicht haben eine Größe im Bereich  $d = 50 \dots 200$  nm. Alle Zellen werden beleuchtet durch ein Superstratglas mit einer Dicke von ca.  $d = 1$  mm. Bei der Messung befindet sich auf dem Superstratglas eine Schattenmaske, welche die beleuchtete Fläche  $A$  definiert.

*Tabelle 6.2 Solarzellenparameter bestimmt aus der Hellkennlinienmessung der besten hergestellten Dünnschichtsolarzellen mit einer Absorberdicke von  $21.5\ \mu\text{m}$ .*

Zelltyp	Fläche	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%) (bestätigt)	Textur	AR auf Glas
1	4 cm <sup>2</sup>	631	26.7	80.6	13.6	Nein	Nein
2	4 cm <sup>2</sup>	635	27.3	80.5	14.0	Nein	Ja
3	1 cm <sup>2</sup>	634	30.1	80.3	15.3	Ja	Ja

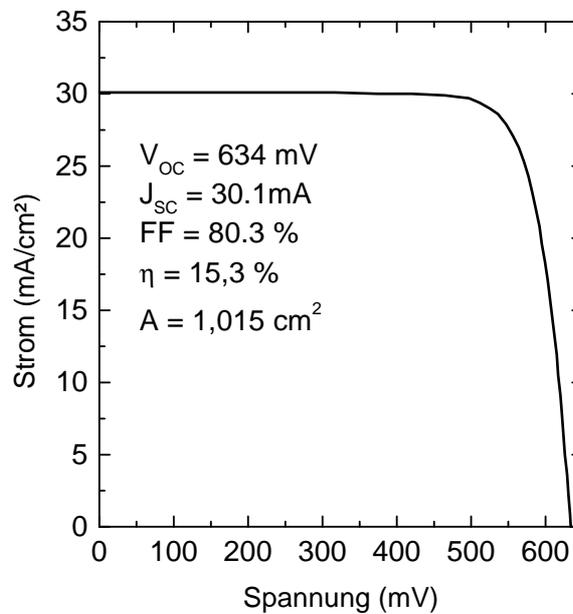


Abbildung 6.8 zeigt die Stromspannungskennlinie der besten hergestellten Solarzelle (Zelltyp 3) mit einem Wirkungsgrad von  $\eta = 15.3\%$  unter AM1.5-Beleuchtung. Die Zelle hat auf der Vorderseite invertierte Pyramiden für einen verlängerten Lichtweg und für eine geringere Reflexion.

Der Lichteinfall hat insbesondere bei Dünnschichttransfersolarzellen einen großen Einfluss auf die Empfindlichkeit im roten Spektralbereich. Bei den Transfersolarzellen bieten sich mehrere verschiedene Lichteinfangtechniken an. Zwischen Rückseitenkontakt und Absorber befindet sich, wie in Abbildung 6.3 b skizziert, eine QMS-Schicht mit inneren Hohlräumen. Diese Hohlräume streuen in Abhängigkeit ihrer Größe das hindurchtretende Licht [120]. Nach der Reflexion am Rückseitenkontakt kann das Licht dann erneut in den epitaktisch hergestellten Absorber eintreten (vgl. Abbildung 6.9). Die Größe der Hohlräume kann, wie in Abschnitt 3.3 diskutiert, über die Porosität und damit durch die Ätzstromdichte eingestellt werden. Abbildung 6.10 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Querbruchaufnahme eines QMS-Films, der mit einem stetig zunehmenden Ätzstrom geätzt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Größe der Hohlräume mit dem Ätzstrom ansteigt. Diesen Effekt kann man vorteilhaft ausnutzen: wenn man bei der Herstellung einer QMS-Schicht zunächst mit einer niedrigen Stromdichte von z.B.  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA cm}^{-2}$  ätzt, dann liegt der Hohlraumdurchmesser im Bereich  $d = 50 \text{ nm}$ . Erhöht man den Strom in einem zweiten Ätzschritt auf z.B.  $J_{\text{ätz}} = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ , dann vergrößern sich die Hohlräume in diesem Bereich auf ca.  $d = 100 \text{ nm}$ . Erniedrigt man die Stromdichte nach diesem Ätzschritt erneut auf z.B.  $J_{\text{ätz}} = 12 \text{ mA /cm}^2$ , dann erzeugt man einen Bereich großer Hohlräume, der zwischen

zwei Bereiche mit kleinen Hohlräumen eingebettet ist – die sogenannte Streuschicht oder „Scattering-Layer“. Abbildung 6.11 zeigt eine solche Streuschicht, die in der Lage ist, das Licht effektiver zu streuen als eine QMS-Schicht, die nur „kleine“ Hohlräume enthält [17, 120].

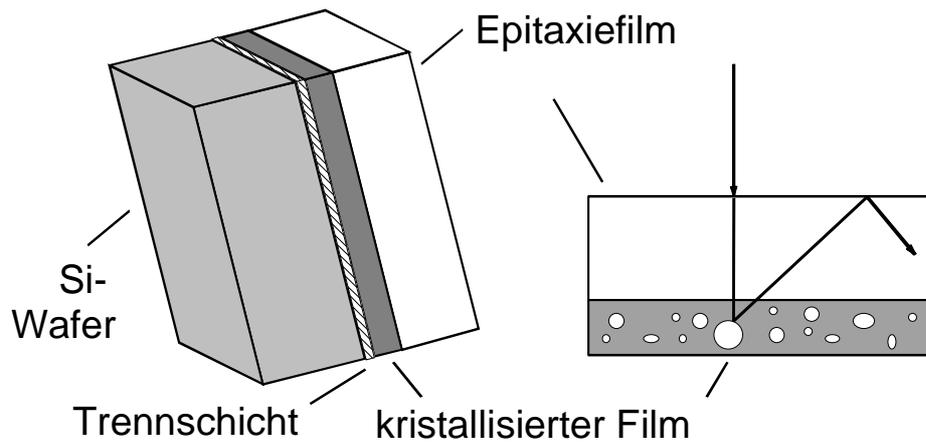


Abbildung 6.9: Lichteinfang in Transfersolarzellen. Licht passiert den Epitaxieabsorber, tritt in den QMS-Film ein, wird dort diffus gestreut und tritt erneut in den Absorber ein.

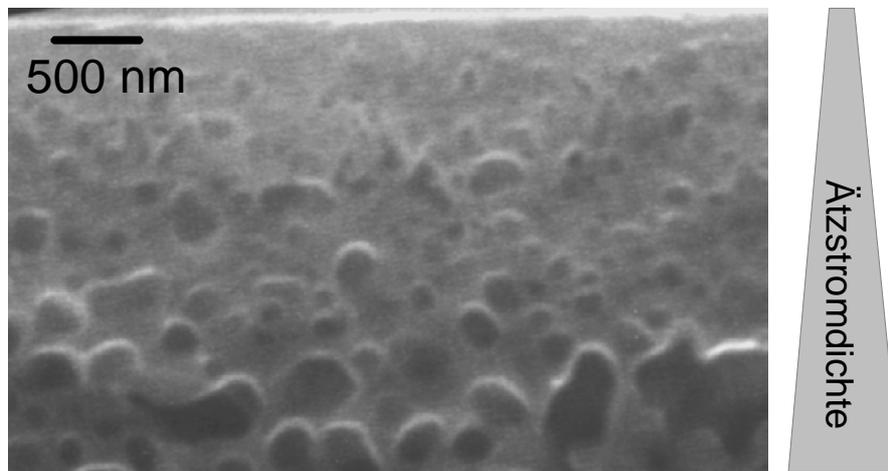


Abbildung 6.10: Querbruchaufnahme einer gradierten QMS-Schicht. Die Ätzstromdichte nimmt von oben nach unten zu. Die Hohlraumgröße nach der Kristallisation wächst mit zunehmender Ätzstromdichte.

Wie bereits in Abschnitt 6.1 diskutiert, vermindert die Texturierung der Solarzellen die Reflexion und verlängert den Lichtweg. Abbildung 6.12 gibt einen Vergleich der gemessenen internen Quantenausbeute von (i) einer planaren Solarzelle mit QMS ohne Streuschicht, (ii) einer planaren Solarzelle mit QMS mit einer eingebauten Streuschicht und (iii) eine vorderseitig mit invertierten Pyramiden versehene Solarzelle (Abbildung 6.4, QMS ohne Streuschicht).

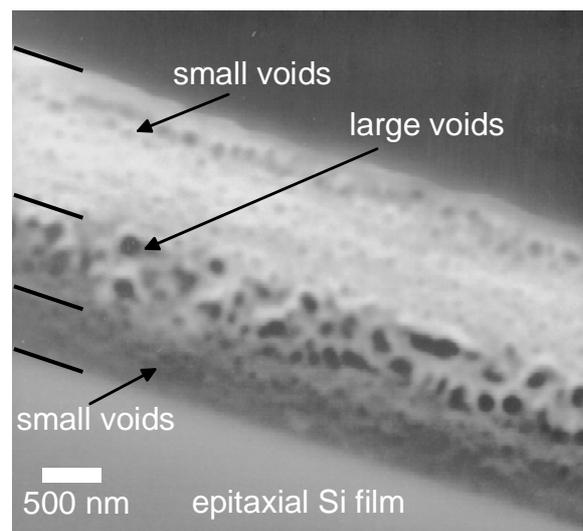


Abbildung 6.11: Streuschicht (engl.: „Scattering Layer“), hergestellt durch einen Bereich mit großen Hohlräumen inmitten der QMS-Schicht. REM im Querbruch.

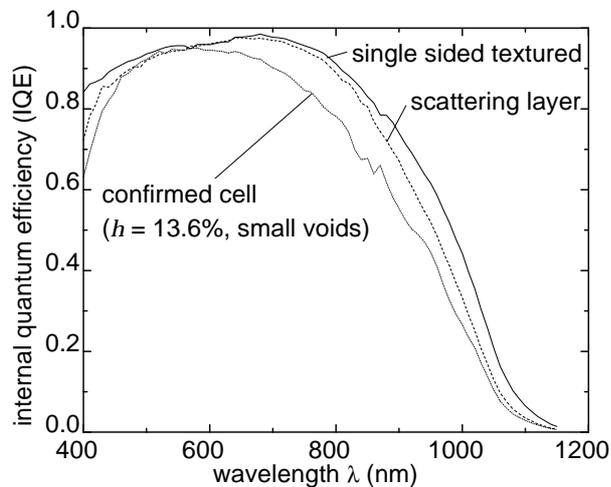


Abbildung 6.12: Interne Quantenausbeute von drei Transfersolarzellen. Gegenüber einem QMS-Film ohne Streuschicht erhöht sich die Empfindlichkeit im roten Spektralbereich deutlich. Eine noch höhere Empfindlichkeit erreicht man durch eine texturierte Vorderseite, die zusätzlich die Reflexion vermindert.

Zur Abschätzung des Wirkungsgradpotentials der Transfersolarzellentechnologie dient eine Simulation der Solarzellenstruktur. Das Raytracing-Programm Sunrays [121] ermöglicht die Berechnung eines Ladungsträgergenerationsprofils unter Vorgabe einer geometrischen Struktur einer Solarzelle. Das Solarzellensimulationsprogramm PC1D ermöglicht die elektronische Simulation einer Solarzellenstruktur unter der Vorgabe eines Generationsprofils und der Materialeigenschaften wie Diffusionslänge, Oberflächenrekombination, Dotierprofile etc. Für die Berechnung der erzielbaren Wirkungsgrade bei drei verschiedenen Szenarien für den Lichteinfang liegen die folgenden Annahmen zugrunde [122]: (i) Oberflächenrekombination  $S$  an der Vorderseite  $S_f = 5000 \text{ cm/s}$ , an der Rückseite  $S_f = 100 \text{ cm/s}$ . (ii) Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge  $L_b = 100 \text{ } \mu\text{m}$ , (iii) Dotierung der Basis  $N_A = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , (iv) Schichtwiderstand des Emitters  $R_{Sheet} = 100 \text{ } \Omega / \square$ , (v) Abschattung durch den Vorderseitenkontakt 2.5%.

Wie anhand der Simulation in Abbildung 6.13 gezeigt, ist der Lichteinfang für die vorliegende Solarzellenstruktur absolut entscheidend. Die drei simulierten Szenarien sind: ( $\alpha$ ) keine Lichteinfangstrukturen, ( $\beta$ ) eine Rückseite, die 90% des Lichtes diffus reflektiert und ( $\gamma$ ) Vorder- und Rückseite streuen das Licht zu 90 % diffus (Lambertsches Verhalten).

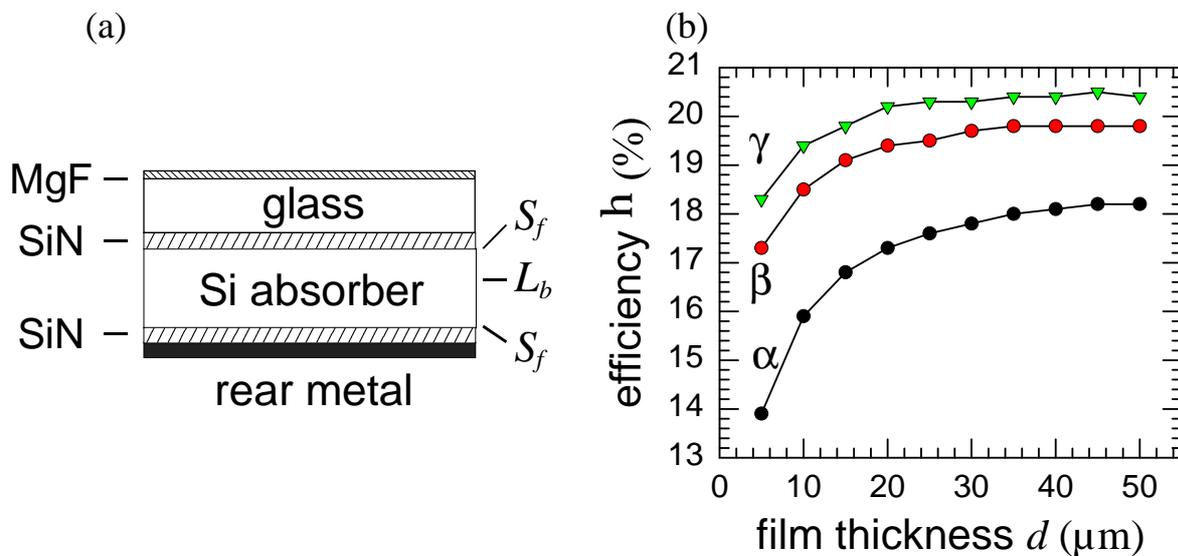


Abbildung 6.13 Simulation von Transfersolarzellen verschiedener Dicke mit drei verschiedenen Szenarien für den Lichteinfang. Kurve  $a$  bezeichnet eine Solarzelle ohne Lichteinfangstrukturen.  $b$  simuliert eine Solarzelle mit einer Rückseite, die 90% des auftreffenden Lichtes diffus reflektiert (Lambertsches Verhalten).  $g$  simuliert eine Solarzelle, die auf der Vorder- und Rückseite der Solarzelle das Licht zu 90% diffus streut [122].

Die Annahme einer Rekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite von  $S_f = 100$  cm/s ist mit einer elektronischen Passivierung der Rückseite realistisch [118]. Gemäß der vorliegenden Simulation ist ein Wirkungsgrad um 20% unter den beschriebenen Annahmen vorstellbar. Die in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen haben ein ganzflächiges epitaktisches Rückseitenfeld (BSF), wodurch an der Grenzfläche Basis-BSF von einer Rekombinationsgeschwindigkeit von  $S_f = 1000 \dots 5000$  cm/s ausgegangen werden muss [123]. Die Passivierung der Rückseite setzt allerdings das Entfernen der QMS-Schicht und der hochdotierten BSF-Epitaxieschicht voraus. Da die Rückseite erst nach dem Transfer erreicht wird, ist für diesen Prozess die Maximaltemperatur wegen des Lötzinns auf ca. 200 °C limitiert. Für eine gute Passivierung mit  $\text{SiN}_x$  sind jedoch ca. 380 °C erforderlich. Um hohe Wirkungsgrade, wie in der Simulation dargestellt, zu erreichen, müsste eine Transfertechnik entwickelt werden, die dieser Temperatur standhält. Beispielsweise könnte das Anbringen von Drähten mit einem sogenannten „Wire Bonder“ dieses Problem lösen. Ein anderer Klebstoff, der Temperaturen von 380°C ohne Degradation übersteht, ohne dass die Membran durch thermische Spannungen rissig wird, ist eine weitere Herausforderung.

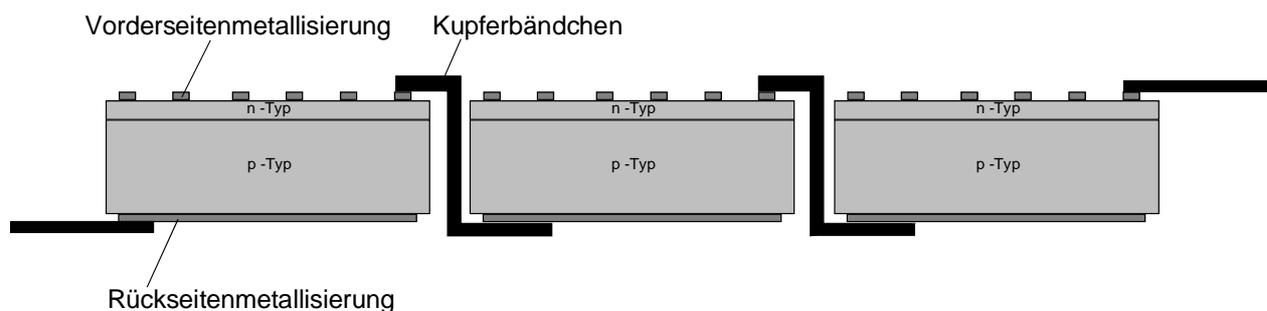
# Kapitel 7

## Integrierte Serienverschaltung von Solarzellen

Die bisherigen Abschnitte dieser Arbeit beschreiben die Herstellung von Transfer-solarzellen. Einzelne Solarzellen aus kristallinem Si haben eine Leerlaufspannung von ca. 600 mV, die jedoch für die meisten Anwendungen zu klein ist. Es ist daher erforderlich, die Solarzellen in Reihe zu verschalten.

### 7.1 Konventionelle Serienverschaltung

Bei Solarmodulen, die auf waferbasierten Solarzellen beruhen, werden in der Regel durch Anlöten von Kupferbändchen die Vorderseitenkontakte mit den jeweiligen Rückseitenkontakten elektrisch verbunden, siehe Abbildung 7.1. Ein solcher sogenannter „String“ aus miteinander verlöteten Einzelsolarzellen kann dann zwischen Glas und einer Tedlar-Folie (Polyvinylfluorid) verkapselt werden.



*Abbildung 7.1: Schema eines konventionell verschalteten Moduls aus waferbasierten Solarzellen. Gelötete Kupferbändchen verbinden die Vorderseite einer Zelle mit der Rückseite einer nächsten Zelle.*

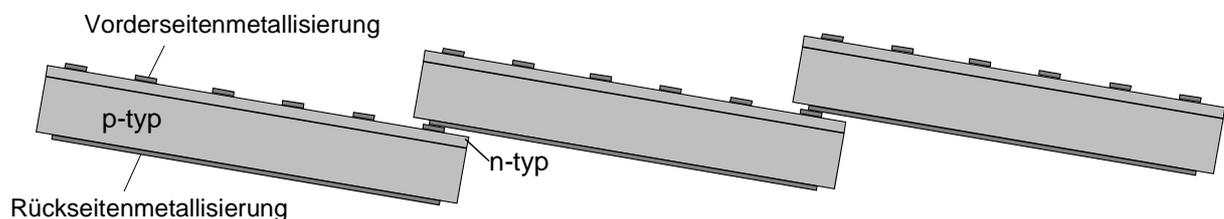
Die Herstellung eines wie in *Abbildung 7.1* gezeigten Solarzellenstrings ist ein schlecht zu automatisierender Arbeitsgang. Bei Dünnschicht-solarzellen ist daher entscheidend, eine Serienverschaltung im Solarzellenprozess integrieren zu können. Dünnschicht-solarmodule auf der Basis von kristallinem Dünnschichtsilicium sind noch im Entwicklungsstadium. Daher kann man bei dieser Technologie noch nicht von einer Standardverschaltungstechnik

sprechen. Andere Dünnschichtsolarmodule, die auf  $\text{CuInGaS}_2$  (CIGS), amorphem- oder nanokristallinem Si beruhen, werden jedoch bereits in größerem Umfang industriell hergestellt. Da sich die Serienverschaltungsstrategien der verschiedenen Dünnschichtsolarellentechnologien ähnlich sind und viele Aspekte auf das Dünnschichtsilicium übertragbar erscheinen, werden im Folgenden einige bekannte Strategien vorgestellt.

## 7.2 Alternative Verschaltungstechniken

### 7.2.1 Schindeltechnik

Ursprünglich wurde die Schindeltechnik von Zhao et al. zur Serienverschaltung von höchsteffizienten waferbasierten Solarzellen vorgeschlagen [124]. Eine Serienverschaltung mit dieser Technik für Dünnschichtsolarellentechnologien scheint prinzipiell möglich zu sein. Daher möchte ich diese Technik in Abbildung 7.2 an dieser Stelle kurz vorstellen.



*Abbildung 7.2: Prinzip der Schindeltechnik zur Verschaltung von Solarzellen. Der Vorderseitenkontakt einer Solarzelle kommt ähnlich wie bei Dachziegeln mit dem Rückseitenkontakt einer zweiten Solarzelle in direkten Kontakt.*

Bei der Schindeltechnologie werden die Solarzellen mit einer kleinen Überlappung übereinandergelegt, so dass die Vorderseite einer ersten Solarzelle mit der Rückseite einer zweiten Solarzelle in direktem Kontakt ist. Da der optisch inaktive Busbar einer Solarzelle durch die aktive Absorberfläche der darüber liegenden Solarzelle überdeckt wird, führt er nicht zu Abschattungsverlusten. Ein nach dieser Methode hergestelltes Modul hat durch den abgedeckten Busbar einen sehr hohen Flächenanteil an aktiven Solarzellen. Deshalb konnten mit dieser Technik Module auf der Basis von waferbasierten PERC-Solarellentechnologien mit einem Wirkungsgrad von 22.7% (AM1.5) hergestellt werden [124].

Für die Applikation dieser Technologie mit Si-Dünnschichttransfersolarellentechnologien müssen jedoch einige Fragestellungen geklärt werden.

(i) Führt die notwendige Überlappung der Solarzellen bei den fragilen einkristallinen Dünnschichten zu einem Bruch der Membranen bei der Laminierung im Modul?

(ii) Ist es möglich, die notwendige Verklebung und die elektrische Verbindung der Zellen gleichzeitig mit dem Transfer zu realisieren?

(iii) Ist es bei größer werdenden Substraten sinnvoll, diese Technologie anzuwenden, da a priori bei *einem* Transfer nur *eine* Serienverschaltung mit dieser Technologie erreichbar ist? Wenn die Herstellung von z.B. 8“ rechteckigen Transfersiliciumschichten oder gar größer möglich ist, würde ein Modul mit typischerweise 36 in Serie geschalteten Zellen unhandlich groß.

Die integrierte Verschaltung von Solarzellen innerhalb einer auf einem Substrat hergestellten Schicht bietet im Gegensatz zu den waferbasierten Technologien die Möglichkeit, Spannung und Modulfläche unabhängig voneinander zu gestalten. Im Folgenden werden daher verschiedene Ansätze zur integrierten Verschaltung vorgestellt.

### 7.2.2 Ultradünne, integriert verschaltete GaAs-Weltraumsolarmodule

Ursprünglich für Weltraumsolarmodule auf der Basis von III / V Verbindungshalbleitern ist von Higarth et al. [125] die integrierte Serienverschaltung ultradünner Solarzellen vorgeschlagen worden. Aufgrund dieser Technologie ist es möglich, Module mit einem Wirkungsgrad von bis zu 20% (AM0) herzustellen. Das Konzept beruht auf dem Abscheiden einer aktiven Solarzellenstruktur auf einem GaAs-Substrat, indem nacheinander eine Pufferschicht aus GaAs, eine AlAs-Ätzstopschicht, die GaAs-Basis, der GaAs-Emitter und eine  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -Fensterschicht deponiert werden. Nach der Epitaxie werden vorderseitig die einzelnen Zellen durch einen Mesagraben isoliert, die Vorderseitenmetallisierung hergestellt und die gesamte Vorderseite gegen ein Superstrat geklebt. Die AlAs-Ätzstopschicht dient nun dazu, den GaAs-Wafer nasschemisch von der Rückseite her zu entfernen. Mit lithographischen Methoden wird nun an den Verschaltungsbereichen die Solarzellenmembran nasschemisch bis zum darunterliegenden Vorderseitenkontakt entfernt. Die Aufdampfung des Rückkontaktes verbindet nun die einzelnen Zellen zu einem Modul. Die Autoren berichten von Modulen einer Größe von  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  mit 16 Einzelzellen mit einer Modulspannung von 16 V. Durch den hohen Aufwand, der mit der Fertigung solcher Module einhergeht, kann diese Technik in der terrestrischen Photovoltaik aus Kostengründen nicht eingesetzt werden.

### 7.2.3 Serienverschaltung von CuInGaSe<sub>2</sub> (CIGS)

Die Technologie zur Herstellung von CIGS-Solarmodulen besteht aus einem sequentiellen Deponieren von 4 aktiven Schichten. Jedem Depositionsschritt folgt ein Strukturierungsschritt, der eine Reinigung des Substrates nach sich zieht [126]. Da bei dieser Technologie die Depositionen im Vakuum stattfinden, die Strukturierungen jedoch an Atmosphäre durchgeführt werden, ist mit dieser Technologie ein mehrfaches Ein- und Ausschleusen in die Vakuumkammern notwendig.

In Abbildung 7.3 a wird in einem ersten Schritt auf das Glassubstrat ein Rückseitenkontakt in Form einer 1-2µm dicken Molybdänschicht (Mo) aufgebracht. b) Diese Mo-Schicht wird dann mechanisch oder mit einem Laser in Streifen aufgeteilt. Nach einer Reinigung wird das Substrat wieder ins Vakuum eingeschleust und c) eine CIGS-Schicht als aktives Solarzellenabsorbermaterial abgeschieden. Nachdem das Substrat wieder aus dem Vakuum ausgeschleust wurde, wird nach dem Aufbringen einer Pufferschicht d) lateral versetzt zu der vorherigen Mo-Strukturierung das CIGS mechanisch durchtrennt. In einem weiteren Vakuumprozess e) wird als letzte Schicht ein transparentes, leitfähiges Oxid (typischerweise ZnO) abgeschieden, und in einem letzten Strukturierungsschritt f) wiederum lateral versetzt zur vorherigen CIGS Strukturierung mechanisch strukturiert. Dieses Verfahren wird zwar, wie oben bereits erwähnt, großtechnisch eingesetzt, erscheint aber durch die von Strukturierungsschritten unterbrochenen Vakuumdepositionen umständlich.

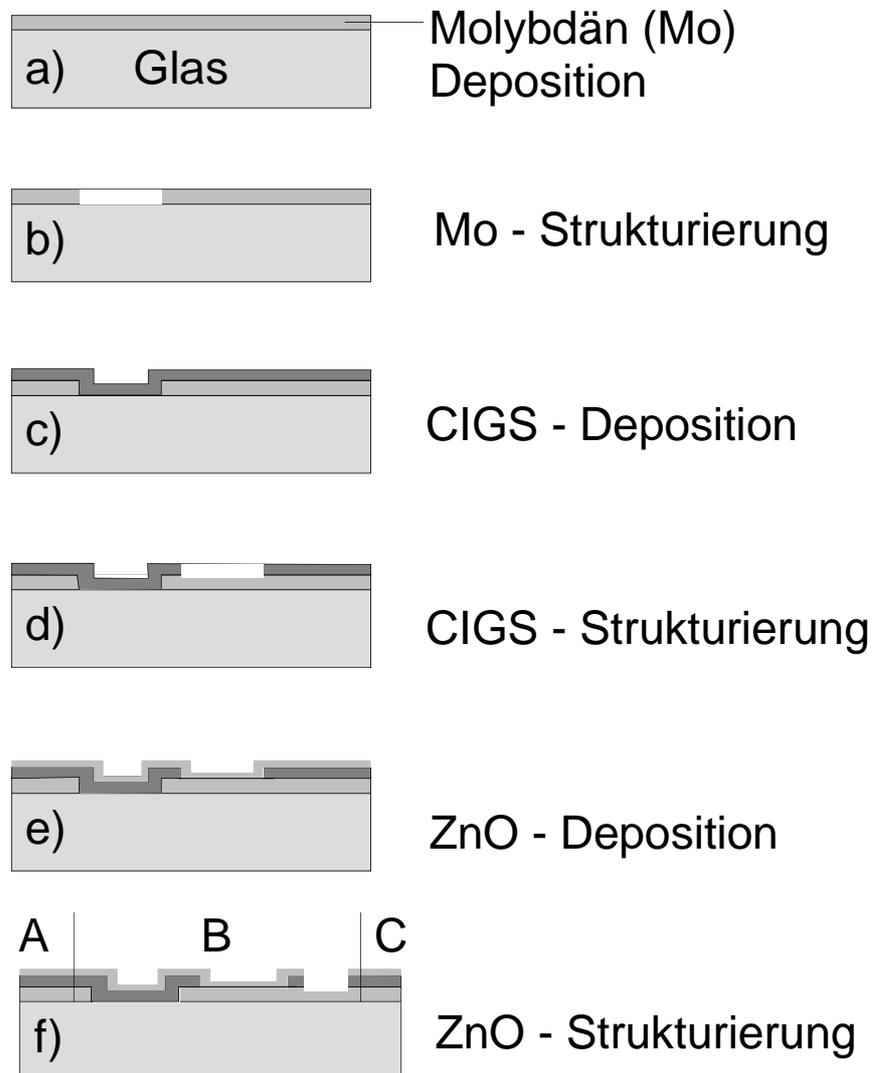


Abbildung 7.3: Prinzip der Herstellung eines serienschalteten CIGS Solarmoduls durch sequentielles Deponieren / Strukturieren der vier Zellschichten. a) Deposition des Mo-Rückseitenkontaktes und b) Strukturierung des Kontaktes. c) Deposition des quaternären Halbleitermaterials CIGS und d) Freilegen eines Mo-Verschaltungsstreifens durch Entfernen des CIGS. e) Deposition des leitenden, transparenten Frontkontaktes aus ZnO und f) Strukturierung des Zinkoxids.

## 7.3 Serienverschaltung durch schräggerichtete Deposition

### 7.3.1 Serienverschaltung für CIGS Solarmodule

Die hier dargestellte, neuartige Serienverschaltungstechnik beruht auf einer gerichteten Deposition der verschiedenen Solarzellenschichten [127]. Ziel dieser Technologie ist es, die

Anzahl der Prozessschritte für die Herstellung eines Dünnschichtsolarmoduls soweit wie möglich zu reduzieren und eine „inline Prozessierung“ (d.h. eine Verschaltung und Deposition, ohne das Vakuum zu unterbrechen) möglich zu machen [128]. Ich möchte diese Technologie im Folgenden anhand des Beispiels eines CIGS-Solarmoduls erläutern, obwohl diese Technologie nicht a priori auf CIGS-Module begrenzt einsetzbar erscheint. Abbildung 7.4 skizziert das Prinzip dieser Technologie. Dazu wird, wie in Abbildung 7.4 a gezeigt, vor dem eigentlichen Depositionsprozess in ein Glassubstrat eine Vertiefung eingebracht. Dieses mit einer Vertiefung versehene Substrat kann nun in das Vakuum eingeschleust werden, worauf nacheinander alle Schichten aus einer bestimmten Richtung aufgebracht werden. Die Richtungen werden dabei so gewählt, dass die Kanten der Vertiefung durch einen Abschattungseffekt einen Teil der Vertiefung vor der jeweiligen Deposition abschatten. Auf diesem abgeschatteten Teil findet dann jeweils keine Deposition statt. Abbildung 7.4 b zeigt das Substrat nach der Deposition von Molybdän aus einem Winkel  $a$ . An der rechten Flanke der Vertiefung findet keine Mo-Deposition statt, wodurch die Bereiche der einzelnen Zellen elektrisch voneinander isoliert sind. In einer zweiten Deposition, wie in Abbildung 7.4 c gezeigt, wird das CIGS nun ebenfalls schräg zur Substratoberfläche unter einem Winkel  $b$  deponiert, wodurch bei einem Bruchteil des Verschaltungsbereichs das Mo an der Oberfläche verbleibt. Nach der Herstellung der Anpassungsschicht aus CdS wird in einem letzten Depositionsschritt (Abbildung 7.4 d) der Vorderseitenkontakt in Form eines transparenten leitfähigen Oxids (ZnO) unter einem Winkel  $g$  aufgebracht. Bei diesem Schritt dient die linksseitige obere Kante der Vertiefung zur Abschattung der linksseitigen Flanke. Die rechtsseitige Flanke wird jedoch unter diesem Depositionswinkel geschlossen beschichtet. Das ZnO ist nun im Kontakt mit dem Molybdänrückseitenkontakt der linksseitigen Solarzelle und bildet einen Kontakt mit der Vorderseite der rechtsseitigen Solarzelle, so dass eine Serienverschaltung zustande kommt.

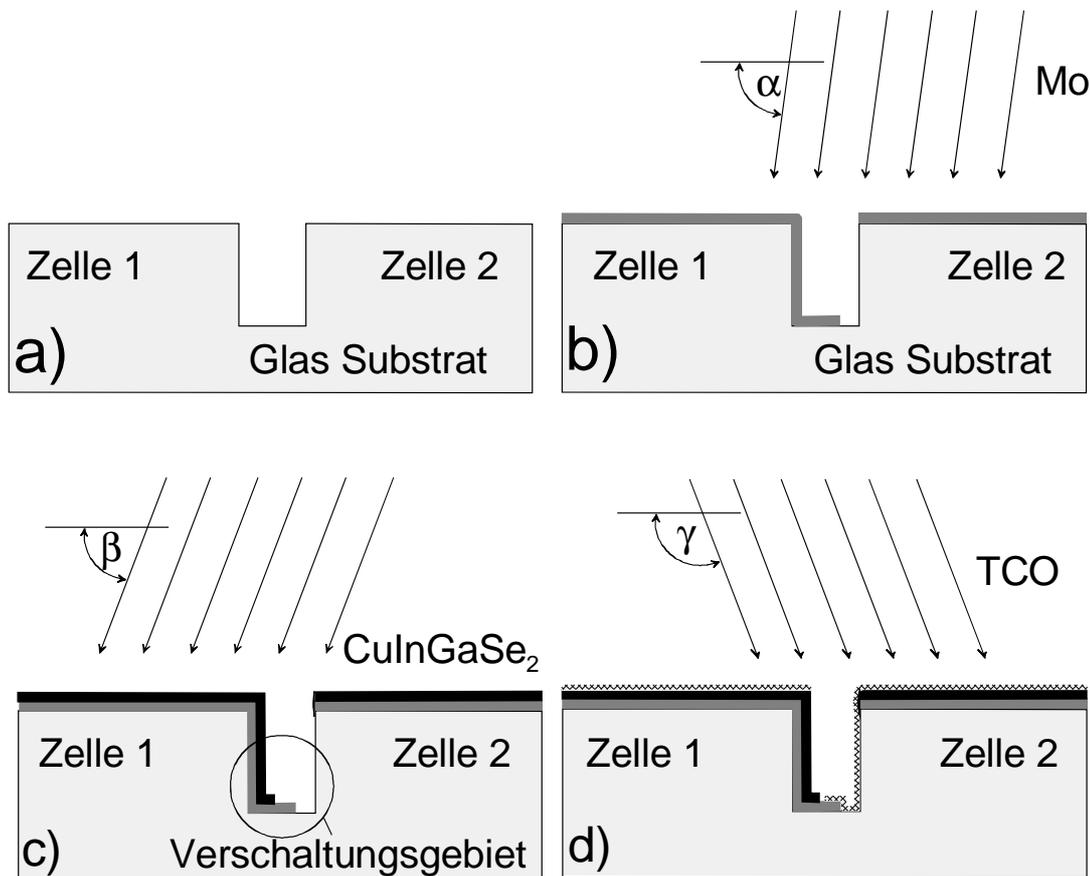


Abbildung 7.4: Prinzip der Serienverschaltung durch gerichtete Abscheidung auf ein Substrat mit einer Vertiefung. a) zeigt ein Substrat mit einem rechteckförmigen Graben, auf das, wie in b) gezeigt, unter einem Winkel  $\alpha$  das Mo aufgebracht und c) unter einem Winkel  $\beta < \alpha$  das CIGS deponiert wird. Dadurch bleibt ein Verschaltungsgebiet undeponiert. d) Unter Ausnutzung des Schattenwurfs der linksseitigen Kante wird ZnO unter einem Winkel  $\gamma$  deponiert, so dass eine Serienverschaltung der Solarzellen zustande kommt.

Als Substrat zur Herstellung der ersten Module nach diesem neuen Verschaltungskonzept dient ein 2 mm dickes Flachglas. Die mit der Chipsäge hergestellten Gräben haben eine durch das Sägeblatt vorgegebene Breite von 150  $\mu\text{m}$  und eine einstellbare Tiefe, die in den ersten Experimenten von 150  $\mu\text{m}$  bis 550  $\mu\text{m}$  variiert wurde. Abbildung 7.5 a zeigt schematisch ein strukturiertes Glassubstrat. Die Gräben teilen die Substratfläche in Streifen, die später die Solarzellen bilden. Abbildung 7.5 b zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines strukturierten Glassubstrats im Querbruch. Wie sich in den Versuchen gezeigt hat, führt die Herstellung dieser Gräben nicht zu einer wesentlichen Schwächung der mechanischen Stabilität, da kein Substrat bei der Handhabung im Prozess gebrochen ist.

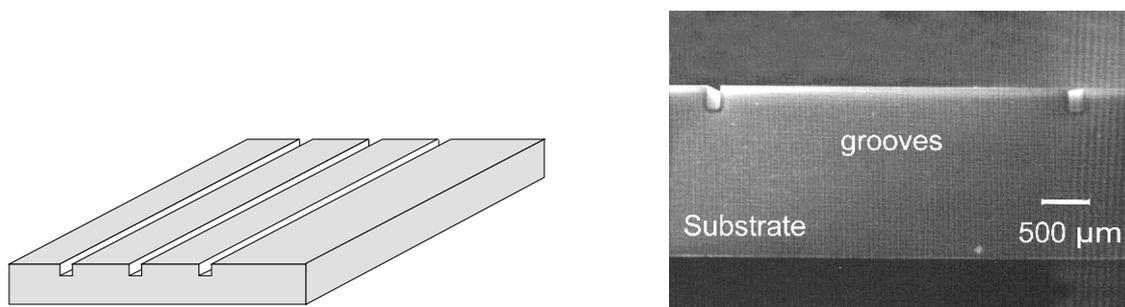


Abbildung 7.5: a) Skizze eines strukturierten Glassubstrats zur Herstellung eines Moduls mit vier in Serie verschalteten Zellen. b) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines strukturierten Glassubstrats im Querbruch mit zwei Gräben einer Breite von  $150\ \mu\text{m}$  und einer Tiefe von ca.  $280\ \mu\text{m}$ .

Nach dem Sägen werden die Substrate einer Reinigung unterzogen, danach  $1\ \mu\text{m}$  Molybdän unter einem Winkel  $\alpha = 68^\circ$  bzw. unter  $\alpha = 78^\circ$  aufgedampft. Wie sich gezeigt hat, genügt bereits ein Winkel  $\alpha = 78^\circ$  zur vollständigen Isolation der einzelnen Streifen, d. h. der Isolationswiderstand zwischen *jedem* Streifen bei *allen* hergestellten Substraten ist größer als  $20\ \text{M}\Omega$ .

Die Einstellung des Depositionswinkels bei der CIGS-Abscheidung ist, durch die Anlage bedingt, etwas komplizierter. Damit man die Proben leicht verkippt einbauen kann, muss zur Einstellung des Depositionswinkels der vorhandene Probenhalter umgebaut werden. Der Aufdampfwinkel, der dadurch erreicht werden kann, liegt bei ca.  $70^\circ$ . Wie sich gezeigt hat, ist dieser Winkel eine gute Wahl, um (i) eine befriedigende Schichtqualität und (ii) eine elektrische Isolation zwischen den Streifen herzustellen, sowie (iii) eine Kontaktierung zwischen der Molybdänschicht und der in einem späteren Prozessschritt aufgetragenen ZnO-Schicht zu ermöglichen.

Problematisch ist die Deposition der ZnO-Schicht, die in der Regel durch reaktives Sputtern erzeugt wird. Dieses reaktive Sputtern ist jedoch im Gegensatz zu der in Abbildung 7.4 d gezeigten Darstellung keine stark gerichtete Deposition. Viel mehr führt ein Depositionswinkel von  $g = 115^\circ$  zu einer Erniedrigung der Depositionsrate auf der linksseitigen Flanke. Es verbleibt jedoch ein Parallelwiderstand bzw. ein Kurzschlusspfad bestehen. Falls erforderlich, kann dieser Kurzschlusspfad durch mechanisches Ritzen links neben der Vertiefung nach der Deposition unterbrochen werden. Der Shuntpfad würde so mechanisch durchtrennt werden, was einen zusätzlichen Strukturierungsschritt erfordert. Es besteht jedoch nach wie vor die Möglichkeit einer „inline Prozessierung“.

Abbildung 7.6 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der deponierten Schichten im Bereich des Grabens. Abbildung 7.6 a gibt einen Überblick über den gesamten Graben. Abbildung 7.6 b zeigt die linksseitige Flanke der Vertiefung, die wie gewünscht mit Molybdän und CIGS beschichtet ist. Abbildung 7.6 c zeigt die rechtsseitige Wand der Vertiefung, an der wegen der Abschattung keine Deposition stattfindet.

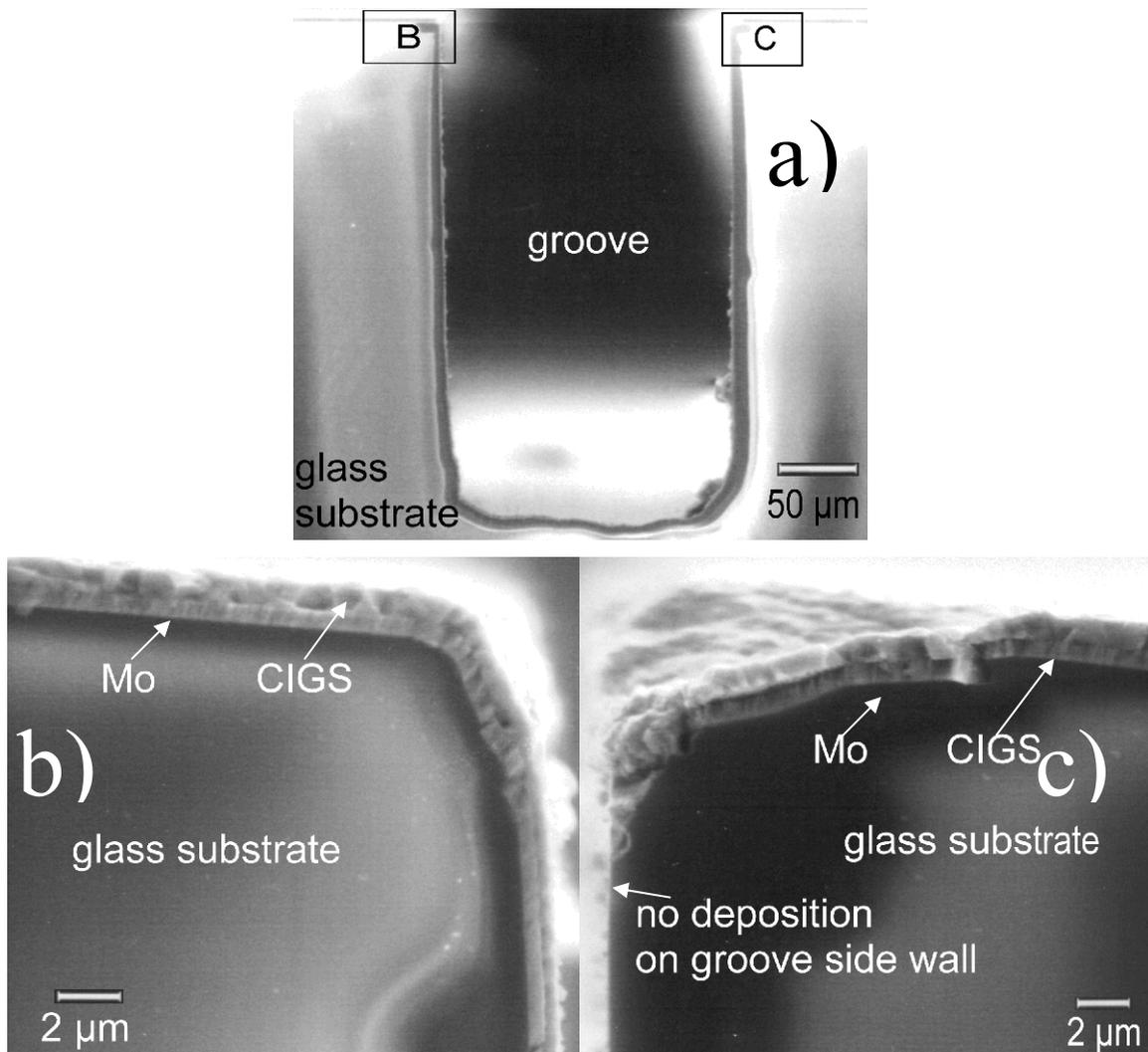
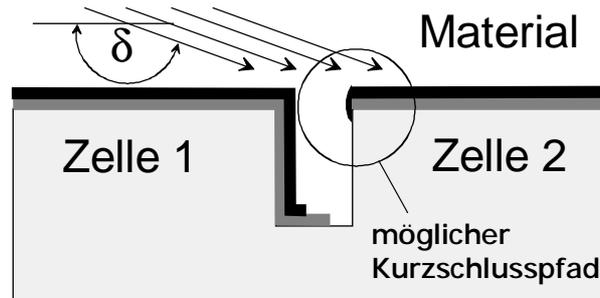


Abbildung 7.6: Serienverschaltung durch gerichtete Deposition. a) Gesägte Vertiefung nach den Depositionen. b) Vergrößerung des linken oberen, beschichteten Bereichs der Vertiefung, bezeichnet mit „B“ in Abbildung 7.6 a. c) Rechtsseitige nichtdeponierte Flanke der Vertiefung, bezeichnet mit „C“.

Die ersten Module, die nach dem zum Patent angemeldeten Verfahren hergestellt wurden, zeigten bei Serienverschaltung von 3 Zellen eine Leerlaufspannung von 1350 mV bei einer Grabentiefe von ca. 350 µm (eine vierte Zelle war nach der ersten Messung durch die Messeinrichtung zerstört worden). Das Modul mit der höchsten Leerlaufspannung von 2560

mV besteht aus 7 Zellen und hat eine Grabtiefe von 550  $\mu\text{m}$ . Dieses Ergebnis zeigt, dass das Konzept prinzipiell funktioniert, jedoch ist die Leerlaufspannung nicht auf dem Niveau von ca. 650 mV pro Zelle, wie man es von guten CIGS-Zellen erwartet. Der Grund liegt den Ergebnissen zu Folge an einem möglichen Shunt, wie in Abbildung 7.7 gezeigt.



*Abbildung 7.7: Möglicher Kurzschlusspfad nach der Herstellung der ZnO-Schicht. Die Aufdampfung der Mo- und der CIGS-Schicht lässt an der rechten oberen Seite der Vertiefung einen Teil der Mo-Schicht unbedeckt. Die Beschichtung dieses kritischen Bereichs mit einem isolierenden Material oder mit einer CIGS-Schicht aus einem sehr flachen Winkel  $d$  könnte diesen kritischen Bereich abdecken und so einen Shunt verhindern.*

Nach der Deposition der Mo-Schicht und der CIGS-Schicht liegt im oberen rechten Teil der Vertiefung ein Teil des Mo an der Oberfläche. Nach der folgenden ZnO-Beschichtung über diesen Teil der Vertiefung kann sich ein Kurzschluss zwischen diesem Mo-Rückseitenkontakt und dem Vorderseitenkontakt der rechtsseitigen Zelle bilden. Um diesen Kurzschluss zu vermeiden, könnte man unter einem sehr flachen Winkel  $d$  entweder CIGS oder ein isolierendes Material aufdampfen, um das freistehende Mo abzudecken. In diesem Fall könnte dieser Kurzschluss vermieden werden.

Die Deposition der ZnO-Fensterschicht ist, wie bereits erwähnt, kein gerichtetes Depositionsverfahren wie beispielsweise eine Deposition durch eine Aufdampfung. Dadurch kann über den gesamten Graben ein Kurzschlusspfad entstehen. Mechanisches Ritzen neben dem Graben entfernt alle Schichten bis auf die unterste Mo-Schicht und durchtrennt somit den Shuntpfad. Wie sich jedoch gezeigt hat, beeinflusst diese Nachstrukturierung die Modulparameter der hergestellten Module nicht. Es lässt sich daraus schließen, dass die Leitfähigkeit der Schicht auf der linken Seite der Vertiefung durch die schräge Deposition stark genug erniedrigt ist, so dass diese Nachstrukturierung nicht erforderlich erscheint.

So wie oben der Prozess beschrieben wurde, wird er unter einer großtechnischen Produktion nicht realisiert werden können. Bei Großbeschichtungsanlagen lässt sich bei vertretbarer Materialausnutzung eine für das oben beschriebene Verfahren notwendige gerichtete Deposition nicht einstellen. In diesen auch von Würth Solar zur CIGS-Modulherstellung eingesetzten Anlagen, wird das Substrat während der Deposition unter den Verdampferquellen lateral verfahren. Mit einer angenommenen kosinusförmigen Verteilung der Aufdampfungen über den Raumwinkeln wird nach einer Deposition die Vertiefung im Substrat aus allen Richtungen beschichtet sein. Wenn man jedoch davon ausgeht, dass von der kosinusförmigen Depositionsratenraumverteilung nur ein kleiner Bruchteil ausgeblendet wird und das Aspektverhältnis der Vertiefung groß genug ist, kann auch unter diesen Bedingungen erreicht werden, dass an der linksseitigen Flanke (Abbildung 7.4) keine Deposition stattfindet. Wenn nun bei der Mo-Deposition alle Winkel kleiner  $\alpha$  ausgeblendet werden, bei der CIGS-Deposition aus allen Winkeln außer  $> \beta$  und  $< \alpha$  deponiert wird, kann die Materialausbeute hoch gehalten werden, ohne dass Deposition im Verschaltungsgebiet stattfindet.

Ein für diese Technologie bedeutsamer Effekt ist der morphologische Schichtaufbau schräg aufgedampfter Schichten. Eine Aufdampfung aus einem Winkel kleiner  $45^\circ$  führt zu einem stäbchenförmigen Wachstum der deponierten Schicht [129]. Dieses stäbchenförmige Wachstum ist unter flacher werdendem Aufdampfwinkel stärker ausgeprägt und hängt stark von der Substrattemperatur und der Schmelztemperatur des Aufdampfmaterials ab. Je höher dabei die Schmelztemperatur und je niedriger die Substrattemperatur ist, umso ausgeprägter ist das stäbchenförmige Wachstum. Beim Aufdampfen von Al ist, ab einem Winkel von ca.  $70^\circ$ , die Schicht nicht mehr geschlossen, sondern besteht nur noch aus kolumnar angeordneten Stäbchen [129]. Dieses Phänomen kann für den an dieser Stelle vorgeschlagenen Prozess vorteilhaft ausgenutzt werden, wenn im zweiten Schritt (Abbildung 7.4 b) der Mo-Depositionsstrahl auf die linksseitige Flanke unter einem sehr flachen Winkel auftrifft und sich dort Mo-Stäbchen ausbilden. Die später aufgedampfte CIGS-Schicht bildet, anzunehmender Weise, auf rauen Substraten (mit kolumnaren Stäbchen) eine hohe Pinholedichte aus. Durch diese Pinholes kann dann bei der ZnO-Deposition eine Serienverschaltung hergestellt werden, auch wenn geometrisch keine Überlappung (Abbildung 7.4 c Verschaltungsgebiet) vorhanden ist. Das ZnO kommt durch diese Pinholes teilweise mit dem Mo der rechtsseitigen Solarzelle in Berührung und verbindet so die Vorderseite der linksseitigen Solarzelle mit der Rückseite der rechtsseitigen Solarzelle und führt so eine Serienverschaltung herbei. Allerdings muss, wie bereits erwähnt, der Kurzschlusspfad, der

durch die Aufdampfung des ZnO entstehen kann, durch einen mechanischen Strukturierungsschritt links neben der Vertiefung durchtrennt werden.

Die ersten hergestellten Module haben gezeigt, dass das Prinzip funktioniert. Weitere Untersuchungen, insbesondere die Problematik des Kurzschlusses, wie in Abbildung 7.7 gezeigt, machen jedoch noch weitere Experimente erforderlich.

### 7.3.2 Serienverschaltung von Si-Transfersolarzellen

Im vorangegangenen Abschnitt habe ich die Möglichkeiten eruiert, die die schräggerichtete Deposition für CIGS Dünnschichtsolarmodule bietet. Diese Technologie eignet sich jedoch auch hervorragend zur Herstellung eines Dünnschichtsolarmoduls auf der Basis von Si-Dünnschichttransfersolarzellen. Abbildung 7.8 zeigt ein Schema einer einfachen Serienverschaltung von Solarzellen zu einem Solarmodul. In einem ersten Schritt wird die Solarzelle vorderseitig fertiggestellt, wie bereits in Abschnitt 6.6 erläutert. Auf den Vorderseitenkontakt der ersten Solarzelle wird ein Streifen aus Silberfolie (metal stripe) mit einer Dicke von 35  $\mu\text{m}$  aufgelötet, so dass die Folie einen Teil zwischen den zwei benachbarten Zellen ausfüllt, vgl. Abbildung 7.8 a. In diesem Bereich zwischen den beiden Solarzellen soll später die Serienverschaltung vollzogen werden. Nach dem Aufbringen der Folie klebt man, Abbildung 7.8 b, die Vorderseite der Solarzelle gegen ein Superstratglas. Durch mechanische Kraft löst sich die Si-Membran vom Wafer und ist damit auf das Superstrat transferiert, siehe Abbildung 7.8 c. Nun wird, wie in Abbildung 7.8 d skizziert, von der Rückseite der Solarzelle her mechanisch die Si-Membran durchtrennt, z.B. durch eine Chipsäge. Diese Vertiefung muss die gesamte Membran durchtrennen, so dass der darunter liegende Silberstreifen frei liegt. Durch schräggerichtete Deposition von Aluminium unter einem Winkel von z.B.  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen wird der Solarzellenrückkontakt gebildet. Gleichzeitig wird auf der dem Depositionsstrahl zugewendeten Seite und auf dem nicht abgeschatteten Bereich der freiliegenden Silberfolie, Aluminium deponiert. Auf der dem Depositionsstrahl abgewandten Seite findet keine Abscheidung statt, wodurch ein Kurzschluss vermieden wird.

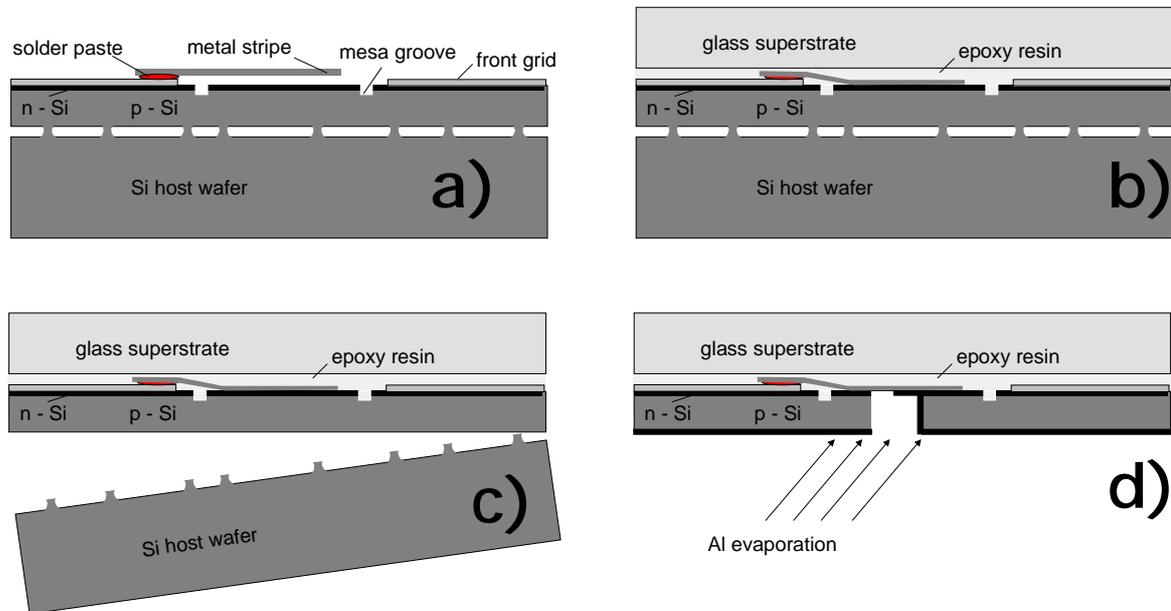


Abbildung 7.8: Integrierte Serienverschaltung von Dünnschichttransfersolarzellen zu einem Dünnschichtmodul mit der schräggerichteten Deposition von Aluminium. a) zeigt eine Transfersolarzelle, die noch mit dem Substrat verbunden ist. Auf der Vorderseite wird ein Silberstreifen angelötet (metal stripe), der später die Serienverschaltung ermöglicht. b) Das Superstratglas wird durch transparenten Klebstoff mit der Vorderseite verklebt. c) Der Wafer wird mit mechanischer Kraft von der Solarzelle abgehoben. d) Schräggerichtete Deposition von Al stellt zum einen den Rückkontakt der Solarzelle her und zum anderen verbindet es den Rückkontakt der rechtsseitigen Solarzelle mit dem Silberstreifen und damit dem Vorderseitenkontakt der linksseitigen Solarzelle.

### 7.3.3 Moduleigenschaften

Die im Folgenden gezeigte Realisierung des in Kapitel 7 vorgestellten Verfahrens zeigt, dass sich nach diesem Verfahren Dünnschichtsolarzellen zu einem Modul verschalten lassen. Für die Experimente dienen 4" Wafer, die eine  $1.5\mu\text{m}$  dicke QMS-Schicht auf einer Trennschicht haben. Die auf dieses QMS abgeschiedene Epitaxieschicht hat jedoch im Gegensatz zu den Hocheffizienz solarzellen, wie sie in Abschnitt 6.7 vorgestellt wurden, keine Hochdotierung beim Wachstumsstart erhalten (das sogenannte **Back Surface Field**, BSF). Somit werden die generierten Ladungsträger nicht durch das Rückseitenfeld vor der Grenzfläche QMS – Epitaxieschicht reflektiert, sondern können an der Grenzfläche rekombinieren. Dies bringt eine Einbuße im Kurzschlussstrom mit sich und mindert durch die

erhöhte Rekombination die Leerlaufspannung. Die Schichten sind daher für hohe Modulwirkungsgrade nicht geeignet, erlauben jedoch eine Prüfung des Konzeptes dieser neuen Modultechnik. Entscheidend beim Testen eines Verfahrens für die Serienverschaltung ist der Füllfaktor der Einzelzellen im Verhältnis zum Füllfaktor des entstandenen Moduls. In diesem Falle hatten die zwei Einzelzellen einen Füllfaktor von 76% respektive 77%. Abbildung 7.9 zeigt die Kennlinie eines nach dieser Methode hergestellten Moduls.

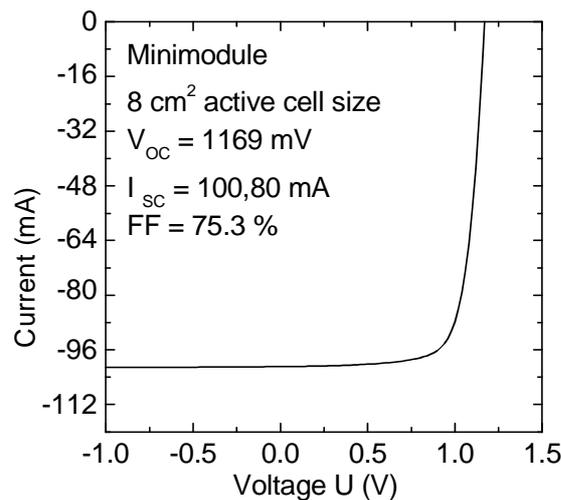


Abbildung 7.9: Dünnschichtsilicium-Minimodul, bei dem zwei Transferzellen durch schräggerichtete Deposition in Serie verschaltet worden sind. Ergebnisse sind nicht unabhängig bestätigt.

Das Modul hat einen Füllfaktor von  $FF = 75.3\%$ . Die Leerlaufspannungen der Einzelzellen haben sich mit 1169 mV nahezu addiert. Ein geeigneter Indikator für die Beurteilung eines Moduls ist der Parallelwiderstand. Ein Parallelwiderstand (engl.: Shunt) kann z.B. auftreten, wenn durch Unterdampfung auf der vom Depositionsstrahl abgewandten Seite parasitäre Deposition auftritt. Dieser parasitäre Aluminiumfilm stellt in diesem Fall einen Kurzschlusspfad bereit, der durch einen hohen Parallelwiderstand den Füllfaktor erniedrigen kann. Bei dem hergestellten Modul lag der Parallelwiderstand bei 5 kOhm und limitiert somit den Füllfaktor nicht. Obwohl bereits die ersten Versuche mit dieser Technik zu einem guten Ergebnis geführt haben, ist anzunehmen, dass ein Solarzellendesign, das speziell für die Modulverschaltung optimiert ist, zu noch besseren Modulparametern führen wird. Insbesondere sollte die Möglichkeit der mechanischen Strukturierung der Membran mittels mechanischem Ritzen untersucht werden, da dadurch die Verschaltungstechnik noch einfacher zu realisieren sein würde.

# Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass mit der Transfertechnologie Solarzellen mit vergleichsweise hohem Wirkungsgrad und geringem Materialeinsatz hergestellt werden können. Für diese Arbeit stand die grundlegende Evaluierung des Prozesses im Vordergrund, weshalb der Transfer der Solarzellen der Einfachheit halber auf Glassubstrate vollzogen wurde. Eine interessante, aber auch technologisch herausfordernde Variante ist der Transfer der Schichten auf flexible Kunststofffolien. Es muss hier insbesondere die Problematik der beim Transfer auftretenden thermischen Spannungen gelöst werden, so dass die Solarzellen-Membranen nach dem Transfer keine Risse aufweisen. Auch die Kontaktlöttechnik und die Klebtechnik von Membran und Substrat verlangen zusätzlichen Entwicklungsaufwand.

Die Rückseite der Solarzellen wurde bei den Zellen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, durch ein ganzflächiges Rückseitenfeld (BSF) passiviert. Diese Solarzellen sind einer rückseitig passivierten und punktkontaktierten Solarzelle mit einem lokalem BSF, insbesondere bei dünnen Solarzellen, deutlich unterlegen. Wirkungsgrade von  $\eta \approx 20\%$  können daher nur erreicht werden, wenn i) nach dem Transfer der Solarzellen rückseitig das quasi-monokristalline Silicium und bis auf einzelne Punkte der hochdotierte Bereich der Epitaxieschicht wieder entfernt wird, ii) ganzflächig z.B. eine  $\text{SiN}_x$  Passivierungsschicht aufgebracht wird und iii) durch Lithographie diese Passivierungsschicht an den Punkten, an denen der hochdotierte Bereich noch vorhanden ist, wieder entfernt wird. Nach einer Al-Aufdampfung läge dann eine passivierte Punktkontaktsolarzelle mit lokalem BSF vor. Es müsste dafür eine Klebe- bzw. Kontaktlöttechnik entwickelt werden, die zum einen dem Rückätzen des Siliciums, zum anderen den notwendigen Temperaturen von ca.  $T = 400^\circ\text{C}$  bei der PECVD  $\text{SiN}_x$  Passivierung standhält.

Wenn die Transfertechnologie Erfolg haben soll, ist es zwingend erforderlich, ein Epitaxie-System zu entwickeln, mit dem kostengünstige Si-Schichten mit einer für Solarzellen hinreichenden Qualität hergestellt werden können. Solange die Epitaxie 10 mal teurer ist als Solarsilicium Wafer, ist die in dieser Arbeit vorgestellte Transfertechnologie nicht sinnvoll. Vielversprechende Ansätze für ein solches Epitaxiesystem wurden hier insbesondere vom Fraunhofer ISE in Freiburg gezeigt, jedoch steht noch kein System mit den oben genannten Anforderungen kommerziell zur Verfügung.

In dieser Arbeit wurde ein Modell zur Simulation der Kristallisation von porösem Silicium zu quasi-monokristallinem Silicium vorgestellt, mit dem die grundlegenden Phänomene wie i) die Bildung von *großen* Hohlräumen aus *kleinen* Poren und von *kleinen*

Hohlräumen aus *großen* Poren, ii) die Bildung einer Trennschicht bei richtiger Wahl der Dicke der vergrabenen, hochporösen Schicht, iii) die Bildung einer doppelten Trennschicht bei entsprechender Wahl der Dicke und der Kristallisationsparameter und iv) die Lognormalverteilung von Hohlraumgrößen in quasi-monokristallinem Si simuliert werden kann. Für eine quantitativere Aussagekraft dieses Modells müsste die zeitliche Entwicklung der Hohlraumgrößenverteilung bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden, wofür ein Hochvakuum-RTP-System (engl.: rapid thermal processing) erforderlich wäre.

# Danksagung

Zu dieser Arbeit haben viele einen Beitrag geleistet, deshalb möchte ich an dieser Stelle allen Beteiligten ganz herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt:

- PD Dr. rer. nat. habil. Ralf Bergmann für die außerordentlich kompetente und freundliche Betreuung dieser Arbeit. Ohne seinen unglaublichen Optimismus und seine kontinuierliche Unterstützung wären viele Ergebnisse dieser Arbeit sicher nicht möglich gewesen. Auch die zahlreichen, fruchtbaren Diskussionen haben mir bei dieser Arbeit sehr geholfen. Ich möchte mich außerdem für die zielstrebige und angenehme Leitung der Gruppe „Kristallines Silicium“ bedanken.
- Prof. Dr. rer. nat. habil. J. H. Werner für sein großes Interesse an dieser Arbeit. Ich danke ihm ebenfalls für die Chance, die er mir gab, am *ipe* diese Arbeit anzufertigen. Für viele Diskussionen und Anregungen sowie seine kontinuierliche Unterstützung möchte ich mich ganz besonders bedanken.
- Prof. Dr. N. Frühauf für die freundliche Übernahme des Mitberichtes.
- Dr.-Ing. Thomas Wagner für viele Diskussionen, für Photolumineszenzmessungen und für Passivierungsexperimente.
- Dipl. Phys. Nils Jensen für seine Kooperation bei Simulationen von Störungen der Solarzellenränder.
- Dr. rer. nat. habil. Uwe Rau für viele motivierende und fruchtbare Diskussionen.
- Dr.-Ing. Gerhard Bilger für zahlreiche SIMS Messungen sowie für seine stete Bereitschaft zur Hilfe bei Problemen mit Anlagen und für viele fruchtbare Diskussionen.
- Meinen beiden langjährigen Bürokollegen Dipl. Phys. Marion Schmidt und Dr.-Ing. Lars Oberbeck für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Dipl.-Ing. (FH) Klaus Brenner für unzählige Diffusionen, Oxidationen und Aufdampfungen, sowie für seine stete Unterstützung bei der täglichen Laborarbeit.
- Dipl.-Ing. (FH) Birgitt Winter für die großartige Einarbeitung in Prozesse und ihre permanente Unterstützung bei Labortätigkeiten.
- Dr. rer. nat. Ralf Hausner für seine Kooperation bei der Entwicklung eines Schichtabhebeprozesses für die Transfersiliciumschichten.

- Dipl.-Ing. (FH) Jörg Schirmer für Diffusionen und Oxidationen und viele andere Labortätigkeiten.
- Dr. Wolfgang Appel für seine stete Bereitschaft, uns Epitaxieschichten herzustellen, für zahlreiche Tipps rund um die Präparation und für wertvolle Diskussionen.
- Dipl. Phys. Kassem Bazoun für seine Untersuchungen im Rahmen seiner Diplomarbeit zur Hohlraumgrößenverteilung und der Hall-Beweglichkeit in Quasi-monokristallinem Si.
- Meiner Frau Katja Will, die meine Arbeit stets „backstage“ unterstützt hat.
- Und nicht zuletzt meiner Tochter Wanja Rinke, die mir immer die Daumen vor Vorträgen gedrückt hat.

# Veröffentlichungen

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

***Herstellen elektrischer Verbindungen in Substratöffnungen von Schaltungseinheiten mittels schräggerichteter Abscheidung leitfähiger Schichten.***

T. J. Rinke, Deutsche Patent Anmeldung, Nr. 101 03 114.9, January 2001.

***Verfahren zur Herstellung kristalliner Halbleiterschichten,***

T. J. Rinke, R. B. Bergmann, J. H. Werner, Europäische Patentanmeldung 99 118 102.5-2203 (Priorität 1998).

***Novel Self-Aligning Series-Interconnection Technology for Thin Film Solar Cells***

T. J. Rinke, K. Orgassa, G. Hanna, H. W. Schock, and J. H. Werner, in 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich 2001, in print.

***Efficient Thin Film Solar Cells by Transfer of Monocrystalline Si Layers***

T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink and P. Helm (James & James (Science Publishers) Ltd., London, United Kingdom, 2000) p. 1128-1131

***Structure and Properties of Quasi-Monocrystalline Silicon Thin-Films***

T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **558**, 251-256 (2000).

***Ultrathin Quasi-Monocrystalline Silicon Films for Electronic Devices***

T. J. Rinke, R. B. Bergmann, R. Brüggemann, and J. H. Werner, in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, and H. W. Schock (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999) p. 229-234

***Quasi-monocrystalline Silicon for Thin-Film Devices***

T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, Appl. Phys. A. **68**, 705-707 (1999).

***Advances in Monocrystalline Si Thin Film Solar Cells by Layer Transfer***

R. B. Bergmann, C. Berge, T. J. Rinke, J. Schmidt, and J. H. Werner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **74**, 213 (2002).

***Monocrystalline Silicon Thin Film Solar Cells by Layer Transfer***

C. Berge, R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, in: *17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich 2001, in print.

***Monocrystalline Si Films from Transfer Processes for Thin Film Devices***

R. B. Bergmann, C. Berge, T. J. Rinke, and Jürgen H. Werner  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **685E**, D2.1 (2001).

***Application of Plasma Silicon Nitride to Crystalline Thin-Film Silicon Solar Cells***

J. Schmidt, L. Oberbeck, T. J. Rinke, C. Berge, R. B. Bergmann in: *17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich 2001, in print.

***Thin film solar cells on glass based on the transfer of monocrystalline Si films***

R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner, and J. H. Werner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**, 355-361 (2001).

***From Polycrystalline to Single Crystalline Silicon on Glass***

J. H. Werner, R. Dassow, T. J. Rinke, J. R. Köhler, and R. B. Bergmann, *Thin Solid Films* **383**, 95-100 (2001).

***Low-Temperature Processing of Crystalline Si Films on Glass for Electronic Applications***

R. B. Bergmann, T. J. Rinke, L. Oberbeck, and R. Dassow, in *Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices*, edited by P. L. F. Hemment, V. S. Lysenko, and A. N. Nazarov, NATO Science Series 3. High Technology - Vol. 73 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000) p. 109-120.

***Perspectives of Crystalline Si Thin Film Solar Cells: A New Era of Thin Monocrystalline Si-Films?***

R. B. Bergmann and T. J. Rinke, *Progr. Photovolt. Res. Applic.* **8**, 451-464 (2000).

***Solarzellen und Mikrochips von morgen***

R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, *Physikalische Blätter* **56 (9)**, 51-53 (2000).

***Monocrystalline Si thin film solar cells: A new era for thin film photovoltaics?***

R. B. Bergmann, T. J. Rinke, and J. H. Werner, in *10<sup>th</sup> Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, edited by B. L. Sopori (NREL, Golden Colorado, 2000) p. 125.

***Thin Film Solar Cells on Glass by Transfer of Monocrystalline Si Films***

R. B. Bergmann, T. J. Rinke, R. M. Hausner, M. Grauvogl, M. Vetter, and J. H. Werner, *International Journal of Photoenergy* **1**, 83 (1999).

***Thin Film Solar Cells on Glass by Transfer of Quasi-Monocrystalline Si Films***

R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner, and J. H. Werner, in: *Technical Digest 11<sup>th</sup> Photovoltaic Solar Energy Conference* (Sapporo, 1999) p. 541-542.

***High Rate, Low Temperature Deposition of Crystalline Silicon Films for Thin Film Solar Cells on Glass***

R. B. Bergmann, R. M. Hausner, N. Jensen, M. Grauvogl, L. Oberbeck, T. J. Rinke, M. B. Schubert, C. Zaczek, R. Dassow, J. R. Köhler, U. Rau, S. Oelting, J. Krinke, H. P. Strunk, and J. H. Werner, in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. On Photovolt. Energy Conv.*, edited by J. Schmidt, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 1260.

# Lebenslauf

**Persönliche Daten:**

Geburtsdatum: 6. Januar 1970  
Geburtsort: Ammerstetten  
Familienstand: verheiratet  
Kinder: eine Tochter

**Schulbildung:**

1976 - 1989 Waldorfschule Ulm  
1989 Allgemeine Hochschulreife

**Zivildienst:**

1990 - 1991 Krankenwagenfahrer beim Arbeiter Samariter Bund Ulm

**Studium:**

1991 - 1994 Grundstudium der Elektrotechnik an der Universität Ulm  
1994 Vordiplom der Elektrotechnik  
1994 - 1997 Hauptstudium der Elektrotechnik an der Universität Ulm mit der Fachrichtung „Mikroelektronik“  
1997 Diplom der Elektrotechnik, Diplomarbeit „Einbrennverfahren von Siebdruckpasten zur Metallisierung von Solarzellen“ angefertigt bei der Siemens-Solar GmbH in München in Zusammenarbeit mit der Abteilung Optoelektronik der Universität Ulm.

**Promotion:**

seit Nov. 1997 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Elektronik *ipe* der Universität Stuttgart, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik mit dem Thema: „Transfersolarzellen aus monokristallinem Dünnschichtsilicium“  
2001 Gründung der Firma MicroChemicals GmbH, Ulm. Seither gemeinsam mit Herrn Koch und Herrn Thiel Geschäftsführer der Firma MicroChemicals, die sich auf Sensorbauelementeentwicklungen und Photochemikalien spezialisiert hat.

# Literaturverzeichnis

- 1 J. Zhao, A. Wang, and M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **7**, 471 (1999).
- 2 R. B. Bergmann, *Appl. Phys. A* **69**, 187 (1999).
- 3 M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Haason, and R. Noufi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **7**, 311 (1999).
- 4 C. S. Ferekides, D. Marinsky, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, and D. L. Morel, *Thin Solid Films* **361-362**, 520 (2000).
- 5 J. Yang, A. Banerjee, T. Glatfelter, S. Sugiyama, and S. Guha, in *Proc. 26th Photov. Specialists Conf.*, (IEEE, Picataway, 1997), p. 563.
- 6 K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Tawada, Y. Okamoto and A. Nakajima, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **507**, 131 (1998).
- 7 J. P. Colinge, *MRS Bulletin* **23 (12)**, 16 (1998).
- 8 M. Bruel, *MRS Bulletin* **23 (12)**, 35 (1998).
- 9 S. Nakashima, *IEICE Trans. Electron.* **E80-C**, 364 (1997).
- 10 M. Tajima, S. Ibuka, H. Aga, and T. Abe, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 231 (1997).
- 11 K. Sakaguchi, N. Sato, K. Yamagata, T. Atoji, Y. Fujiyama, j. Nakayama, and T. Yonehara, *IEICE Trans. Electron.* **E80-C**, 378 (1997).
- 12 S. Y. Zhu, Y. P. Huang, D. P. Wu, J. X. Gao, and J. H. Li, *Nuclear Science & Techniques/Hewuli* **8**, 170 (1997).
- 13 A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- 14 H. Tayanaka, K. Yamauchi, and T. Matsushita, in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. On Photovolt. Solar Energy Conversion*, eds. J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (European Commision, Ispra, 1998), p. 1272.
- 15 T. J. Rinke, R. B. Bergmann, R. Brüggemann, and J. H. Werner, *Solid State Phenomena* **67-68**, 229 (1999).
- 16 C. Hebling, A. Eyer, F. R. Faller, A. Hurrle, R. Lüdemann, S. Reber, and W. Wettling, *Festkörperprobleme – Advances in Solid State Physics* **38**, 607 (1998).
- 17 T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, in *16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference*, edited by H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink and P. Helm (James & James (Science Publishers) Ltd., London, United Kingdom, 2000) p. 1128.

- 18 M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari, and W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9**, 287 (2001).
- 19 T. J. Rinke, R. B. Bergmann, and J. H. Werner, *Appl. Phys. A* **68**, 705 (1999).
- 20 M. Imaizumi, T. Ito, M. Yamaguchi, and K. Kaneko, *J. Appl. Phys.* **81**, 7635 (1997).
- 21 J. H. Werner, in *Techn. Digest 13<sup>th</sup> „Sunshine“ Workshop on Thin Film Solar Cells* (Aogakukaikan, Shibuya, Tokyo, 2000), p. 41.
- 22 S. D. Brotherton, J. R. Ayres, M. J. Edwards, C. A. Fisher, C. Glaister, J. P. Gowers, D. J. McCulloch, and M. Trainor, *Thin Solid Films* **337**, 188 (1999).
- 23 M. Stehle, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 218 (1997).
- 24 J. S. Im, H. J. Kim, and M. O. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1969 (1993).
- 25 H. Kuriyama, T. Nohda, Y. Aya, T. Kuwahara, K. Wakisaka, S. Kiyama and S. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5657 (1994).
- 26 R. Dassow, J. R. Köhler, M. Grauvogl, R. B. Bergmann, and J. H. Werner in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, and H. W. Schock (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999) p. 193.
- 27 R. S. Sposili and J. S. Im, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2864 (1996).
- 28 R. Dassow, J. R. Koehler, M. Nerding, H. P. Strunk, Y. Helen, K. Morgues, O. Bonnaud, T. M. Brahim, and J. H. Werner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **621**, Q931 (2000).
- 29 R. B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht, and V. Gross, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **46**, 147 (1997).
- 30 R. B. Bergmann, F. G. Shi, and J. Krinke, *Physical Review Letters* **80**, 1011 (1998).
- 31 R. B. Bergmann, F. G. Shi, H. J. Queisser, and J. Krinke, *Appl. Surf. Science* **123/124**, 376-380 (1998).
- 32 O. Nast and S. Wenham, *J. Appl. Phys.* **88**, 124 (2000).
- 33 H. Morikawa, Y. Nishimoto, H. Naomoto, Y. Kawama, A. Takami, S. Arimoto, T. Ishihara, and K. Namba, *Solar Energy Mat. and Solar Cells* **53**, 23 (1998).
- 34 K. Izumi, M. Doken, E. Yamamoto, and Y. Irita, *Trans. Inst. Electr. & Communication Engineers of Japan, Section E* **62**, 921 (1979).
- 35 A. C. Ipri in *Silicon integrated circuits, Part A*, edited by D. Kahng (Academic Press, New York, 1981) p. 253.
- 36 S. Krause, M. Anc, and P. Roitman, *MRS Bulletin* **23(12)**, 25 (1998).

- 37 K. Izumi, MRS Bulletin **23(12)**, 20 (1998).
- 38 Y. Takahashi, T. Ishyama, and M. Tabe, Appl. Phys. Lett. **65**, 2987 (1994).
- 39 L. J. Huang, Q. Y. Tong, Y. L. Chao, T. H. Lee, T. Martini, and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **74**, 982 (1999).
- 40 G. Ozkan and P. Ortoleva, J. Chem. Phys. **112**, 10510 (2000).
- 41 M. Bruel, B. Aspar, and H. Moriceau, MRS Spring Meeting 1999, San Francisco, Session T4.1, Oral Presentation.
- 42 M. Bruel, in *Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices*, edited by P. L. F. Hemment, V. S. Lysenko, and A. N. Nazarov, NATO Science Series 3. High Technology - Vol. 73 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000) p. 1.
- 43 Spezifikationen von Unibond Wafern, zum Zeitpunkt der Veröffentlichung unter <http://www.soitec.com> abrufbar.
- 44 C. H. Yun, A. B. Wengrow, N. W. Cheung, and Y. Zheng, Appl. Phys. Lett. **73**, 2772 (1998).
- 45 R. Brendel, in *Proc. 14<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf*, edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and H. Ehmman (H.S. Stephens & Ass., Bedford, UK, 1997) p. 1354.
- 46 R. Brendel, H. Artmann, S. Oelting, W. Frey, J. H. Werner, and H. J. Queisser, Appl. Phys. A **67**, 151 (1998).
- 47 L. Oberbeck and R.B. Bergmann, J. Appl. Phys. **88**, 3015 (2000).
- 48 R. Brendel, R.B. Bergmann, P. Lölgen, M. Wolf and J. H. Werner, Appl. Phys. Lett. **70**, 390 (1997).
- 49 C. Oules, A. Halimaouli, J. L. Regolini, R. Herino, A. Perio, D. Bensahel, and G. Bomchil, Mat. Sci. Eng. **B4**, 435 (1989).
- 50 L. Vescan, G. Bomchil, A. Halimaoui, A. Perio, and R. Herino, Mat. Lett. **7**, 94, (1988).
- 51 J. Krinke, G. Kuchler, R. Brendel, H. Artmann, W. Frey, S. Oelting, M. Schulz, and H. P. Strunk in *Technical Digest 11<sup>th</sup> Intern. Photov. Science and Engin. Conf.*, Sapporo (Tokyo University of Agriculture & Technology, Tokyo, 1999), p. 757.
- 52 T.A. Wagner, L. Oberbeck, R.B. Bergmann, and J.H. Werner, Solid State Phenomena **80-81**, 95-100 (2001).
- 53 R. Brendel, R. Auer, and H. Artmann, Progress in Photovoltaics **9**, 217 (2001).

- 54 K. J. Weber , A. W. Blakers and K. R. Catchpole, Appl. Phys **A 69**, 195 (1999).
- 55 H. Unno and K. Imai, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 969 (1996).
- 56 A. Söderbärg *Silicon etch stop formed by nitrogen implantation*, in *Proc. of the First International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications*. (Electrochem. Soc., Pennnington, NJ, USA, 1992), pp.190-9.
- 57 C. E. Hunt and C. A. Desmond, *Thinning of bonded wafers: etch-stop approaches in Proc. of the First International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications*. (Electrochem. Soc., Pennnington, NJ, USA, 1992) pp.165-73.
- 58 T. Yonehara, K. Sakaguchi, and N. Sato, Appl. Phys. Lett. **64**, 2108 (1994).
- 59 K. Sakaguchi, K. Yanagita, H. Kurisu, H. Suzuki, K. Ohmi and T. Yonehara, in *Proc. 9<sup>th</sup> Int. SOI Symposium*, Vol.99-3 (Electrochemical Society, Seattle, 1999), p.117.
- 60 Informationen zu Eltran Wafern zum Zeitpunkt der Veröffentlichung unter <http://www.canon.com/eltran/> abrufbar.
- 61 L. T. Canahm, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- 62 P. M. Fauchet, J. Behren, K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, and, S. P. Dutttagupta, Phys. Stat. Sol. (a) **165**, 3 (1998).
- 63 E. S. Kooij and D. Vanmaekelbergh, J. Electrochem. Soc. **144**, 1296 (1997).
- 64 V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
- 65 S. Frohnhoff, M. Marso, M. G. Berger, M. Thönissen, H. Lüth, and H. Münder, J. Electrochem. Soc. **142**, 615 (1995).
- 66 J. Salonen, V. P. Letho, M. Björkqvist, and E. Laine, Appl. Phys. Lett. **75**, 826 (1999).
- 67 M. G. Berger, M. Thönissen, W. Theiß, and H. Münder, in *Structural and optical properties of porous Si nanostructures*, edited by G. Amato, C. Delerue, and H. J. von Bardeleben, in series: *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by M. O. Manasreh (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997), p.557.
- 68 S. Setzu, G. Lerondel, and R. Romestain, J. Appl. Phys. **84**, 3129 (1998).
- 69 G. Bomchil, R. Herino, K. Barla and J. C. Pfister, J. Electrochem. Soc. **130**, 1611 (1983).
- 70 Z. C. Feng, Z. Chen, K. R. Padmanabhan, K. Li, A. T. S. Wee, J. Lin, K. L. Tan, K. T. Yue, A. Bhat, and A. Rohatgi, Mater. Res. Soc. Proc. **358**, 345 (1995).

- 71 C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 5535 (1984).
- 72 M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 86 (1985).
- 73 V. Lehmann, H. Cerva, and U. Gösele, *Mater. Res. Soc. Proc.* **256**, 3 (1992).
- 74 R. L. Smith, S. F. Chuang, and S. D. Collins, *J. Electron. Mater.* **17**, 533 (1988).
- 75 J. Carstensen, M. Christophersen and H. Föll, *Mat. Sci. Eng. B*, **69-70**, 23 (2000).
- 76 M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73**, 622 (1985).
- 77 W. Lang, in *Structural and optical properties of porous Si nanostructures*, edited by G. Amato, C. Delerue, and H. J. von Bardeleben, in series: *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, edited by M. O. Manasreh (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997), p.597.
- 78 A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
- 79 S. Billat, M. Thönissen, R. Arens-Fischer, M. G. Berger, M. Krüger, and H. Lüth, *Thin Solid Films* **297**, 22 (1997).
- 80 J. von Behren, L. Tsybeskov and P. M. Fauchet, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **358**, 333 (1995).
- 81 R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1994 (1987).
- 82 L. M. Peter, D. J. Riley, and R. I. Wielgosz, *Thin Solid Films* **276**, 61 (1996).
- 83 H. J. Gossman and L. C. Feldman, *Phys. Rev. B* **32**, 6 (1985).
- 84 Y. W. Mo, J. Kleiner, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1998 (1991).
- 85 D. Marton, K. J. Boyd, and J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1321 (1998).
- 86 T. Y. Tan and U. Gösele, *Appl. Phys A* **37**, 1 (1985).
- 87 D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, *Phys. Rev Lett.* **70**, 1643 (1993).
- 88 Y. Okada, in *Properties of crystalline silicon*, edited by R. Hull (INSPEC, London, 1999)
- 89 H. C. Abbink, R. M. Broudy, and G. P. McCarthy, *J. Appl. Phys.* **39**, 4673 (1968).
- 90 R. M. Tromp and M. Mankos, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1050 (1998).
- 91 M. E. Keeffe, C. C. Umbach, and J. M. Blakely, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 965 (1994).
- 92 Z. Zhang and H. Metiu, *Surface Physics* **9**, 175 (1992).

- 93 G. Müller and R. Brendel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **182**, 313 (2000).
- 94 *Scion-Image und Image-Tool*, Software-Programm der Firma Scion Corporation, National Institutes of Health (NIH), Bethesda, Maryland 20892, USA (<http://www.scioncorp.com>).
- 95 S. K. Dutta, S. M. Hossain, S. Chakraborty, and H. Saha, *Phys. Stat. Sol. (a)* **191**, 535 (2002).
- 96 S. M. Sze, in *Physics of semiconductor devices*, (JohnWiley & Sons inc., New York, USA, 1969), pp.40-54.
- 97 G. Ghidini and F. W. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2924 (1984).
- 98 F. W. Smith and G. Ghidini, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1300 (1982).
- 99 T. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **88**, 6881 (2000).
- 100 S. M. Gray, M. K. J. Johansson, and L. S. O. Johansson, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **14**, 1043 (1996).
- 101 M. D. Pashley, K. W. Haberern, and W. Friday, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 488 (1988).
- 102 R. Lüdemann, R. R. Bilyalov, and C. Schetter, in *14<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf*, edited by H. A. Ossenbrink, P. Helm, and H. Ehmman (H.S. Stephens & Ass., Bedford, UK, 1997) p. 780.
- 103 H. H. Busta and C. H. Tang, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1195 (1986).
- 104 W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Rev.* **6**, 187 (1970).
- 105 Y. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1795 (1977).
- 106 P. Mayer, Wacker Siltronic, Burghausen, persönliche Mitteilung im Juni 2000.
- 107 F. R. Faller and A. Hurrle, *IEEE Transactions on Electron. Devices* **46**, 2048 (1999).
- 108 F. R. Faller, V. Henninger, A. Hurrle, and N. Schillinger, in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. On Photovolt. Energy Conv.*, edited by J. Schmidt, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 1260.
- 109 J. H. Werner, R. Brendel, and H. J. Queisser, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1028 (1995).
- 110 M. A. Green, J. Zhao and A. Wang in *Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. On Photovolt. Energy Conv.*, edited by J. Schmidt, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, and E. D. Dunlop (E. C. Joint Res. Centre, Luxembourg, 1998) p. 1187.
- 111 R. Schmolke, D. Graf, R. Kirchner, R. Schauer, N. Werner, E. P. Mayer, and P. Wagner, *Jap. J. Appl. Phys.* **38**, 1852 (1999).
- 112 M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **5**, 69 (1997).

- 113 D. L. King and M. E. Buck, in *Proc. 22<sup>nd</sup> IEEE Photov. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1991) p. 303.
- 114 Persönliches Gespräch mit A. Münzer, Entwicklung Siemens-Shell-Solar (2001).
- 115 S. Sterk, Dissertation, Inst. f. Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, 1995.
- 116 J. Schmidt, M. Kerr, and A. Cuevas, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 164 (2001).
- 117 M. J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, and J. H. Bultman, *J. Appl. Phys.* **89**, 3821 (2001).
- 118 J. Schmidt and M. Kerr, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **65**, 585 (2001).
- 119 T. J. Rinke, *Einbrennverfahren von Siebdruckpasten zur Metallisierung von Solarzellen*, Diplomarbeit, Universität Ulm, 1997.
- 120 K. J. Siebert, *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **58** (3), 97 (2000).
- 121 R. Brendel, in *Proc. 12<sup>th</sup> Europ. Photovoltaic and Solar Energy Conference*, ed. R. Hill, W. Palz and P. Helm (Stephens, Bedford, 1994), p. 1339.
- 122 R. B. Bergmann, C. Berge, T. J. Rinke, J. Schmidt, and J. H. Werner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **74**, 213 (2002).
- 123 S. Bowden, D. S. Kim, C. Honsberg, and A. Rohatgi, in *Proc. 29<sup>th</sup> Photov. Specialists Conf.*, IEEE, New Orleans, May 17-24, 2002, in print.
- 124 J. Zhao, A. Wang, E. Abbaspour-Sani, F. Yun, M. A. Green, and D. L. King, in *Proc. 25<sup>th</sup> Photov. Specialists Conf.*, (IEEE, Picataway, 1996), p. 1203.
- 125 J. Hilgarth, M. Braun, V. Frese, and K. Bogus, in *Proc. of the Europ. Space Power Conf. (ESA SP 369)* (ESA, Paris, 1995) p. 459.
- 126 C. Fredric, R. Gay, D. Tarrant, and D. Willett, in *Conf. Rec. 23<sup>rd</sup> IEEE Photov. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 1993) p. 437.
- 127 Patenanmeldung, T. J. Rinke, Aktenzeichen 101 03 114.9, (24.01.2001).
- 128 T. J. Rinke, K. Orgassa, G. Hanna, H. W. Schock, and J. H. Werner in *Proc. 17<sup>th</sup> Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.*, Munich, 2001, in print.
- 129 A. Metz, *Neuartige höchsteffiziente Silicium Solarzellen mit schräg im Hochvakuum aufgedampften Kontakten* (Shaker Verlag, Aachen, 2000).