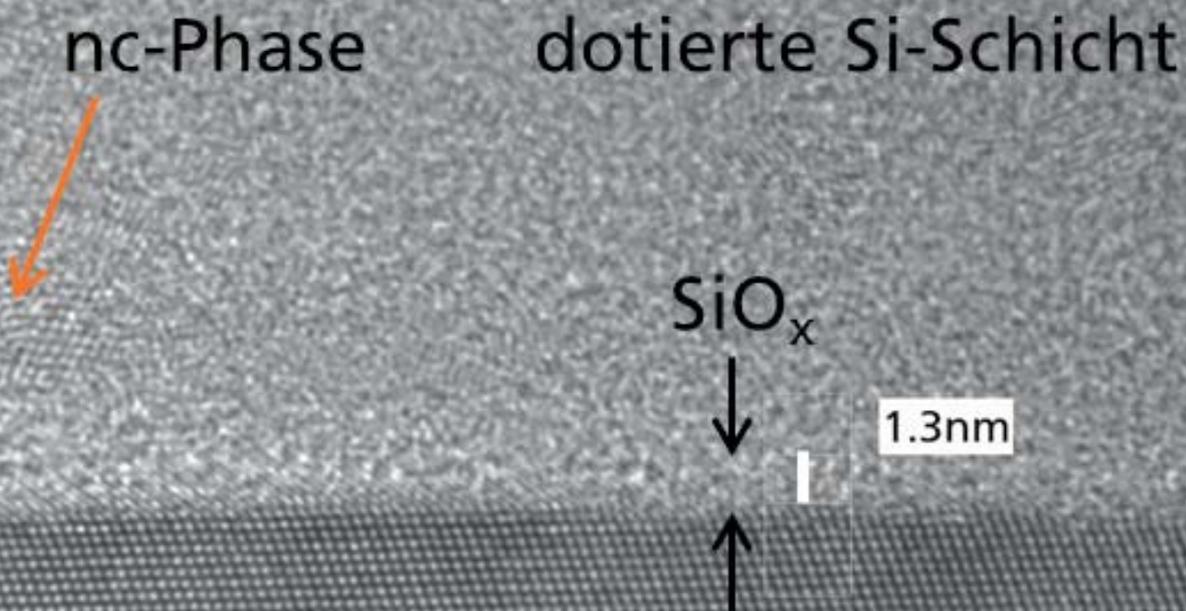


Anamaria Moldovan

OZONBASIERTE REINIGUNGS- UND KONDITIONIERUNGSVERFAHREN FÜR DIE HERSTELLUNG HOCHEFFIZIENTER SILIZIUM SOLARZELLEN



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

SOLARE ENERGIE- UND SYSTEMFORSCHUNG /
SOLAR ENERGY AND SYSTEMS RESEARCH

Ozonbasierte Reinigungs- und
Konditionierungsverfahren für die Herstellung
hocheffizienter Silizium Solarzellen

Anamaria Moldovan

FRAUNHOFER VERLAG

Kontakt:

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg
Telefon +49 761/4588-5150
Fax +49 761/4588-9342
E-Mail info@ise.fraunhofer.de
URL www.ise.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über www.dnb.de abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-1038-1

Reihe: »Solare Energie- und Systemforschung / Solar Energy and Systems Research«

D 25

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2016

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2016

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsverfahren für die Herstellung hocheffizienter Silizium Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Technischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Angefertigt am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE)

Vorgelegt von

Dipl. Chem. Anamaria Moldovan

Oktober 2015

Freiburg im Breisgau

Dekan:

Prof. Dr. Georg Lausen

Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen Rühle (Hauptreferent)

Prof. Dr. Eicke Weber (Koreferent)

Datum der Disputation: 19.02.2016

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Stand der Forschung	6
1.2.1 Funktionsprinzip einer kristallinen Siliziumsolarzelle	6
1.2.2 Aufbau und Herstellung einer industriellen Siliziumsolarzelle	9
1.2.3 Hocheffiziente Solarzellen mit passivierten Oberflächen.....	10
1.2.4 Strategien zur weiteren Reduktion von Verlustmechanismen	12
1.2.5 Heterojunction Solarzellen.....	13
1.2.6 CIS Kontakte und Polysilizium Emitter	14
1.2.7 Anwendung der Tunneloxidschichten in TOPCon Solarzellen	18
1.2.8 Die Si-SiO ₂ Grenzfläche.....	24
1.2.9 Herstellung von ultra-dünnen Siliziumoxidschichten mit Tunneloxidfunktion	40

1.2.10	Nasschemische Reinigungsverfahren bei der Herstellung kristalliner Siliziumsolarzellen.....	46
2	Zielsetzung und Strategie	59
2.1	Ausgangssituation	59
2.2	Zielsetzung und Strategie.....	61
3	Material und Methoden.....	63
3.1	Verwendetes Equipment	63
3.1.1	Multifunktionales Prozessbecken mit Ozongenerator	63
3.1.2	UV-Strahler Systeme	64
3.2	Elektronische Charakterisierungsmethoden.....	65
3.2.1	Quasistatische Photoleitfähigkeitsmessung (QSSPC).....	65
3.2.2	Schichtwiderstandsmessung	70
3.2.3	Messung der Oberflächenphotospannung (SPV Surface Photo Voltage)	71
3.3	Optische Methoden	73
3.3.1	Spektrale Ellipsometrie	73
3.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	75
3.3.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	76
3.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	77

3.4	Spektroskopische Methoden	78
3.4.1	XPS.....	78
3.4.2	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in Kombination mit „Droplet Surface Etching“ (DSE)	83
3.5	Vorgehensweise bei der Probenpräparation.....	86
3.5.1	Proben zur Charakterisierung der Grenzflächenpassivierung und der Entnahmekapazität der externen Spannung	86
3.5.2	Proben zur Charakterisierung der Passivierungsqualität und Emittersättigungsstromdichte	88
3.5.3	Proben zur Charakterisierung der Si-SiO ₂ Grenzfläche und der dünnen SiO _x Schicht (XPS, SPV, TEM, REM).....	91
4	Ozonbasierte Reinigungsmethoden	95
4.1	Einleitung	95
4.2	Nachweis von Metallkontaminationen und Bestimmung der Reinigungswirkung	97
4.2.1	Nachweis von Metallkontaminationen/Status nach relevanten Prozessen in (PERC) Solarzellen Herstellungskette.....	97
4.2.2	Methode zur Evaluierung der Reinigungswirkung	99

4.2.3	Reinigungswirkung $O_3+HF+HCl$	103
4.3	Einfluss Reinigung auf Passivierungsqualität	107
4.3.1	Bestimmung von τ_{eff} an symmetrischen Teststrukturen	107
4.3.2	Einfluss der $O_3+HF+HCl$ Reinigungslösung auf Proben mit diffundiertem Emitter	109
4.4	Abrundung von alkalisch texturierten Oberflächen.....	125
4.4.1	Einfluss auf Reflexion	126
4.4.2	Analyse der Oberfläche nach Abrundung	127
4.5	Diskussion.....	132
5	Tunneloxid Passivierte Kontakte basierend auf ultra-dünnen SiO_x-Schichten	135
5.1	Einleitung	135
5.2	Bestimmung der Oxidschichtdicke.....	137
5.2.1	Methodenentwicklung zur Bestimmung der Oxidschichtdicke mittels SE.....	137
5.2.2	Bestimmung der Oxidschichtdicke für Oxidation in HNO_3	142
5.2.3	Bestimmung der Oxidschichtdicke für UV/ O_3 Oxidation	143
5.2.4	Bestimmung der Oxidschichtdicke für die Oxidation in DIO_3	145

5.2.5	Schichtdickenbestimmung mittels XPS	147
5.2.6	Schichtdickenbestimmung mittels TEM.....	152
5.3	Stöchiometrie der Oxidschicht an der Grenzfläche	154
5.4	Temperaturabhängige Stabilität der Oxidschicht	166
5.5	Defekte an der Grenzfläche	170
5.6	Korrelation der Oxideigenschaften mit der Passivierungsqualität	173
5.7	Diskussion	190
5.8	Solarzellen mit passiviertem Kontakt	192
5.8.1	Diskussion Solarzellenergebnisse.....	198
6	Zusammenfassung und Ausblick	201
7	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis.....	207
8	Veröffentlichungen	219
9	Literaturverzeichnis	223
	Danksagung	247

1 Einleitung

1.1 Motivation

Mit der stetigen Zunahme der Weltbevölkerung und Industrialisierung steigt der Energieverbrauch an und dieser Trend wird sich in Zukunft fortsetzen. Um dieser Entwicklung Rechnung tragen zu können ohne den Klimawandel voranzutreiben, muss der Anteil an erneuerbaren Energiequellen weiter ausgebaut werden. Nur so können fossile Energieträger, die heute (2015) immer noch einen Anteil von ca. 77% [1] an der Gesamtenergieversorgung haben, abgelöst werden. Gleichzeitig kann zudem eine wirtschaftspolitische Abhängigkeit, die aus der ungleichen Verteilung der fossilen Energiereserven resultiert, umgangen werden. Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit strebt an bis zum Jahr 2050 den Anteil an erneuerbaren Energien am Bruttoenergieverbrauch auf mindestens 80% zu steigern [2,3]. Einen wichtigen Beitrag dazu leistet die Photovoltaik (PV), deren technologische und ökonomische Entwicklung in Deutschland durch die Förderung im Rahmen des „Erneuerbare Energiengesetz“ (EEG) [2,3] sehr schnell vorangeschritten ist. Im Jahr 2014 wurden mehr als 6,9% [1] der in Deutschland verbrauchten Elektrizität durch PV-Systeme bereitgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die durchschnittlichen Stromgestehungskosten (engl. *levelized cost of electricity* LCOE) bei PV-Systemen, die der aus fossilen Brennstoffen befeuerten Kraftwerken erreicht. Um die Wettbewerbsfähigkeit von der Photovoltaik (PV) stetig zu erhöhen muss auch weiterhin eine kontinuierliche Verbesserung der Modul- und Zelleffizienz bei gleichbleibenden oder reduzierten Kosten stattfinden.

Aktuell dominieren Silizium-Solarzellen den PV-Markt, mit einem Marktanteil von ca. 90% [4]. Dabei erreichen Standard Aluminium-Back-Surface-Field (Al-BSF) Solarzellen, die aus Phosphor (p-) dotier-

tem kristallinem Silizium (c-Si) Material hergestellt werden bisher einen Marktanteil von 70 bis 80 % gegenüber den neuartigen Hocheffizienzkonzepten (PERC-, HIT- oder SHJ- und Rückseitenkontaktzellen) [2,5] (**Abbildung 1.1**).

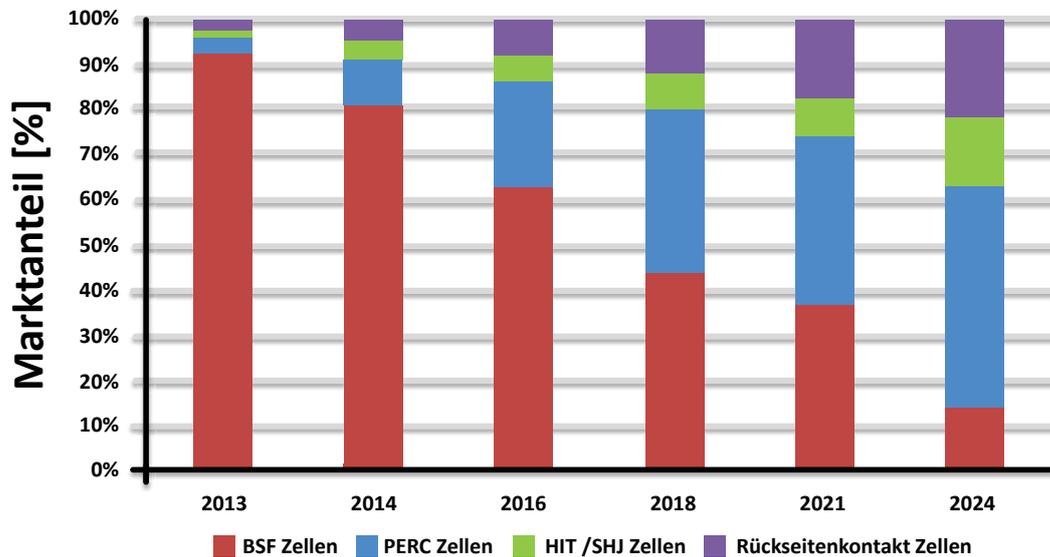


Abbildung 1.1: Bisheriger Marktanteil und Prognose für die zu erwartende Entwicklung des Marktanteils der unterschiedlichen c-Si Solarzellkonzepte, dargestellt nach [5] aus International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV).

Das Optimierungspotential von Al-BSF Zellen bezüglich Materialqualität und Prozesstechnologie ist jedoch zunehmend ausgeschöpft und man stößt bedingt durch die Zellstruktur (Rekombination am Metall-Halbleiterkontakt und optische Verluste) an Effizienz-Limitierungen.

Den nächsthöheren Marktanteil haben *Passivated Emitter and Rear Cell* (PERC) Solarzellen [6], deren Technologie aktuell in die industrielle Produktion übertragen wird. Bei der PERC Solarzelle wird der vollflächige Al-Rückseitenkontakt durch eine dielektrische Passivierschicht, die lokal für die Kontaktausbildung geöffnet wird, substituiert. Durch die reduzierte Fläche des Metall-Halbleiter Kontakts resultiert eine geringere Rekombination und somit höhere Effizienz. In der industriellen Fertigung können aktuell Effizienzwerte von 21,7% erzielt

werden [7]. Durch eine Optimierung der Materialqualität oder einzelner Prozessschritte besteht weiteres Verbesserungspotential. Wird beispielweise anstelle von p-dotiertem Silizium, n-dotiertes Basismaterial verwendet, welches weniger empfindlich auf Metallverunreinigungen reagiert und keine lichtinduzierte Degradation zeigt, oder weitere Optimierungen in der Zellstruktur durchgeführt, so können Effizienzwerte von 23,9% [8,9] erreicht werden. Jedoch auch bei den fortschrittlichen Zellkonzepten mit geringer Kontaktfläche und verbesserter dielektrischer Passivierung findet immer noch ein signifikanter Anteil an Oberflächenrekombination an der Metall-Halbleiter Grenzfläche statt [8], so dass das theoretische Effizienzmaximum nicht erreicht werden kann.

Diese Limitierung kann nur mit ladungsträgerselektiven Kontakten umgangen werden, die die Minoritätsladungsträger-Rekombination unterdrücken und gleichzeitig einen guten Transport der Majoritätsladungsträger gewährleisten. Eine Realisierungsmöglichkeit hierfür bieten Silizium Heterojunction (SHJ) Solarzellen, bei denen der Metallkontakt vom Absorber (dem c-Si Basissubstrat) durch eine passivierende dotierte amorphe Siliziumschicht (a-Si) elektronisch getrennt wird. Amorphes Silizium verfügt über eine größere Bandlücke von ca. 1,7 eV im Vergleich zu c-Si mit 1,2 eV, so dass durch diese Eigenschaft die Anzahl der Minoritätsladungsträger reduziert wird. Des Weiteren kann eine Verbesserung der Oberflächenpassivierung erzielt werden, indem eine dünne undotierte (defektarme) a-Si Schicht zwischen dem c-Si Substrat und der dotierten a-Si Schicht eingefügt wird. Durch die SHJ Technologie werden herausragende V_{oc} -Werte über 750 mV und Rekorderffizienzwerte von 25,6% ermöglicht [10]. Die Abscheidung der a-Si Schichten erfolgt bei Temperaturen $<200^{\circ}\text{C}$. Dies ermöglicht einerseits die Verwendung von relativ dünnen Si-Substraten, führt aber zum anderen zu Limitierungen bei der Auswahl der Materialien, die

als transparentes leitfähiges Oxid (engl. *transparent conductive oxide* TCO) oder für die Metallisierung verwendet werden können.

Eine Alternative zu SHJ Solarzellen stellt die *Tunnel Oxide Passivated Contact* (TOPCon) Technologie [11,12] dar. Die TOPCon Struktur besteht aus einem Tunneloxid und einer dotierten Siliciumcarbid-Schicht, die teilweise kristallin vorliegen kann. Diese hat eine höhere Bandlücke als poly-Si/c-Si [13,14] und weist daher ähnliche Vorteile wie die SHJ Technologie auf. Im Vergleich zu a-Si Schichten weist die $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schicht weniger Absorption auf, wenn sie teilkristallin vorliegt und hat eine bessere Dotiereffizienz und damit höhere Leitfähigkeit. Zur Realisierung des passivierten Kontakts ist die ca. 1.5 nm dicke Tunneloxidschicht an der Grenzfläche zwischen dem Si-Substrat und der dotierten a- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ -Schicht von essentieller Bedeutung. Diese passiviert die Oberfläche und ermöglicht gleichzeitig einen effizienten Transport der Majoritätsträger. Mit dem TOPCon Zellkonzept konnte eine maximale Zelleffizienz von 25,1% erzielt werden [15].

Zur Herstellung von höher-effizienten Solarzellen sind zusätzliche Prozessschritte im Vergleich zu Al-BSF Solarzellen notwendig, deren Kosten durch eine gesteigerte Zell-Effizienz kompensiert werden müssen. Hierbei ist eine Optimierung dieser Prozessschritte erforderlich um eine Kostenreduktion zu erzielen. Da in Zukunft eine stetige Weiterentwicklung der Technologie stattfindet, ist zu erwarten, dass in den nächsten Jahren auch der Anteil hocheffizienter Zellkonzepte zunehmen wird [5]. Mit einem stetig zunehmenden Anteil hocheffizienter Solarzellkonzepte mit oberflächensensitiven Passivierschichten, ändern sich gleichzeitig die Anforderungen an die Reinheit und Beschaffenheit (Terminierung und Funktion) der Ober- und Grenzfläche zwischen dem Si-Basissubstrat und der Passivierschicht. Die Passivierschichten der einzelnen Zellkonzepte unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer Herstellungsprozesse und Prozessparameter. Des

Weiteren basiert deren Passivierung auf unterschiedlichen Mechanismen, die von den Schichteigenschaften abhängig sind und wiederum (teilweise) andere Anforderungen an den Ausgangszustand des Si-Substrats haben. Vor Hochtemperaturprozessen ohne Getterwirkung wie beispielweise der thermischen Oxidation die im Rahmen des *Thermal Oxide Passivation All Sides* (TOPAS) PERC Zellkonzepts [16–18] zum Erzeugen der SiO₂-Passivierschicht verwendet wird, ist eine kontaminationsfreie und mit Wasserstoff (H-) terminierte Oberfläche die Grundvoraussetzung für eine gute Passivierungsqualität [19]. Beim SHJ Zellkonzept, bei dem nur Niedertemperaturprozesse ($T < 200^\circ\text{C}$) zur Herstellung der a-Si Passivierschichten erforderlich sind, ist hingegen eine möglichst defektfreie Grenzfläche (mit niedriger Grenzflächendefektdichte (D_{it})) wichtig um Rekombinationsverluste zu reduzieren [20,21]. Für TOPCon Solarzellen ist ebenfalls eine kontaminationsfreie, H-terminierte und defektfreie Oberfläche vor dem Aufwachsen der Tunneloxidschicht erforderlich. Zudem sollte die Tunneloxidschicht homogen und defektfrei sein um während dem Hochtemperatur Tempern stabil bleiben zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zum einen für die Herstellung hocheffizienter Solarzellen geeignete und vereinfachte Reinigungssequenzen entwickelt werden, die das Potenzial haben im industriellen Maßstab Silizium-Wafer reproduzierbar von Kontaminationen zu reinigen. Des Weiteren sollen alternative Ozon basierte Reinigungs- und Konditionierungsmethoden eingeführt, charakterisiert und mit bewährten Methoden verglichen werden. Dabei müssen sich die neuen Verfahren gegenüber den Referenzprozessen sowohl als weniger komplex als auch ökonomisch von Vorteil erweisen.

Zum anderen soll ein tiefgehendes Verständnis erlangt werden wie die untersuchten Reinigungs- und Konditionierungsprozesse die Eigenschaften der Ober- und Grenzfläche beeinflussen oder verän-

dern. Basierend auf dem erlangten Wissen können im nächsten Schritt die Eigenschaften der Ober- und Grenzfläche, anwendungsspezifisch auf die verwendete Passivierschicht angepasst, gestaltet werden. Der Fokus wird hierbei zum größten Teil auf die Herstellung und Charakterisierung von ultra-dünnen SiO_x -Schichten für das TOPCon Zellkonzept gelegt. Zur Herstellung der Tunneloxidschichten werden zwei Ozon-basierte Konditionierungsverfahren verwendet.

1.2 Stand der Forschung

1.2.1 Funktionsprinzip einer kristallinen Siliziumsolarzelle

Die Funktionsweise einer Solarzelle kann wie folgt beschrieben werden: Zuerst wird chemische Energie durch die Absorption von einfallender Sonnenstrahlung bzw. -energie erzeugt. Anschließend wird die chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt indem Elektronen und Löcher (Ladungsträger) separiert und über externe Elektroden gesammelt werden.

Vereinfacht stellt eine Solarzelle eine großflächige ideale Diode dar, deren Strom-Spannungs-Kennlinie näherungsweise durch die Shockley-Gleichung gegeben ist

$$J(V) = J_0 \cdot \left(e^{\frac{eV}{n_1 k_B T}} - 1 \right) - J_{ph} \quad 1.1$$

V entspricht dabei der angelegten Spannung, J der resultierenden Stromdichte und J_0 der Sättigungsstromdichte. J_{ph} ist die durch Beleuchtung erzeugte Photostromdichte.

Werden zudem die wichtigsten Verlustmechanismen wie die (Störstellen) Rekombination in der Raumladungszone und flächenbezogenen Serien- und Parallelwiderstände (R_s , R_p) berücksichtigt, so kann eine Solarzelle in besserer Näherung über das Zwei-Dioden-Modell

[22] beschrieben werden. Hierbei wird zusätzlich zur ersten Diode mit Idealität $n_1 = 1$ eine zweite Diode mit Idealität n_2 betrachtet, sowie das Auftreten von ohmschen Verlusten in Form eines Serienwiderstand R_s und Kurzschlüsse des pn-Übergangs durch einen Parallelwiderstand R_p . Die Sättigungsstromdichte J_{01} der Diode resultiert aus der Summe der Sättigungsstromdichten aus Emitter J_{0e} und Basis J_{0b} . Die Sättigungsstromdichte der zweiten Diode J_{02} berücksichtigt Rekombinationsvorgänge in der Raumladungszone (RLZ) und am Rand einer Solarzelle.

$$J(V) = J_{01} \cdot \left(e^{\frac{e(V-J \cdot R_s)}{n_1 k_B T}} - 1 \right) + J_{02} \cdot \left(e^{\frac{e(V-J \cdot R_s)}{n_2 k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - J \cdot R_s}{R_p} - J_{ph} \quad 1.2$$

In **Abbildung 1.2** ist das dazugehörige Ersatzschaltbild dargestellt. Das Zwei-Dioden-Modell dient als Grundlage zur Interpretation der Solarzellenparameter. Die Strom-Spannungskennlinie zeigt den Verlauf des Stromflusses für eine an die Solarzelle angelegte Spannung (**Abbildung 1.3**). Die Kennlinie wird im Dunklen und unter Beleuchtung bei Standard Test Bedingungen aufgenommen (STC, AM 1.5G Spektrum bei einer Einstrahlleistung von 1000 W/m^2 und einer Temperatur von 25°C [23]).

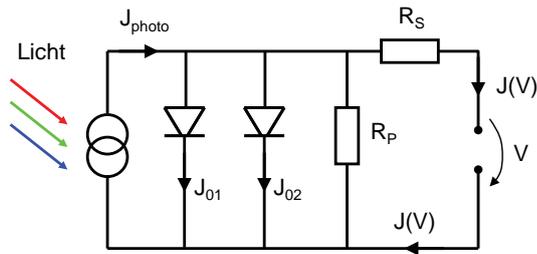


Abbildung 1.2: Ersatzschaltbild für das Zweidiodenmodell

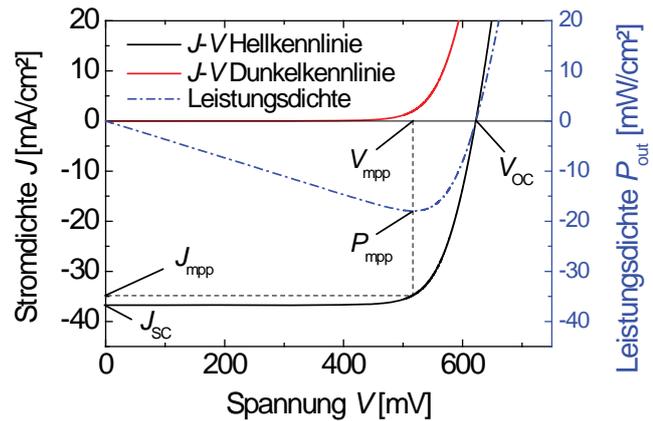


Abbildung 1.3: Strom-Spannungskennlinie einer Solarzelle, entnommen aus [24].

Folgende wichtige Größen lassen sich direkt aus der Hellkennlinie extrahieren:

- 1.) Die Leerlaufspannung (*open circuit voltage* V_{OC}) entspricht der unter Beleuchtung erzeugten Spannung, die unter stromfreien Bedingungen ($I(V)=0$) gemessen wird. Sie ist ein Maß für die Rekombinationsaktivität einer Solarzelle und wird durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, sowie durch die Ladungsträgerlebensdauer im Silizium beeinflusst.
- 2.) Die Kurzschlussstromdichte (short circuit voltage J_{SC}) entspricht der unter Kurzschlussbedingungen ($V=0$) gemessenen auf die Zellfläche normierten Stromdichte. Sie ist ein Indikator für die optische Effizienz und gibt an wie gut Strom in Form von Ladungsträgern erzeugt werden kann.
- 3.) Die Effizienz η einer Solarzelle ist durch den Quotienten der Leistung, die am Punkt der maximaler Leistung P_{mpp} entnommen werden kann und der bei Standard Test Bedingungen eingestrahlt Leistung P_{STC} definiert.

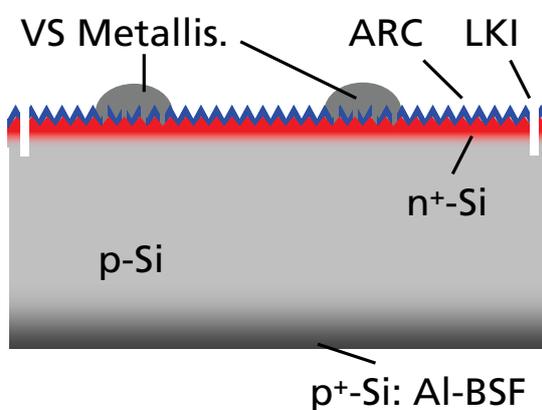
$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{STC}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{STC}} \quad 1.3$$

4.) Der Füllfaktor FF wird beschrieben durch den Quotienten von Strom und Spannung am Punkt maximaler Leistung zum Produkt von J_{SC} und V_{OC} .

$$FF = \frac{J_{mpp} \cdot V_{mpp}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad 1.4$$

1.2.2 Aufbau und Herstellung einer industriellen Siliziumsolarzelle

Das nach wie vor industriell verbreitetste Solarzellenkonzept, die sogenannte Aluminium-Back-Surface-Field (Al-BSF) Solarzelle (Abbildung 1.4), wird aus kristallinem Silizium mit dem in Abbildung 1.5 dargestellten Fertigungsablauf hergestellt.



mc-Si/Cz-Si Wafer	
1.	Texturierung
2.	Emitter-Diffusion
3.	PSG-Ätze
4.	SiN _x -Antireflex Beschichtung
5.	Rückseiten Al-Druck
6.	Vorderseiten Ag-Druck
7.	Kontaktfeuern
8.	Kanteninsolation und IV-Messung

Abbildung 1.4: Schema einer Standard Aluminium-Back-Surface-Field (Al-BSF) Solarzelle, entnommen aus [24].

Abbildung 1.5: Prozessabfolge zur Herstellung einer kristallinen Si-Solarzelle nach dem Standardprozess.

Als Ausgangsmaterial werden mono- oder multikristalline Siliziumwafer verwendet, die in der Regel mit Bor p-dotiert sind. In der Prozessfolge werden die Siliziumwafer zunächst in saurer (multikristalline Wafer) [25] oder alkalischer (monokristalline Wafer) [26] Lösung

texturiert um die Lichteinkopplung zu verbessern und die Reflexion zu reduzieren. Im Anschluss wird der pn-Übergang durch Phosphordiffusion erzeugt [27], wobei atomarer Phosphor in den Wafer diffundiert und den n⁺-dotierten Emitter ausbildet. Das während der Diffusion an der Waferoberfläche entstandene Phosphorsilikatglas (PSG) wird nasschemisch entfernt und die Oberfläche für die nachfolgende Abscheidung der Antireflexschicht (*anti reflection coating* ARC) aus Siliziumnitrid (SiN_x) konditioniert. Die Abscheidung der SiN_x Schicht, die neben der Reflexionsminderung auch die Passivierung übernimmt, erfolgt auf der Sonne zugewandten Vorderseite. Danach wird die Metallisierung mittels Siebdruck aufgebracht. Dabei wird der Emitter auf der Vorderseite über ein Gitter aus dünnen Silberfingern und mehreren Busbars kontaktiert [28,29]. Der Rückseitenkontakt erfolgt über eine vollflächige Aluminiumschicht [30,31]. Um die Metallisierung zu aktivieren wird ein Kontaktfeuerschritt bei einer Temperatur von 800-900°C durchgeführt. Dabei durchdringt die sich in der Siebdruckpaste befindende Glasfritte das ARC und stellt somit den Kontakt mit dem Emitter her. Auf der Rückseite bildet sich der vollflächige Kontakt und das hoch p⁺-dotierte Al-BSF aus. Dieses kompensiert einerseits den rückseitigen Emitter und minimiert andererseits die Rekombination an der Rückseite. Abschließend wird die Kante des Wafers auf der sich noch Emitter befindet mittels Laserkantenisolation (LKI) von der Vorderseite elektrisch isoliert [32].

1.2.3 *Hocheffiziente Solarzellen mit passivierten Oberflächen*

Um optische und elektrische Limitierungen der Standard Al-BSF Solarzelle zu minimieren wird bei der PERC Solarzelle [6] der vollflächige Al-Rückseitenkontakt durch eine dielektrische Passivierschicht, die lokal für die Kontaktausbildung geöffnet wird, substituiert (Abbildung 1.6). Als Passivierung wird eine Schicht oder ein Schichtstapel aus Aluminiumoxid (Al₂O₃), Siliziumdioxid (SiO₂), Siliziumnitrid (SiN_x) oder

Siliziumcarbid (SiC_x) verwendet. Neben der Funktion die Grenzflächenzustandsdichte und die Rekombination zu reduzieren, dient diese Schicht zusammen mit der Metallisierung als Spiegel für transmittiertes Licht. Die lokale punktförmige Kontaktausbildung erfolgt mittels eines Lasers nach dem *Laser-Fired Contacts* (LFC) [33] oder *Laser Contact Opening* (LCO) [34–36] Verfahren. Um die Abschattung der Vorderseite zu reduzieren können schmalere Metallkontakte mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapour deposition* PVD) oder Galvanik realisiert werden. Des Weiteren kann ein selektiver Emitter [24,37,38] implementiert werden, so dass nur noch unter den Kontakten eine hohe Dotierung erforderlich ist. Für die photoaktive Fläche kann ein schwachdotierter Emitter verwendet werden, der eine niedrigere Sättigungsstromdichte aufweist.

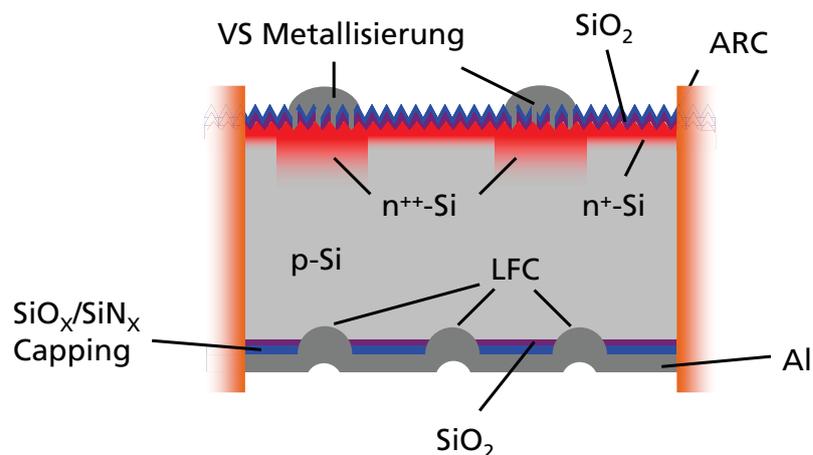


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung einer p-Typ TOPAS PERC Solarzelle, entnommen aus [39].

Eine Erweiterung der PERC Zelle ist im *Passivated Emitter and Rear Locally diffused cell* (PERL) Konzept [8,40] realisiert. Hierbei wird unter den Punktkontakten auf der Rückseite eine lokale Hochdotierung eingefügt um die Rekombination am Metall-Halbleiterkontakt weiter zu reduzieren. Um Verluste durch Abschattung zu minimieren gibt es des Weiteren die Möglichkeit die Metallkontakte teilweise (*Metal Wrap Through* MWT-PERC Solarzellen oder *Emitter Wrap Through* EWT

Solarzellen) oder vollflächig (*Back Contact Back Junction* BCBJ Solarzellen) auf die Rückseite der Solarzelle zu verlegen. Details hierzu sind in [41–45] zu finden.

1.2.4 Strategien zur weiteren Reduktion von Verlustmechanismen

Auch bei den fortschrittlichen Zellkonzepten mit geringer Kontaktfläche und verbesserter dielektrischer Passivierung findet ein signifikanter Anteil an Oberflächenrekombination an der Metall-Halbleiter Grenzfläche statt [8]. Diese Limitierung kann nur mit ladungsträgerselektiven Kontakten umgangen werden, die die Minoritätsladungsträgerrekombination unterdrücken und gleichzeitig einen guten Transport der Majoritätsladungsträger gewährleisten. Es gibt zwei Gruppen von ladungsträgerselektiven Kontakten, das Heterojunction und das *Conductor-Insulator-Semiconductor* (CIS, Leiter-Isolator-Halbleiter) Konzept [46]. Das CIS Konzept fasst die Gruppe der *Metal-Insulator-Semiconductor* (MIS) und *Semiconductor-Insulator-Semiconductor* (SIS) Solarzellen zusammen, bei denen sich eine dünne Tunneloxidschicht zwischen Absorber, Metall oder einem degeneriert dotierten Halbleiter wie zum Beispiel eine TCO Schicht befindet. Des Weiteren kann ein Poly(kristallines)-Si/c-Si-Übergang als ein von der MIS Struktur abgeleitetes Modell betrachtet werden aufgrund des Metall ähnlichen Verhaltens der degeneriert dotierten Poly-Si-Schicht. Die beiden Gruppen werden über den Mechanismus nach welchem sie die Rückinjektion der Minoritätsladungsträger zum Kontakt reduzieren unterschieden. Beim Heterojunction Konzept wird hauptsächlich die Anzahl der Minoritätsladungsträger reduziert indem die Bandlücke vergrößert wird. CIS Kontakte hingegen führen eine Potentialbarriere in das Minoritäts- (oder Majoritäts-) Ladungsträger Band ein, die durch Tunneln überwunden werden muss. Beide Konzepte werden in den nachfolgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

1.2.5 Heterojunction Solarzellen

Silizium Heterojunction (SHJ) Solarzellen haben in den letzten Jahren eine schnelle Entwicklung erfahren und sind aktuell von großem Interesse, da Rekorderfizienzwerte von 25,6% durch diese Technologie erzielt werden können [10]. Ein guter Überblick zu dieser Thematik ist in [47,48] zu finden. Das Hauptmerkmal dieser Technologie stellt der vom Absorber (c-Si) elektronisch getrennte (und damit passivierte) Metallkontakt dar. SHJ Solarzellen bestehen aus ca. 10-20 nm dicken amorphen undotierten/dotierten Silizium Schichtstapeln, die auf kristalline Silizium Wafer mittels *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) abgeschieden werden. Auf Vorder- bzw. Rückseite werden jeweils Schichten entgegengesetzter Dotierung aufgebracht. Oberhalb des a-Si:H Schichtstapels wird im Anschluss ein transparentes leitfähiges Oxid (TCO) mit niedrigem Schichtwiderstand mittels PVD abgeschieden. Das TCO dient als Antireflexbeschichtung und ermöglicht den lateralen Ladungsträger Transport zu dem sich auf dem TCO befindenden Metallkontaktgitter. In **Abbildung 1.7** ist der schematische Aufbau einer doppelseitig kontaktierten SHJ Solarzelle dargestellt.

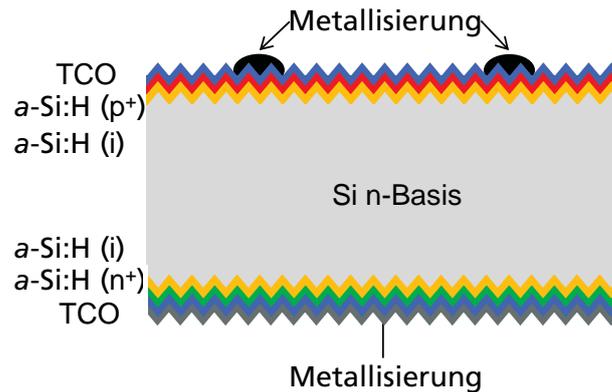


Abbildung 1.7: Struktur einer Heterojunction Solarzelle dargestellt nach [48].

Vorteile der SHJ Technologie sind, dass die exzellenten Passiviereigenschaften der a-Si:H Schichten voll ausgenutzt werden können, nur eine geringe Anzahl an Prozessschritten für die Herstellung erforderlich ist und die Prozessschritte bei niedrigen Temperaturen ($<200^{\circ}\text{C}$) durchgeführt werden, so dass sehr dünne Wafersubstrate verwendet werden können. Wie bereits im Kapitel 3.1 beschrieben, hat die SHJ Technologie jedoch auch ihre Schwächen aufgrund der niedrigen Temperaturstabilität der a-Si:H Passivierung. Dies erschwert die Auswahl der Materialien, die als transparentes leitfähiges Oxid TCO oder für die Metallisierung verwendet werden können.

1.2.6 CIS Kontakte und Polysilizium Emitter

Wie in Kapitel 3.2.3 aufgeführt, gibt es neben dem SHJ Solarzellen eine weitere Gruppe von Solarzellen mit passivierten Kontakten, die sich von MIS und SIS (zusammengefasst unter CIS) Halbleiterbauelementen ableiten lässt [49–51]. Das Funktionsprinzip einer Solarzelle mit MIS Kontakt basiert auf der Verarmung einer Ladungsträgerart an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche, indem ein Metall mit geeigneter Austrittsarbeit verwendet wird. Die dünne Siliziumoxidschicht an der Grenzfläche zwischen Absorber und Metall muss von den Ladungsträgern zunächst mittels Tunneln überwunden werden. Da bei geeigneter Austrittsarbeit die Anzahl der unbesetzten Zustände für Minorität

ten gering ist, verringert sich der Minoritätsstrom signifikant. Gleichzeitig reduziert die Tunneloxidschicht, die durch Grenzflächenzustände bedingte Rekombination, die zu unerwünschtem Pinning des Fermi-Energieniveaus des Metalls führen kann. Gibt es keinen Einfluss durch Grenzflächenzustände, so wird die Bandverbiegung im c-Si durch die Höhe der Barriere des Metall-Isolator- (ϕ_{mi}) und des Halbleiter-Isolator- (ϕ_{si}) Übergangs bestimmt. In Abhängigkeit von der „Workfunction“-Differenz zwischen Substrat und Metall erhält man eine Minoritäts- (große Differenz) oder Majoritätsladungsträger (kleine Differenz) MIS Diode. Die dielektrische Tunnelschicht stellt für Minoritäts- wie auch für Majoritätsladungsträger eine Barriere dar. Ihre Dicke muss daher so angepasst werden, dass ausreichend Ladungsträger hindurch tunneln können, ohne dass die Passivierung beeinträchtigt wird. In der Literatur [50] wird dabei beschrieben, dass die Dicke der Tunneloxidschicht nicht mehr als 1.5 nm betragen soll, da sonst der Ladungsträgertransport über direktes Tunneln nur noch äußerst gering ist. Der resultierende Tunnelstrom kann nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$J_{tun} \propto \exp\left(-\frac{d_{ox}\sqrt{2m_{is}^*\phi_b}}{\hbar}\right) \quad 1.5$$

Details zur Umsetzung von MIS Kontakten in Solarzellen sind in [52,53] zu finden. Trotz ihrer einfachen und kostengünstigen Umsetzung hat die MIS Technologie einige Limitierungen, da die dünne Tunneloxidschicht während Hochtemperaturschritten ($T > 400^\circ\text{C}$) schnell durch die Metallschicht verbraucht wird und für eine vollflächige Anwendung der $J_{0, \text{contact}}$ -Wert mit über 10 fA/cm^2 relativ hoch ist.

Der Poly-Si/c-Si-Übergang, der vereinfacht als MIS Struktur beschrieben werden kann, ist eine weitere vielversprechende Alternative zur a-Si:H/c-Si Heterojunction Struktur. Poly-Si oder *Semi-insulating poly-*

crystalline Si (SIPOS) Emitter ermöglichen nicht nur eine Reduktion von J_{0e} , sondern auch eine höhere Dotiereffizienz, geringere parasitäre Absorption und bessere Toleranz für Hochtemperaturprozesse im Vergleich zur SHJ-Zelle. In den 1980er und 1990er behandelte ein großer Teil der Forschung zum Bipolar Transistor (engl. *bipolar junction transistor* BJT) Poly-Si Emitter. In [54] wird das Funktionsprinzip eines BJTs kurz dargestellt und in [55] genauer auf die Thematik des Poly-Si-Emitter BJTs eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Merkmale des Poly-Si-Emitters nur kurz skizziert, dann wird auf die Implementierung von Poly-Si Kontakten in Solarzellen eingegangen und Modelle für die Ladungsträgerselektivität vorgestellt und diskutiert. Bei der Herstellung von Poly-Si Emittern für Transistoren wird standardmäßig zunächst ein a-Si/poly-Si Schichtstapel ohne Dotierung mittels *Low Pressure Chemical Vapour Deposition* (LPCVD) auf das c-Si Substrat abgeschieden. Die Dotierung und damit Ausbildung des flachen Emitters (mit einer Dicke $< 100\text{nm}$) erfolgt über Ionenimplantation und anschließender Aktivierung durch einen Hochtemperaturschritt, bei dem der Dotierstoff in die c-Si Basis eingetrieben wird. An der Grenzfläche des c-Si zum Poly-Si Emitter befindet sich typischerweise eine nur wenige Nanometer dicke SiO_x -Schicht. Diese wird entweder vorsätzlich in einer oxidierend wirkenden Lösung nasschemisch erzeugt oder entsteht zufällig während der Poly-Si Abscheidung.

Die Anwendung von Poly-Si Kontakten bei Solarzellen wurde 1985 als erstes von Lindholm et al. [56] vorgestellt. Die hochdotierten poly-Si Kontakte führen dabei zu einer reduzierten Minoritätsladungsträgerrekombination an der Rückseite der Zelle. Fast zeitgleich wurde von Tarr et al. [57] eine Al-BSF Zelle hergestellt bei der der diffundierte Vorderseiten-Emitter durch einen Poly-Si Emitter ersetzt wurde. Die Zellen zeigten ein hohes V_{OC} aber nur einen niedrigen FF und J_{SC} aufgrund starker parasitärer Absorption im 50 nm dicken Emitter. Wie

weiteren Literaturquellen [14,58] zu entnehmen ist, besteht der Hauptvorteil der Implementierung von poly-Si Kontakten im hohen resultierenden V_{OC} bzw. niedrigen J_{0e} . 2014 wurde der von Gan und Swanson [59] entwickelte Ansatz, der sowohl zu niedrigen J_{0e} - als auch Kontaktwiderstandswerten führt weiterverfolgt. Dieser Ansatz [60] basiert auf einem etwa 2-4 nm dicken thermisch gewachsenen Oxid in Verbindung mit einer ca. 100 nm dicken Poly-Si Schicht, die einem Hochtemperatur Tempern ($T > 1000^\circ\text{C}$) unterzogen werden, um Pinholes (Nadellöcher) in der Oxidschicht zu erzeugen, die den Ladungsträgertransport ermöglichen. Die Poly-Si Schicht wird dabei ex-situ aus einer dotierten Glasschicht, durch Diffusion oder Ionenimplantation dotiert. Außerdem konnten wie in [61] beschrieben für n^+ -poly-Si/c-Si(p) und p^+ -poly-Si/c-Si(n) Strukturen sehr niedrige J_{0e} Werte von 1 bzw. 4 fA/cm^2 erzielt werden.

Es gibt verschiedene Modelle um einen poly-Si Emitter theoretisch zu beschreiben. Das bekannteste basiert darauf, dass Ladungsträger durch die dünne Oxidschicht an der Grenzfläche tunneln [62]. Für eine n^+ -poly-Si/c-Si(p) Struktur kann der Löcherstrom mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$J_p \approx \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_h^*}} \frac{T_t}{N_{D,int}} n_{i,int}^2 \exp\left(\frac{q}{k_B T} (V_j - \phi_s)\right) \quad 1.6$$

Dabei entspricht m_h^* der effektiven Masse der Löcher, $N_{D,int}$ der Donorkonzentration und $n_{i,int}^2$ der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration am Interface. Mit V_j ist die interne Spannung und mit ϕ_s die Oberflächen Bandverbiegung im c-Si gegeben. Die Tunnelwahrscheinlichkeit T_t ist abhängig von der Oxiddicke δ und der Höhe der Energiebarriere $\Delta\phi_h$ und kann über die Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) Näherung gelöst werden:

$$T_t \approx \exp\left(-\frac{4\pi\delta}{h}\sqrt{2m_n^*q\Delta\phi_h}\right) \quad 1.7$$

Neben dem Tunneln über eine Oxidbarriere kann der Ladungsträgertransport auch über Pinholes in der Oxidschicht erfolgen, wie in dem von Gan und Swanson [59] beschriebenen Ansatz. Ein plausibles Modell, das nur den Transport über Pinholes berücksichtigt ist in [63] gegeben. Es ist jedoch auch möglich, dass beide Transportphänomene stattfinden so lange eine intakte Oxidschicht an der Grenzfläche vorliegt. Trotz der sehr guten V_{OC} - und J_{0e} -Werte konnten Poly-Si Kontakte noch nicht erfolgreich in Solarzellen mit hoher Effizienz implementiert werden.

1.2.7 Anwendung der Tunneloxidschichten in TOPCon Solarzellen

Die TOPCon Struktur versucht Vorteile der SHJ Technologie (Selektivität aufgrund von Heterostruktur) mit der Poly-Si Technologie (höhere thermische Stabilität, höhere Dotiereffizienz) zu vereinen. Der Kontakt besteht aus einem Schichtstapel einer dotierten teilkristallinen Siliziumcarbid (SiC) Schicht und einer Tunnelschicht. Die dotierte semikristalline SiC Schicht bietet im Vergleich zu a-Si, das in SHJ Solarzellen eingesetzt wird, eine höhere Dotiereffizienz und eine geringere parasitäre Absorption. In **Abbildung 1.8** werden die Banddiagramme eines a-Si(p)/i-a-Si/c-Si(n) (SHJ Ansatz), SiC(p)/SiO_x/c-Si(n) (TOPCon Ansatz) und Poly-Si(p)/SiO_x/c-Si(n) (Poly-Si Ansatz) Übergangs im thermischen Gleichgewicht gegenübergestellt.

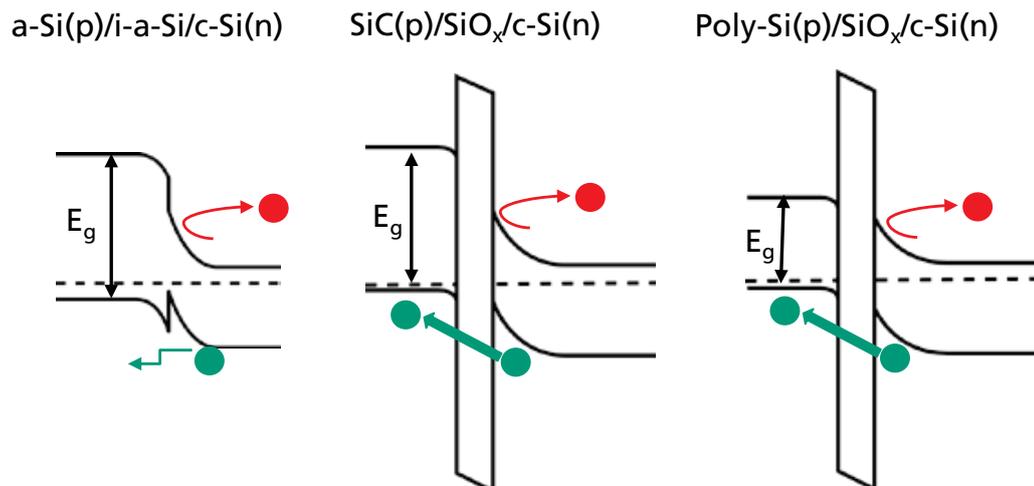


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Banddiagramme eines a-Si(p)/i-a-Si/c-Si(n) (SHJ Ansatz), SiC(p)/SiO_x/c-Si(n) (TOPCon Ansatz) und Poly-Si(p)/SiO_x/c-Si(n) (Poly-Si Ansatz) Übergangs im thermischen Gleichgewicht. Teilweise dargestellt nach [64].

Beim TOPCon Ansatz wird die dotierte SiC Schicht durch eine dünne Tunneloxidschicht (1-2 nm) vom c-Si Substrat getrennt. Diese ist für den TOPCon Kontakt von essentieller Bedeutung, wie anhand der iV_{OC} Proben, die mit und ohne Tunneloxidschicht hergestellt wurden gezeigt werden konnte [65]. Die Tunneloxidschicht wurde durch Oxidation in HNO₃ aufgewachsen. Die Proben mit SiO_x-Schicht an der Grenzfläche (schwarzes geschlossenes Rechtecksymbol) weisen bereits nach Abscheidung der dotierten Si_xC_{1-x} Schicht eine gute Passivierungsqualität auf ($iV_{OC}=698$ mV). Diese kann über eine Hydrogenierung der c-Si/SiO_x Grenzfläche durch die a-SiC Schicht (mit niedriger Defektdichte) erklärt werden. Für die Proben ohne SiO_x-Schicht an der Grenzfläche (rotes geschlossenes Rechtecksymbol) wird ein iV_{OC} Wert von nur 606 mV erzielt aufgrund der fehlenden Passivierung (Abbildung 1.9). Abbildung 1.9 ist zudem zu entnehmen, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Passivierungsqualität hat und dies in Korrelation gesetzt werden kann mit den strukturellen Eigenschaften der dotierten Si_xC_{1-x}-Schicht. Im Temperaturbereich zwischen 600 und 850°C resultiert für die Teststruktur nur ein niedri-

ger iV_{OC} Wert (<620 mV). Es wird angenommen, dass die Passivierung sich zunächst verschlechtert, da bedingt durch den Temperatureintrag der Wasserstoff ausdiffundiert, der aus der dotierten a-SiC Schicht zur Verfügung gestellt wird. Das Ausdiffundieren des Wasserstoffs hat zur Folge, dass eine große Zahl von ungesättigten Si-Bindungen (Dangling bonds) an der Grenzfläche und in der a-SiC Schicht vorliegen. Erst durch ein zusätzliches RPHP Tempern [66] kann die Passivierung durch die Wasserstoffzufuhr (re)aktiviert und so iV_{OC} Werte von ca. 700 mV erhalten werden. Bei $T=900^{\circ}\text{C}$ wird eine gute Passivierung bereits nach dem Tempern ($iV_{OC}>680$ mV) erzielt. Durch den RPHP Schritt kann die Passivierung weiter verbessert werden und maximale Werte mit einem $iV_{OC} >710$ mV erzielt werden. Für $T>900^{\circ}\text{C}$ wird eine Abnahme des iV_{OC} beobachtet bis die Oberfläche keine Passivierung mehr aufweist. Die Passivierungsqualität kann auch nicht durch ein RPHP Tempern wiederhergestellt werden. Es wird erwartet, dass es zu Rissen in der dünnen SiO_x Schicht an der Grenzfläche kommt, was nicht passivierte Bereiche zurücklässt, an denen es zu epitaktischem Wachstum kommen kann [67].

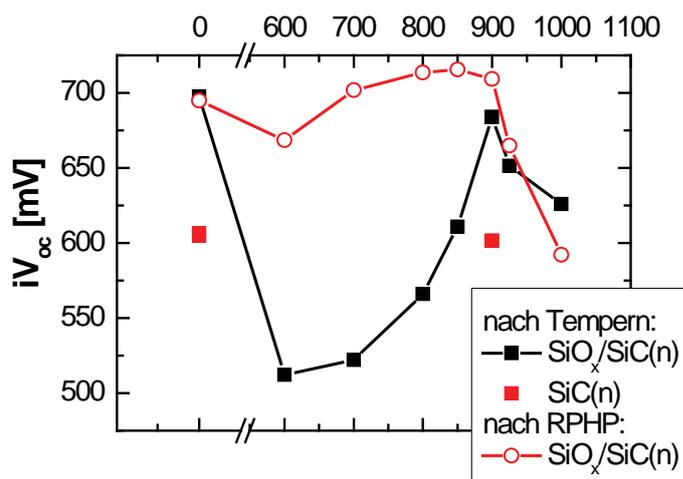


Abbildung 1.9: iV_{OC} Werte von nTOPCon Teststrukturen mit und ohne Tunneloxid-schicht aufgetragen über die Temperatur nach Anneal im Rohrofen und RPHP [64], dargestellt nach [65].

Um den Unterschied bezüglich der Passivierungsqualität nach dem Rohofen Tempern bei $T=800^{\circ}\text{C}$ und $T=900^{\circ}\text{C}$ zu erklären, muss berücksichtigt werden, dass es während dem Hochtemperaturschritt bei $T=900^{\circ}\text{C}$ zu einer strukturellen Veränderung der dotierten $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ -Schicht kommt. Die zunächst vollständig amorphe Struktur geht zu einer amorphen Struktur mit nanokristallinen (nc) Anteilen über, was anhand von Raman Spektroskopie Untersuchungen gezeigt wurde [65].

Die verbesserte Passivierungsqualität lässt sich jedoch nicht alleine über die partielle Kristallisation der SiC Schicht erklären, da eine Teststruktur mit undotierter SiC Schicht nach dem Tempern bei 900°C ungenügend passiviert ist. Neben der partiellen Kristallisation erfolgt bei der höheren Temperatur die Diffusion von P-Atomen aus der dotierten SiC Schicht ins c-Si [68]. Die eindiffundierenden P-Atome sammeln sich hierbei an der Si/SiO_x Grenzfläche an. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei Polyemitter BJT beobachtet: Die Dotierstoffe segregieren an der Korngrenzen im Poly-Si [69] und sammeln sich an der c-Si/Poly-Si Grenzfläche an. In [70] wird von Negroschel et al gezeigt, dass die Ansammlung von Dotierstoff an der c-Si/Poly-Si Grenzfläche essentiell ist, um die Rekombination der Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche abzusinken und damit die Rückinjektion der Minoritätsladungsträger in den Poly-Si Emitter zu reduzieren.

Um einen selektiven Ladungsträgertransport zu gewährleisten, muss die TOPCon Struktur bestimmte Kriterien erfüllen. Die Tunneloxidschicht sollte eine niedrige Grenzflächendefektdichte D_{it} aufweisen und die ggf. semikristalline SiC Schicht ebenfalls defektarm sein, so dass eine starke Aufspaltung der Quasi-Fermi Niveaus im Absorber möglich ist, die zu hohen iV_{oc} Werten führt. Weiterhin sollte die semikristalline SiC Schicht ausreichend stark dotiert sein, um die Aufspaltung der Quasi-Fermi Niveaus im c-Si am externen Kontakt auf-

recht zu erhalten. TOPCon muss neben der Reduktion der Minoritäten Rekombination auch den verlustarmen Transport der Majoritäten gewährleisten. Es konnte bereits gezeigt werden, dass nach dem Hochtemperaturschritt der spezifische Kontaktwiderstand $<10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ist. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Kontakteigenschaften sich gegenseitig beeinflussen können und sich stark durch das Hochtemperatur Tempern verändern können. In Abhängigkeit von der Temperatur kommt es zu einer Änderung des Kristallinitätsgrades der SiC Schicht und der Struktur der Tunneloxidschicht. Beides wiederum beeinflusst sowohl die Grenzflächenpassivierung wie auch den Kontaktwiderstand.

Die TOPCon Struktur kann zum einen beidseitig in einer doppelten Heterostruktur Solarzelle mit Elektronen- und Löcher-selektiven Kontakten implementiert werden [71]. Alternativ zur Doppel-Heterostruktur wurde der n-TOPCon Kontakt auf der Rückseite einer PERL Solarzelle angewendet [12,72]. Der n-Kontakt erfüllt alle Anforderungen eines ladungsträgerselektiven Kontakts sehr gut und bietet eine Alternative zu lokal diffundierten Punktkontakten, die im Rahmen des PERL Konzepts verwendet werden [8]. Das Konzept des passivierten Rückseitenkontakts zielt darauf ab die Minoritätsladungsträgerrekombination am lokalen Metall-Halbleiterkontakt zu reduzieren, indem der Anteil der metallisierten Fläche verringert wird. V_{OC} und FF Verluste müssen vorsichtig ausbalanciert werden, indem der Abstand der Punktkontakte angepasst wird. Als Konsequenz müssen die Majoritätsladungsträger vertikal und lateral diffundieren, um an den Punktkontakten gesammelt werden zu können. Durch die mehrdimensionale Diffusion der Ladungsträger erhöht sich der Serienwiderstand der Solarzelle. Werden die lokalen Punktkontakte durch einen vollflächigen passivierten n-TOPCon Rückseitenkontakt ersetzt, so wird ein eindimensionaler Majoritätsladungsträgertransport in der

Basis ermöglicht (**Abbildung 1.10**) und FF Verluste vermieden. Es können somit gleichzeitig hohe V_{OC} und FF Werte erzielt werden.

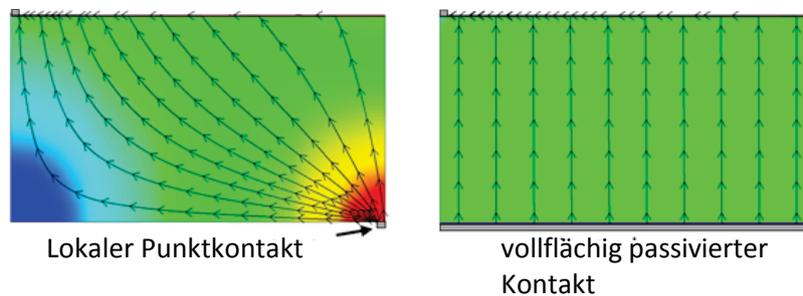


Abbildung 1.10: Stromflussmuster einer Si Solarzelle mit passivierten Punktkontakten (links) oder mit einem vollflächig passivierten Kontakt (rechts) [72].

Durch die Kombination aus einer n-TOPCon Rückseite und einem passivierten Emitter auf der Vorderseite können J_{SC} Verluste aufgrund von parasitärer Absorption umgangen werden. Es kommen jedoch erneut die Rekombinationsverluste durch den nicht passivierten Metall-Halbleiterkontakt hinzu. Trotz allen Limitierungen ermöglicht dieses Konzept eine Zelleffizienz von 25,1% [15], wenn eine Struktur mit selektivem Emitter verwendet wird. In Abbildung 1.11 ist die Struktur der beschriebenen Solarzelle schematisch dargestellt.

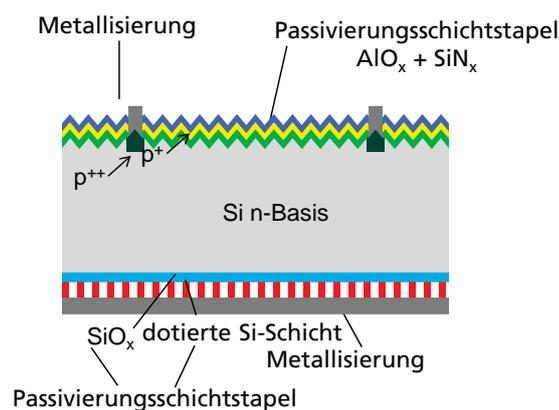


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der Zellstruktur mit $SiO_x/SiC(n)$ passiviertem Rückseitenkontakt und selektivem B-dotierten Emitter. Der Emitter ist mit einem Stapel aus einer Al_2O_3 und einer SiN_x Schicht passiviert [72].

1.2.8 Die Si-SiO₂ Grenzfläche

1.2.8.1 Die Struktur der Silizium-Oberfläche

Reines kristallines Silizium kommt in der kubischen Diamantstruktur (Gitterkonstante von 5.43 Å) vor, in der alle Atome tetraedrisch vierfach koordiniert sind. Die Bindungslänge zwischen zwei Si-Atomen beträgt 2.35 Å [73]. Die Struktur der Si-Oberfläche ist abhängig von der Kristallorientierung, die durch die Miller Indizes definiert ist. Die wichtigsten Ebenen des Si-Kristalls sind die (111)-, die (110)- und die (100)-Ebene (**Abbildung 1.12**).

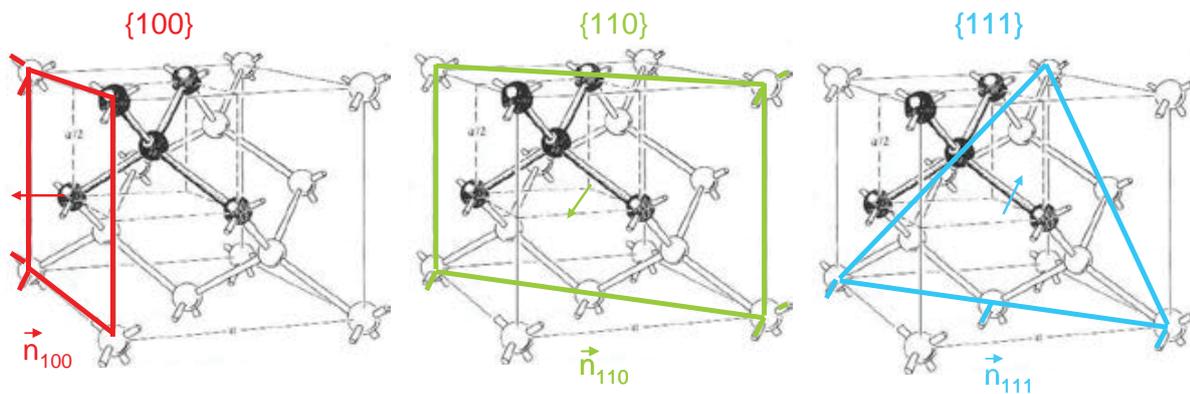


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung der Elementarzelle des Siliziumkristalls mit ausgewählten Kristallebenen. Jedes Siliziumatom im Gitter hat je vier Bindungen. Die (100)- und (110)-Ebenen haben je zwei freie Bindungen, die (111) hat nur eine freie Bindung an der Oberfläche. Der Normalenvektor n der Ebenen ist durch die Pfeile markiert [74].

Die Flächen der (111)- und (100)-Ebene sind dicht mit Si-Atomen gepackt, wohingegen die (110)-Ebene eine ausgeprägte Mikrorauigkeit besitzt. Die Atome der (111)-Ebene sind über drei Si-Si-Bindungen an Atome des Kristalls gebunden und besitzen eine ungesättigte Bindungsstelle (*dangling bond*) senkrecht zur Kristallebene. Jeder der Bindungspartner im Kristall ist wiederum mit drei weiteren Si-Atomen verbunden. Die Atome an der Grenzfläche weisen eine Dichte von $7,8 \cdot 10^{14}$ at/cm² auf [75]. Die Atome der (110)-Ebene haben eine unge-

sättigte Bindungsstelle, eine Bindung zu einem Atom des Kristalls und zwei Bindungen zu anderen Atomen der Oberfläche. Bei der (100)-Ebene haben die Atome zwei ungesättigte Bindungsstellen und zwei Rückbindungen zu Kristallatomen, wobei die Bindungspartner der Rückbindungen auch mit drei weiteren Si-Atomen verbunden sind. Die Dichte der Grenzflächenatome beträgt $6.8 \cdot 10^{14}$ at/cm² [75]. Da ungesättigte Bindungsstellen energetisch ungünstig sind, ist es von Vorteil, wenn diese durch Wasserstoff- oder Sauerstoffatome abgesättigt werden. Bei der Herstellung von Si-Solarzellen werden hauptsächlich Si(111) und Si(100) Oberflächen verwendet.

Si-Oberflächen weisen charakteristischerweise intrinsische Defekte wie bspw. gespannte oder ungesättigte Bindungen oder extrinsische Defekte, die durch Absorption von substitutionellen Fremdatomen an der Si-Oberfläche hervorgerufen werden, auf. Defekte die zur Abweichung von einer idealen Si-Oberfläche führen, können nach Dimension ihrer Reichweite klassifiziert werden in (a) Punktdefekte (Leerstellen, Zwischengitteratome oder Substitutionsatome), (b) eindimensionale Defekte (Versetzungen), (c) zweidimensionale Fehler (Flächenfehler), (d) dreidimensionale Fehler (Volumenfehler). Die genannten morphologischen Defekte können zur Veränderung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Stabilität der Si-Oberfläche führen.

1.2.8.2 Die Struktur von SiO₂

Die Si-Oberfläche ist sehr reaktiv aufgrund ihrer ungesättigten Bindungsstellen. Um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen lagern sich die ungesättigten Bindungsstellen daher um oder absorbieren atomare oder molekulare Spezies wie bspw. Sauerstoff aus der Umgebung oder einem oxidierenden Medium definierter Zusammensetzung. Wird Sauerstoff absorbiert, so entsteht eine amorphe SiO₂ Schicht, die aus einem Netzwerk aus Si-(O)₄ Tetraedern aufgebaut ist.

Die Tetraeder sind über Ecken verknüpft wobei jedes O-Atom zwei Si-Atome verbrückt und jedes Si-Atom von vier O-Atomen umgeben ist (**Abbildung 1.13**).

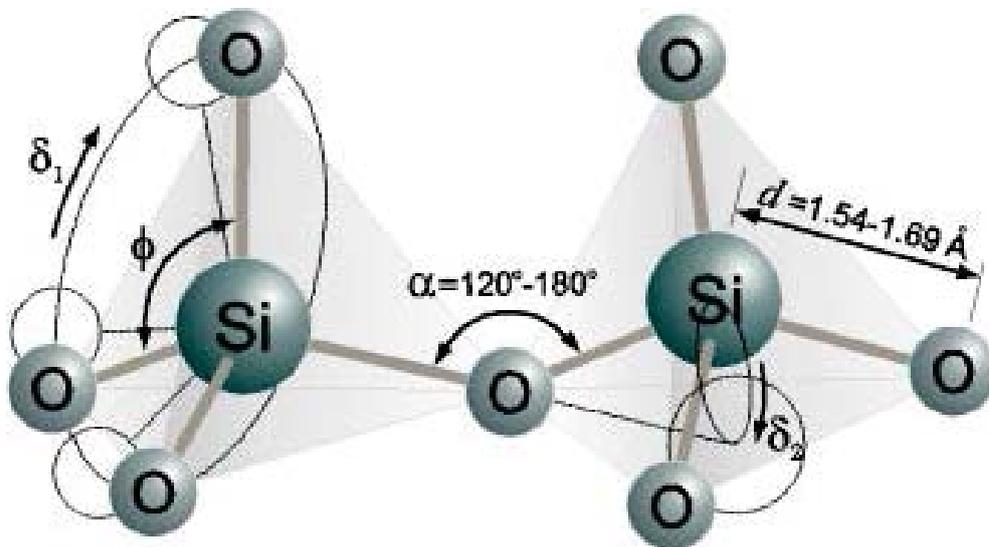


Abbildung 1.13: Schematische Abbildung von zwei $\text{Si}(\text{O})_4$ -Tetraedern, die über Ecken verknüpft sind [76].

1.2.8.3 Die Si-SiO₂-Grenzfläche

Die Si-SiO₂ Grenzfläche wird durch typische Gruppen von Grenzflächenzuständen beschrieben, die alle einen Beitrag zur Grenzflächenzustandsdichte leisten (Abbildung 1.14). Diese sind aufgeteilt in intrinsische und extrinsische Zustände. Das Modell, das die Zustände bzw. Defekte an der Si-SiO₂-Grenzfläche beschreibt basiert auf Elektronenspinresonanz (ESR) Untersuchungen [77–82].

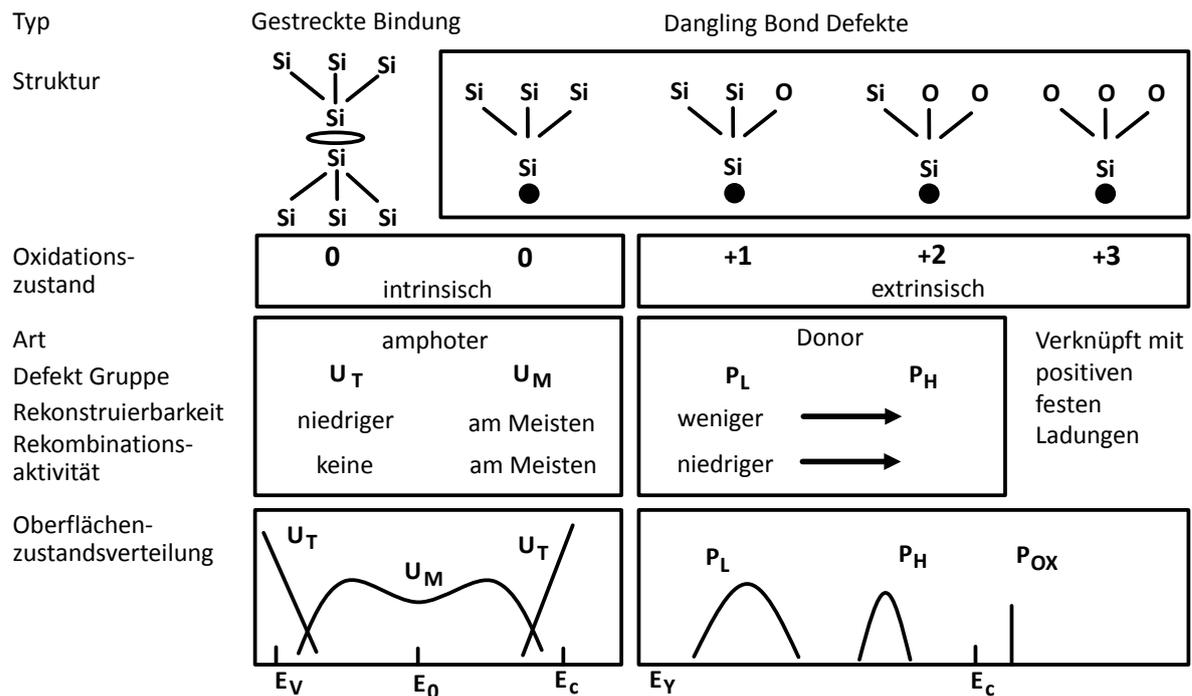


Abbildung 1.14: Grenzflächendefektdichte D_{it} an der Si-SiO₂ Grenzfläche, dargestellt nach [77,82]

Intrinsische Zustände werden durch eine U-förmige Oberflächenzustandsverteilung beschrieben, die aus der Überlagerung der Zustände in der Nähe der Bandkante (U_T) und der Zustände in der Mitte der Bandlücke (U_M) resultiert. U_T -Defekte kommen durch gestreckte Si-Si Bindungen zustande, U_M -Defekte resultieren aus ungesättigten Bindungsstellen mit Rückbindung zum Si. Extrinsische Defekte entstehen durch ungesättigte Si Bindungsstellen, die unterschiedliche Rückbindungskonfigurationen zu Sauerstoffatomen haben, so dass Si-Atome in niedrigen Oxidationsstufen (Si^{+1} , Si^{+2}) vorliegen. Diese werden P_L - und P_H -Defekte genannt und können durch eine Gauß-Verteilung der extrinsischen Grenzflächenzustände der unteren (P_L) bzw. oberen (P_H) Hälfte der Bandlücke beschrieben werden. P_{Ox} Defekte mit drei Rückbindungen zu Sauerstoffatomen haben ihren Donorzustand im Leitungsband und sind höchstwahrscheinlich der Ursprung der ortsfesten Ladungsdichte. Die Gesamtheit aller Zustände in der Bandlücke wird als Grenzflächendefektdichte D_{it} bezeichnet.

Neben der elektronischen Struktur der Si-SiO₂ Grenzfläche ist auch ihre Mikrostruktur von großer Bedeutung, insbesondere wenn sehr dünne (1-2 nm) SiO₂ Schichten analysiert werden sollen. Basierend auf experimentellen und theoretischen (quantenchemischen) Untersuchungen, kann angenommen werden, dass ein SiO_x Übergangsbereich mit veränderter Struktur und/oder Stöchiometrie zwischen dem c-Si und der amorphen SiO₂ Schicht vorliegt [75,83,84]. Man geht davon aus, dass dieser Übergangsbereich dafür sorgt, dass Spannung die durch die strukturellen Unterschiede (Bindungsabstände und Ausdehnungskoeffizienten) der beiden Schichten resultiert, abgeschwächt werden können [85]. Die Dicke dieses Bereichs variiert zwischen 0,5-3,0 nm und ist stark von der verwendeten Messmethode und der genauen Definition des Übergangsbereichs abhängig. Bei Spektralen Ellipsometrie (SE) Messungen wird davon ausgegangen, dass der Übergangsbereich aus einer Schicht mit bestimmten optischen Eigenschaften besteht, die sich von den optischen Eigenschaften der SiO₂ und der c-Si Schicht unterscheidet, da sie eine substöchiometrische (SiO_x) Zusammensetzung aufweist [85]. Nach Photoemissionsmessungen wird der Übergangsbereich als eine Schicht aus Si⁺ⁿ Suboxid Zuständen mit lokaler elektronischer Konfiguration, die sich von der von reinem Si und SiO₂ unterscheidet betrachtet [75,84,86,87]. Mittels hochauflösender TEM Analyse von Querschliffproben der Si-SiO₂ Grenzfläche können die Mikrostruktur und vorliegende Defekte aufgelöst werden [88].

Die Ergebnisse einiger Untersuchungen der Grenzfläche mittels hochauflösender TEM, XRD und XRR deuten darauf hin, dass eine dünne geordnete SiO_x Schicht zwischen dem c-Si Substrat und der amorphen SiO₂ Schicht vorliegt. In anderen Literaturquellen wird beschrieben, dass nur ein Teil der dünnen SiO_x Schicht im Übergangsbereich eine geordnete Struktur hat [89,90]. Eine exakte Position der Atome in diesem Bereich lässt sich jedoch noch nicht genau definieren [91]. Es

ist zudem nicht geklärt, ob die gesamte Struktur oder ein Teil der Struktur des Übergangsbereichs in einer geordneten Form vorliegt.

Obwohl bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt wurden um die atomare Struktur und die Zusammensetzung des Übergangsbereichs vollständig aufzuklären, gibt es noch kein „Standard Modell“, das diesen Übergangsbereich beschreibt. **Abbildung 1.15** zeigt einen möglichen Aufbau der Si-SiO₂ Grenzfläche.

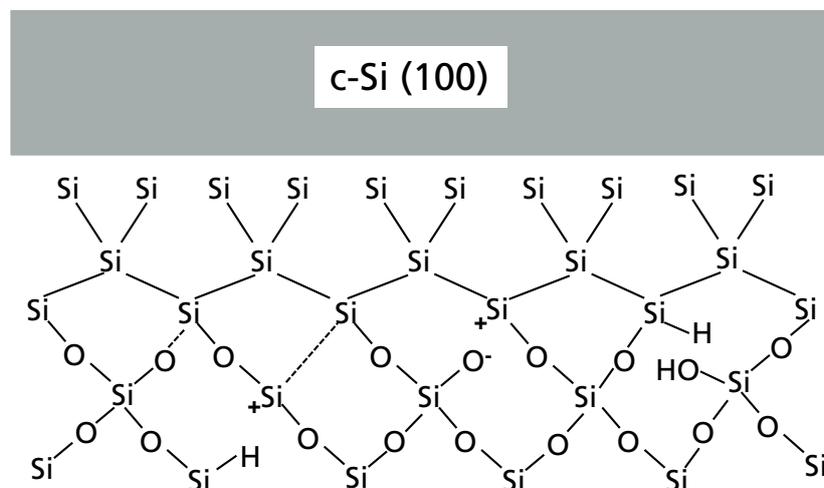


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung der Si-SiO₂ Grenzfläche. Von unten nach oben: amorphe SiO₂ Schicht, ein bis zwei Monolagen nicht stöchiometrisches SiO_x, zwei bis drei Monolagen „Bulk-ähnliches“ Si mit Verspannungen und geringem Anteil an Verschiebungen auf atomarer Ebene, Bulk Si (100); dargestellt nach [85].

Würde man von einer vollständig amorphen SiO₂ Struktur des Übergangsbereichs ausgehen, so wäre anzunehmen, dass diese mehr ungesättigte „dangling bonds“ beinhaltet. Da aber eine sehr niedrige elektrische Defektdichte an der Si/SiO₂ Grenzfläche vorliegt, kann gefolgert werden, dass wahrscheinlich ein Teil der SiO₂ Schicht an der Grenzfläche eine gewisse Ordnung aufweist [85].

IR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Bindungskonfiguration an der Grenzfläche bestätigen, dass eine ca. 1 nm dicke

substöchiometrische (Si reiche) SiO_x Schicht im Übergangsbereich vorliegt [92].

Die dynamischen Vorgänge, die während der Oxidation an der Si-SiO₂ Grenzfläche stattfinden, sind sehr wichtig um Modelle zu entwickeln, die die Kinetik der Oxidationsreaktion beschreiben. Mit deren Hilfe kann besser verstanden werden wie die Struktur der Grenzfläche die Eigenschaften der untersuchten Teststrukturen beeinflusst. Um die strukturelle Entwicklung der Si/SiO₂ Grenzfläche korrekt beschreiben zu können muss zwischen passiver und aktiver Oxidation unterschieden werden. Die passive Oxidation findet bei niedriger Temperatur und hohem Druck statt. Es entsteht eine durchgängige SiO₂ Schicht, wobei die Morphologie der Grenzfläche während der Ausbildung der SiO₂ Schicht erhalten bleibt. Die aktive Oxidation läuft bei hoher Temperatur ($T > 800^\circ\text{C}$) und niedrigem Druck (ca. 10^6 Torr) ab. Bei der Oxidationsreaktion entsteht flüchtiges SiO, das während es verdampft die Si Oberfläche ätzt. Durch den Ätzprozess wird gleichzeitig die reaktive Si Oberfläche regeneriert und defektreiche Bereiche werden entfernt.

Für sehr dünne Oxidschichten wird die Oxidationskinetik durch die Reaktion von O₂ (oder H₂O) mit Si an der Si/SiO₂ Grenzfläche bestimmt, da die Diffusion von O₂ oder H₂O erst Raten-limitiert ist für dickere SiO₂ Schichten [93,94]. Es gibt dabei zwei Möglichkeiten wie die Oxidschicht bei einer grenzflächenlimitierten Reaktion aufwachsen kann, den „Stufen-Fluss“ oder den „Schicht für Schicht“ Prozess [85]. Beim „Stufen-Fluss“ Prozess findet die Oxidationsreaktion bevorzugt an Stufen der Ober- bzw. Grenzfläche statt, so dass sich die Stufen über die Grenzfläche bewegen während die Reaktion fortläuft. Beim „Schicht für Schicht“ Prozess werden einzelne Atome auf den Ebenen der Oberfläche nach dem Zufallsprinzip oxidiert bis eine geschlossene Monolage entsteht. Zunächst wurde vom ersten Prozess ausgegan-

gen. Bei diesem wird bedingt durch den Reaktionsmechanismus ein Teil der Spannung, die durch die Volumenexpansion beim Aufwachsen der SiO_2 auf Si entsteht, reduziert [95–98]. Detaillierte TEM (Dunkelfeldmethode), REM und AFM Untersuchungen zeigen hingegen, dass die Oxidation nach dem „Schicht für Schicht“ Prozess abläuft. (Die Position der Stufen bleibt gleich, der Kontrast der Ebenen verändert sich während des Oxidwachstums, wobei die Position der Grenzen der Ebenen erhalten bleibt). Weitere Untersuchungen zeigen, dass es einen spannungsreichen Bereich in der Oxidschicht in der Nähe der Grenzfläche gibt, jedoch bleibt ungeklärt in wie weit die Kinetik der Oxidationsreaktion dadurch beeinflusst wird [99–105]. Aus der Literatur [100] ist bekannt, dass Spannungen in der Oxidschicht die Konzentration der oxidierenden Spezies an der Grenzfläche verändern kann. Des Weiteren kann die Diffusion der oxidierenden Spezies beeinflusst werden [106–108]. In der Literatur [109,110] wird beschrieben, dass die auftretenden Spannungen (und andere Kräfte) durch die substöchiometrische SiO_x Schicht an der Grenzfläche stabilisiert werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Oxidschichten werden bei einer passiven Oxidationsreaktion erzeugt, die nach dem „Schicht für Schicht“ Prozess abläuft.

1.2.8.4 Modell für die Oxidation von Silizium

Um ein vollständiges Modell für die Oxidation aufstellen zu können, muss der Transport von O-Atomen zur Grenzflächenregion und deren Einbau in das Si-Gitter berücksichtigt werden. Es wird dabei angenommen, dass der eindiffundierende Sauerstoff in einer 10-20 Å dicken Schicht oberhalb der Grenzfläche eingebaut wird [96,109]. Ein genaues mikroskopisches Modell, das die Dynamik der Oxidationsreaktion beschreibt ist jedoch noch nicht verfügbar.

Ergebnisse dynamischer Simulationen können jedoch einen Einblick in die Eigenschaften der Si-SiO₂ Grenzfläche geben ([85] Kapitel 6). Es resultieren dabei drei grundlegende Eigenschaften: (a) Umlagerungen im Netzwerk vermittelt über Konfigurationen niedriger Energie mit einem dreifach koordinierten O-Atom; (b) Bewegung der Si-Atome aufwärts in die Oxidschicht und abwärts in die Si-Schicht direkt unterhalb der Grenzfläche; (c) eine dichte, ungeordnete Si-Schicht befindet sich benachbart zur Grenzfläche. Die beobachtete Netzwerkbewegung ermöglicht einen Mechanismus bei dem deutliche Veränderungen der Netzwerkstruktur an der Grenzfläche stattfinden können auch in Abwesenheit von zum Einbau bestimmtem Sauerstoff. Des Weiteren kann durch die Netzwerkbewegung eine Rekonstruktion der Grenzfläche stattfinden [111]. In **Abbildung 1.16** ist die Si-SiO₂ Grenzfläche mit ihren Unterbereichen schematisch dargestellt. Zwischen dem c-Si Substrat und der amorphen SiO₂ Schicht wird angenommen, dass sich zwei „Übergangsschichten“ mit unterschiedlichen strukturellen und stöchiometrischen Eigenschaften befinden. Die obere zur amorphen SiO₂ benachbarte Übergangsschicht wird als „Suboxid“ Schicht bezeichnet und enthält ca. 1,5 Monolagen (5-10 Å) mit substöchiometrischen SiO_x Spezies. Die untere zum c-Si Substrat benachbarte Übergangsschicht besteht aus ca. einer Monolage einer ungeordneten verspannungsreichen Si-Schicht, die die Verbindung zwischen dem c-Si Substrat und der Suboxid Schicht vereinfacht. Die ungeordnete Struktur dieser Schicht kommt durch die Netzwerkbewegung in der Suboxidschicht zustande.

Es gibt drei anzunehmende Schemata, die sich darin unterscheiden an welcher Stelle des Si-SiO₂ Schichtsystems der Sauerstoff in das Netzwerk eingebaut wird. In Schema A greifen die eindiffundierenden O-Atome die Si-Si Bindungen im oberen Teil des c-Si-Substrats an wie im Deal-Grove Modell vorgeschlagen [93]. Die Netzwerkbewegung in der Suboxid Übergangsschicht zielt hierbei darauf ab Spannungen zu re-

duzieren. Die Anwesenheit einer ungeordneten verspannungsreichen Si-Schicht ist bei der Betrachtung nach Schema A nicht relevant. Schema B stellt eine Variante von Schema A dar. Hierbei werden die O-Atome jedoch in die ungeordnete verspannungsreiche Si-Schicht anstelle des c-Si Substrats eingebaut. Schema B ist dabei energetisch bevorzugt, da die Spannungsenergie, die durch den Einbau des Sauerstoffs in ein ungeordnetes System entsteht geringer ist. In Oxidationschema C wird die Suboxid-Übergangsschicht als für O-Atome durchlässig betrachtet und hat die Funktion einer „Reaktions“-Schicht [96,109]. Wie in [96,109] vorgeschlagen findet der Einbau des Sauerstoffs in der Suboxid-Übergangsschicht statt. Es wird dabei angenommen, dass die Netzwerkbewegung über dreifach koordinierte O-Atome abläuft und somit das Vordringend der Oxidgrenze in das Substrat sicherstellt. Innerhalb der Reaktionsschicht führen Umlagerungen zu einer konstanten Zirkulation der Atome durch die Grenzfläche. Durch diesen Vorgang wird das kristalline Si Gitter in der zur Grenzfläche benachbarten Schicht aufgebrochen und O-Atome, die in Si-Si Bindungen der Reaktionsschicht eingebaut sind werden zu den aufgebrochenen Stellen an der Grenzfläche im Netzwerk transportiert, so dass eine neue Oxidschicht an der Grenzfläche entsteht. Neben dem Transport von O- findet auch ein Transport von Si Atomen in die zur Grenzfläche benachbarte (ungeordnete) Si-Schicht statt. Neue Si-Si Bindungen wandern in die Reaktionsschicht, so dass die Oxidationsreaktion weiterlaufen kann, wenn mehr Sauerstoff eindiffundiert. Die beschriebene Bewegung der Si-Atome führt zu einer Vermischung der Si-Atome in der Nähe der Grenzfläche und hat eine Reichweite in der Größenordnung der Dicke der Reaktionsschicht (ca. 10 Å) [112].

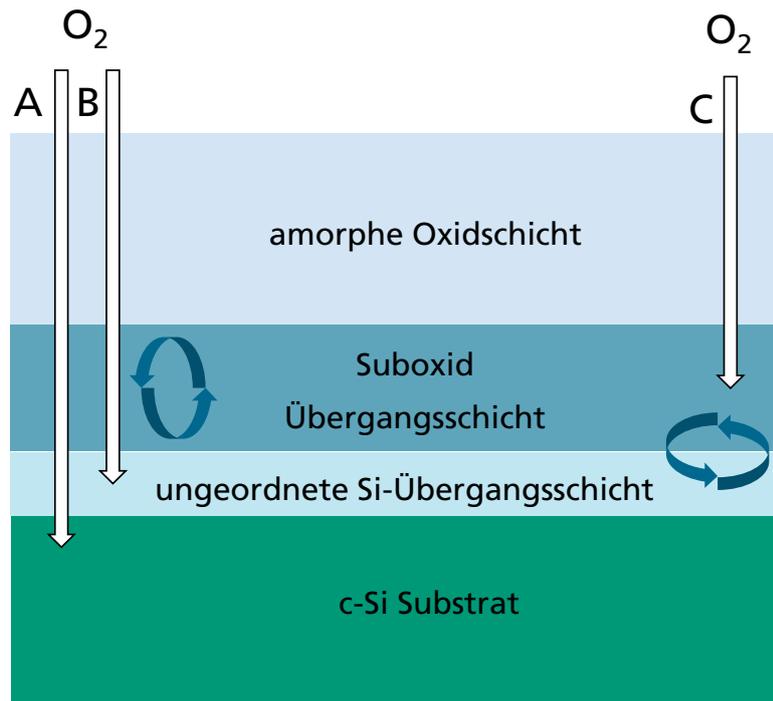


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Oxidationsmodelle. Modell A: Sauerstoff wird in das Si-Substrat eingebaut; Modell B: O wird in ungeordnete Si-Übergangsschicht eingebaut; Modell C: O wird in Suboxid Übergangsschicht eingebaut. Dargestellt nach [85].

1.2.8.5 Herstellung und Charakterisierung von SiO_x -Schichten

Werden nur 1-2 nm dicke SiO_2 Schichten wie man sie in der TOPCon Struktur(siehe 1.2.7) einsetzt, detailliert untersucht, so muss beachtet werden, dass die substöchiometrische SiO_x Übergangsschicht bereits fast ein Drittel bis zwei Drittel der Dicke der gesamten SiO_2 Schicht entspricht. Des Weiteren kann sich die strukturelle und stöchiometrische Zusammensetzung der Übergangsschicht in Abhängigkeit vom stattfindenden Oxidationsmechanismus und den zugehörigen Prozessparametern unterscheiden [113–121].

Bei der Oxidation von Silizium in einer nasschemischen Lösung werden in Abhängigkeit von der Temperatur, Konzentration und Oxidationskraft der oxidierenden Komponente SiO_2 Schichtdicken von ca. 1,0-1,5 nm mit unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung

zung erhalten. Die meisten (nass-)chemisch erzeugten SiO_2 Schichten weisen einen großen charakteristischen Anteil an Suboxiden auf. Dieser kann mittels XPS Analyse untersucht werden. Dabei wird insbesondere das Si 2p Signal ausgewertet. In Versuchen [113,114] wurden verschiedene nasschemisch erzeugte Oxide ($\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (1:1:4, 10 min, 37-65°C), $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1, 10 min, 85-90°C), HNO_3 (konz., 5 min, 115-125°C), $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ (1:1,4:4,10 min, 63-80°C) gefolgt von einer Oxidation in HNO_3 (konz., 5 min, 45-60°C)) bzgl. deren mittels XPS bestimmten Anteil der einzelnen Suboxid Spezies verglichen. Zudem wurde der Anteil der Si-H ($\text{O}_3\text{Si-H}$) Bindungen im SiO_2 Netzwerk mit IR-Absorptionsspektroskopie (Absorptionsbande bei 2260 cm^{-1}) bestimmt. Bei der Oxidation in einer HCl oder H_2SO_4 basierten Lösung erhält man einen hohen Anteil an Si^{1+} Spezies im Suboxid. Bei den HNO_3 basierten Lösungen ist der Anteil der Si^{2+} und Si^{3+} Spezies im Suboxid vergleichbar zu dem der Si^{1+} Spezies. Der Anteil an $\text{O}_3\text{Si-H}$ Bindungen ist bei den in HNO_3 basierte Lösungen erzeugten Oxiden höher, was in Übereinstimmung mit den Daten der XPS Analyse steht.

In [122] wird detailliert auf die Oxidation in einer azeotropen wässrigen HNO_3 Lösung (engl. Nitric Acid Oxidation of Si (NAOS)) oder die HNO_3 Gasphasen Oxidation und die Charakterisierung der resultierenden Oxide eingegangen. Dabei werden die Oxiddicke, die elektrischen Eigenschaften (IV-Daten von MOS Teststrukturen mit HNO_3 -Oxid) und der Anteil der substöchiometrischen Spezies für verschiedene Prozessparameter untersucht und verglichen. Es wird gezeigt, dass für den Oxidationsprozess in wässriger HNO_3 Lösung die erhaltenen Oxid-dicken abhängig sind von der Oxidationstemperatur und der Konzentration der verwendeten HNO_3 Lösung. Diese liegen für eine 68 wt% HNO_3 Lösung und eine Oxidationstemperatur von 120°C bei ca. 1,4 nm nach 10 min Expositionsdauer. Eine längere Expositionsdauer (über mehrere Stunden) lässt die Oxidschicht kaum dicker werden. Für eine 61 wt% HNO_3 Lösung und eine Oxidationstemperatur von

112°C resultiert eine Oxiddicke von ca. 1,4 nm nach 10 min Expositionsdauer. Bei der HNO₃ Gasphasen-oxidation bei 300-500°C können bei längeren Prozesszeiten SiO₂ Schichten mit Dicken von 2-12 nm erzeugt werden. Die XPS Analyse der in HNO₃ erzeugten Oxide zeigt, dass auf einer glatten Si-Oberfläche weniger substöchiometrischen Spezies in der (Grenzflächen) Oxidschicht vorliegen als auf einer raueren Oberfläche.

Neben der Standard XPS Messungen zur Analyse der Stöchiometrie ist es möglich XPS Messungen mit Anlegen einer Vorspannung (Bias) durchzuführen und damit die energetische Verteilung der Grenzflächenzustände in der Si Bandlücke zu bestimmen an MOS Teststrukturen die eine Si-SiO₂ Grenzfläche mit dünner nasschemisch erzeugten SiO₂ Schicht aufweisen. In [123,124] werden MOS Teststrukturen mit dünnen nasschemisch hergestellten SiO₂ Schichten (H₂SO₄+H₂O₂ (2:1, 10 min, 110°C), HNO₃ (konz., 10 min, 115°C), HCl+H₂O₂+H₂O (1:1:5, 10 min, 80°C) mittels der beschriebenen XPS Messmethode analysiert. Des Weiteren wurde die Oberflächenrauheit der Proben mittels AFM und der Anteil der einzelnen substöchiometrischen Spezies mittels Synchrotron UV-Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Der Vergleich der Proben zeigt, dass die energetische Verteilung der Grenzflächenzustände abhängig ist von der angewendeten Oxidationsmethode und der Oberflächenrauheit der Proben. Dabei weist die HCl Probe sowohl die niedrigste Grenzflächendichte wie auch Rauheit auf. Die höchsten Werte zeigt die HNO₃ Probe. Vergleicht man die Verteilung der Grenzflächendefektdichte auf (111) und (100) Oberflächen, so erhält man vergleichbare Werte, jedoch ist die energetische Aufteilung dieser auf der 100 Oberfläche breiter. Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkung der Si *dangling bonds* Zustände mit den Atomen der SiO₂ Schicht hin was über die Orientierung dieser zur Oberflächennormalen hin (und damit dem Abstand zueinander) zu erklären ist (**Abbildung 1.17**).

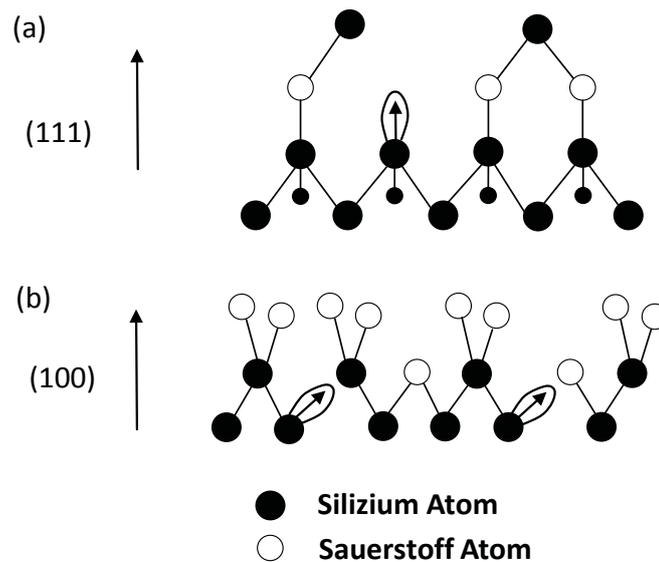


Abbildung 1.17: Modell der Si Grenzflächen, Ausrichtung der „dangling bonds“ Oberflächennormalen; (a) (111) Oberfläche, (b) (100) Oberfläche, dargestellt nach [123].

Der Vergleich des Intensitätsverhältnisses der einzelnen Suboxid Peaks zum Si^{+4} Peak bei unterschiedlicher Photoelektronen Anregungsenergie (130 und 170 eV) zeigt, dass für alle Oxide der Anteil an Si^{1+} und Si^{2+} in direkter Nähe zu der Grenzfläche größer ist. Der Anteil an Si^{3+} ist hingegen in direkter Nähe zu der Grenzfläche nicht höher, sondern verteilt sich über die Oxidschicht hinweg.

Des Weiteren können Röntgenreflektivitätsmessungen (XRR) bei flachem Einfallswinkel (streifender Einfall) zur Charakterisierung der dünnen Oxidschichten verwendet werden [120,125,126]. Durch den flachen Einfallswinkel ist eine Analyse der ersten 1-2 Nanometern der Probenoberfläche und somit von sehr dünnen SiO_2 Schichten möglich. Mit dieser Methode können die Dicke und Dichte der Oxidschicht, sowie die Ober- und Grenzflächenrauheit (Oberfläche der SiO_2 Schicht und Grenzfläche zwischen Si und SiO_2) bestimmt werden. In [126] werden unterschiedliche nasschemisch erzeugte SiO_2 Schichten ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 , $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HN}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ und ozonisiertes DI- H_2O) mittels XRR analysiert. Zunächst wird die Reflektivität einer Probe mit

SiO₂ Schicht bestimmt. Im Anschluss wird die SiO₂ Schicht in einer verdünnten HF-Lösung entfernt und die Reflektivität erneut bestimmt. Zur Auswertung wird das Verhältnis der erhaltenen Messkurven logarithmisch gegeneinander aufgetragen ($\log_{10} R_{\text{SiO}_2}/R_{\text{Si}}$). Die makroskopischen Parameter (Schichtdicke, Schichte, Oberflächen- und Grenzflächenrauheit) werden aus den gefitteten Kurven berechnet. Die gemessenen Schichtdicken haben Werte von 1,04-1,23 ± 0,05 nm. Die Schichtdichten liegen bei 2,07-2,23 ± 0,02 g/cm³. Die Dichte von thermischem Oxid liegt im Vergleich dazu bei 2,2-2,3 g/cm³ und ist somit höher als die der nasschemisch hergestellten Oxidschichten. Bei einer Oxidation in HNO₃, HCl+H₂O₂ oder HN₃+H₂O₂ werden SiO₂ Schichten mit einer geringen Dichte erhalten. Die Oxidation in H₂SO₄+H₂O₂ oder ozonisiertem DI-H₂O führt zu SiO₂ Schichten mit höherer Dichte. Aus den beschriebenen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass eine höhere Temperatur während dem Oxidationsprozess die Diffusion von Sauerstoff durch die SiO₂ Schicht zur Si-SiO₂ Grenzfläche beschleunigt, so dass eine SiO₂ Schicht mit höherer Dichte resultiert. Bei der nasschemischen Oxidation wird davon ausgegangen, dass in den stärker oxidierend wirkenden Lösungen (höheres Standardpotential von Ozon O₃ oder Peroxomonoschwefelsäure H₂SO₅, die bei der Reaktion von H₂SO₄ mit H₂O₂ entsteht) schneller mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, so dass ebenfalls eine SiO₂ Schicht mit höherer Dichte entstehen kann. Bisher ist jedoch noch keine systematische Rückführung der Dichte des SiO₂ Schicht auf den späteren Unterschied bezüglich der Passivierungsqualität der Tunneloxidschicht im TOPCon Ansatz verfügbar. Es wird jedoch erwartet, dass es möglicherweise eine Verknüpfung zwischen der Dichte der SiO₂ Schicht und dem Anteil an Suboxidspezies gibt.

Eine weitere Alternative zur nasschemischen Oxidation stellt die Gasphasen (Photo) Oxidation mittels einer UV Quelle dar (UV/O₃ Oxidation). Hierbei können wie in [120] beschrieben dünne, qualitativ hoch-

wertige SiO₂ Schichten bei der UV Photooxidation mit Excimer-Quellen unterschiedlicher Photonenwellenlängen ($\lambda = 126, 172$ und 222 nm) hergestellt werden. Die Oxidationsreaktion wird in einer Prozesskammer, die mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck durchströmt wird, durchgeführt. Die Dichte dieser Schichten wurde analog zu der der nasschemischen Oxide mittels XRR analysiert. Hierbei ergibt sich, dass die Dichte der UV/O₃ Oxide um 13-35% höher ist als die von thermischem Oxid. Neben der hohen Dichte verfügen UV/O₃ Oxide zudem über eine weniger stark ausgeprägte (dünnere) substöchiometrische Übergangsschicht an der Si-SiO₂ Grenzfläche im Vergleich zu thermischen Oxid. Dies kann sich positiv auf die isolierende Wirkung der SiO₂ Schicht auswirken. Bei der UV-Photooxidation muss beachtet werden, in welchem Medium (O₂ oder O₃ Atmosphäre, an der Raumluft) die Reaktion stattfindet und welche Strahlungsquelle verwendet wird um die Reaktion zu induzieren. Details dazu sind in Kapitel 1.2.9.4 zu finden. Neben der Stöchiometrie variiert der Anteil an Si-Hydriden in Abhängigkeit von der verwendeten Oxidationsmethode. Der Anteil der Si-H_z (Peak bei 2110 cm^{-1}) und O_xSi-H_y (Peak bei 2260 cm^{-1}) Bindungen in der SiO₂ Schicht kann mittels mit ATR-IR-Spektroskopie (ATR engl. attenuated total reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion) bestimmt werden. Der O_xSi-H_y Peak zeigt die Anwesenheit von unvollständigen Oxidverbindungen (H-terminierte Suboxide) und der Si-H_z Peak gibt den Anteil an nicht oxidierten Substratoberfläche wieder. Wie in der Literatur [126] beschrieben kann der Anteil an Si-Hydriden mit der Schichtdichte korreliert werden. Oxide, die eine niedrige Dichte aufweisen, haben einen großen Anteil an Si-Hydriden, was auf das Vorkommen von Suboxid-Spezies und nicht oxidierten Bereichen der Substratoberfläche hindeutet. Die Oxide höherer Dichte weisen hingegen nur einen geringen Anteil an Si-Hydriden auf.

Wie in der Literatur [127] beschrieben, kann durch Messung der Oberflächenphotospannung (engl. Surface photo voltage (SPV)) die Grenzflächendefektdichte D_{it} von Si Oberflächen nach Konditionierung (H-terminierte Oberfläche oder Oberfläche mit dünnen Oxidschichten) bestimmt werden. Die Grenzflächendefektdichte D_{it} nasschemischer Oxide kann in der Größenordnung zwischen 5×10^{11} und $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ liegen [127]. Die niedrigsten D_{it} Werte ($5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) konnten bei der Oxidation in DI- H_2O bei 80°C nach 120 min erzielt werden. Die Oxidation in einer Mischung aus DI- H_2O und HCl (Verhältnis 1:100 oder 1:1000) führte zu einer D_{it} von ca. $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ und die in einer azeotropen Mischung aus HNO_3 (NAOS) zu einer D_{it} von $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Die D_{it} von thermischem Oxid liegt bei $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, wenn sie mittels SPV bestimmt wurden. Dies stimmt gut mit den mittels Kapazitäts-Spannungs- (CV)-Messung bestimmten Werten von 5×10^9 bis $2,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (nach dem Tempern in H_2 Atmosphäre) überein [128]. Trockenchemisch mittels UV/ O_3 Oxidation erzeugte Oxide können eine vergleichbare Defektdicke wie auch thermische Oxide aufweisen [121].

1.2.9 *Herstellung von ultra-dünnen Siliziumoxidschichten mit Tunneloxidfunktion*

Eine definierte Oberflächenterminierung wird immer wichtiger, wie am Beispiel der aktuell verfolgten Zellkonzepte in denen (Tunneloxid) passivierte Kontakte verwendet werden, deutlich wird. Neben dem am Fraunhofer ISE entwickelten TOPCon Konzept [72,129,130] werden auch beim Zellhersteller Silevo [131] und an den Forschungszentren NREL [132], ISFH [60] und ANU [133] ähnliche Zellstrukturen mit Tunneloxid passivierten Kontakten entwickelt. Hierbei unterscheiden sich die verfolgten Ansätze zum einen bezüglich der Beschaffenheit der Si Schicht, zum anderen werden andere Oxidationsverfahren zur Herstellung der Tunneloxidschicht verwendet, woraus wiederum ge-

ringfügig unterschiedliche Oxidschichtdicken resultieren. In **Tabelle 1-1** ist eine Übersicht der Ansätze zur Realisierung von passivierten Kontakten, die verwendeten Si-Schichten, die Methoden zur Herstellung der Tunneloxidschichten und die resultierenden Oxiddicken gegeben.

Tabelle 1-1: Übersicht der Ansätze zur Realisierung von passivierten Kontakten: verwendete Si Schichten, Methoden zur Herstellung von Tunneloxidschichten und die resultierende Oxiddicke.

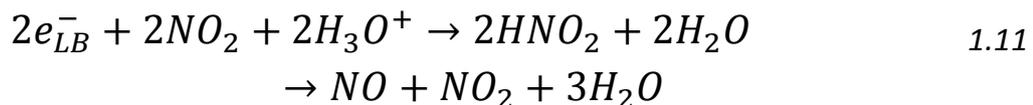
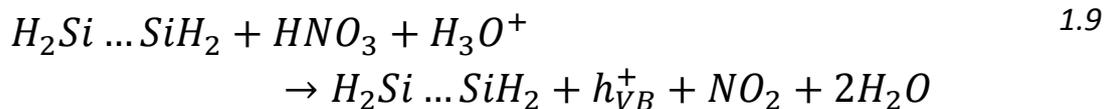
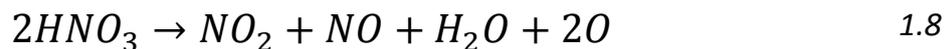
Zell-hersteller	Technologie	Si Schicht	d_{Oxid}	Oxid
ISE	TOPCon	semi-kristallin	11-13 Å	HNO ₃ , UV/O ₃
Silevo	Triex®	amorph	15 Å	Therm. Ox.
ISFH		poly-kristallin	24-36 Å od. 14 Å	Therm. Ox, HNO ₃ , HCl+H ₂ O ₂
ANU		amorph	16 Å	Therm. Ox.
NREL		poly-kristallin	20 Å od. 15 Å	Therm. Ox, H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂

Im Folgenden werden die Reaktionsmechanismen der nass- und trockenchemischen Oxidationsmethoden, die zur Herstellung von Tunneloxidschichten verwendet werden können, eingegangen. Auf die thermische Oxidation wird an dieser Stelle nicht eingegangen, sondern auf einschlägige Literaturquellen verwiesen [128,134].

1.2.9.1 Nasschemische Oxidation in HNO₃

Die Oxidation in HNO₃ erfolgt über die Insertion von in der Lösung entstehenden O-Atomen oder Oxid-Ionen in rückwärtige Si-Si-Bindungen des Si-Substrats (backbonds). Je nach Literaturquelle wird vorgeschlagen, dass der Mechanismus der Oxidationsreaktion entweder mit

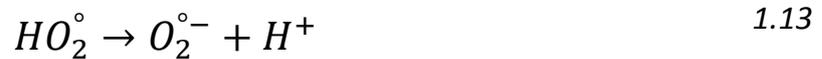
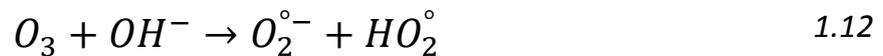
atomarem Sauerstoff (siehe Gleichung 1.8) [122] oder mit einer Stickstoff-Sauerstoffverbindung als Oxidationsmittel abläuft [135]. Bei der Reaktion mit einer Stickstoff-Sauerstoffverbindung als Oxidationsmittel (in diesem Fall HNO_3) mit Si wird HNO_3 zu $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ reduziert. Gleichzeitig erfolgt die Übertragung eines freien Ladungsträgers ($1 e^-_{\text{LB}}/1 h^+_{\text{VB}}$). In Folge- und Parallelreaktionen entstehen im mehrstufigen Reaktionsablauf die Produkte NO und N_2O . Der erste Schritt der Oxidationsreaktion nach Patzig ist in Gleichung 1.9 dargestellt. Die im Valenzband erzeugte Defektstelle ermöglicht einen Oxidationseinschub in die Si-Si-Backbond-Bindung (Gleichung 1.10). Entsprechend dem „divalenten elektrochemischen Mechanismus“ steht das in das Si-Leitungsband injizierte Elektron für weitere Reduktionen an der Si/Elektrolyt-Grenzfläche zur Verfügung (siehe Gleichung 1.11)



1.2.9.2 Nasschemische Oxidation in ozonisiertem DI- H_2O

Die Oxidation in ozonisiertem DI- H_2O (DIO_3) kann über unterschiedliche hochreaktive Spezies ablaufen. Es gibt zum einen den direkten Reaktionsverlauf der Ozonolyse oder den indirekten Reaktionsverlauf über unterschiedliche O-Radikalspezies [136–139]. Die Initiation des indirekten Verlaufs erfolgt über die Reaktion von Hydroxyl-Ionen (der wässrigen Lösung) mit O_3 . Dies führt zu der Ausbildung eines Superoxid-Anions und eines Hydroperoxyl-Radikals (Gleichung 1.12). Das

Hydroperoxyl-Radikal steht im Säure-Base Gleichgewicht mit dem Superoxid-Anion (Gleichung 1.13).



In der nachfolgenden Kettenreaktion reagiert das entstandene Superoxid-Anion mit dem in H₂O gelösten O₃ und es bildet sich ein Ozonid-Anion (siehe Gleichung 1.14). Dieses wiederum zerfällt über eine Gleichgewichtsreaktion zum hochreaktiven Hydroxy-Radikal (siehe Gleichung 1.15 und 1.16).



Das Hydroxy-Radikal reagiert mit O₃ wie in Gleichung 1.17 dargestellt zu HO₄[°]. Zerfällt dieses zu O₂ und einem Hydroperoxyl-Radikal (Gleichung 1.18), so kann die Kettenreaktion wieder von vorne ablaufen.

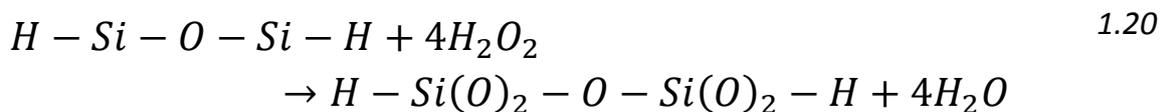


Das Ende der Kettenreaktion ist über verschiedene Wege möglich, hierbei reagiert die Radikalspezies zu einer stabilen Verbindung ab.

Eine genaue Aussage über welche der Radikalspezies der für die Oxidation notwendige Sauerstoff übertragen wird, lässt sich nicht eindeutig treffen. Des Weiteren gibt es auch den Ansatz, dass die Oxidation über O⁻ Anionen erfolgt [115,140].

1.2.9.3 Nasschemische Oxidation in saurer oder alkalischer Lösung unter Zugabe von H_2O_2

Das H_2O_2 in der Lösung reagiert bevorzugt mit den rückwärtigen Si-Si Bindungen des Si-Substrats (backbonds), die Oberflächen Si-H Bindungen werden zu Beginn nicht angegriffen. Die Oxidation erfolgt über Insertion von Sauerstoffatomen in die Si-Si-Bindungen.

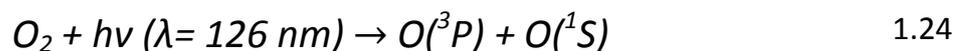
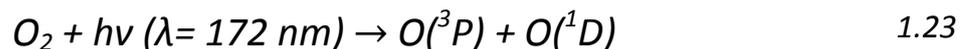
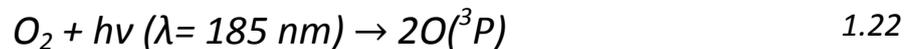
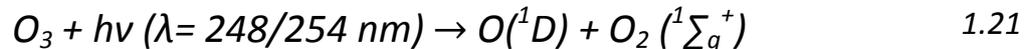


Als Beispiele können die Oxidation in einer Mischung aus $HCl + H_2O_2$ (analog zum SC 2 Reinigungsansatz) oder in einer Mischung aus $NH_3 + H_2O_2$ (analog zum SC1) aufgeführt werden. Da in der Mischung aus $NH_3 + H_2O_2$ neben der Oxidation simultan eine Ätzreaktion der entstandenen Siliziumoxidschicht stattfindet, ist dieser Ansatz nur bedingt geeignet um homogene dünne SiO_2 Schichten herzustellen.

1.2.9.4 Photooxidation mittels eines UV Excimer Strahlers

Die mittels UV-Licht induzierte Photooxidation kann durch Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge hervorgerufen werden. Typischerweise werden Strahlungsquellen (Hg-Dampflampen oder Excimer Strahler), die Licht der Wellenlängen $\lambda = 220-310$ nm oder $\lambda = 126$ und 172 nm emittieren, verwendet. Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 220-310$ nm (O_3 hat einen hohen Absorptionskoeffizienten in diesem Bereich) induziert die Dissoziation von O_3 und stellt damit eine direkte Quelle für atomaren Sauerstoff für die Oxidation dar. Dies ermöglicht eine schnelle Oxidationsrate auch bei Raumtemperatur [116,141]. Für diese Anwendung wird meist eine KrF_2 Excimer-Laserquelle ($\lambda = 248$ nm) oder eine Hg-Dampflampe des UV-C Bereichs ($\lambda = 254$ nm und 185 nm) verwendet. Der Mechanismus der Reaktion ist in Gleichung

chung 1.21 gegeben. Die Wellenlänge $\lambda = 254$ nm entspricht dabei der Hauptemissionslinie der Hg-Dampflampe. Durch Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm wird zudem die Dissoziation von O_2 induziert (siehe Gleichung 1.22). Hierbei entsteht atomarer Sauerstoff, der die Si Oberfläche oxidieren kann oder mit einem O_2 Molekül zu O_3 reagiert und wiederum durch die Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm dissoziiert werden kann. Die Photooxidation mit O_2 ist weniger effektiv [117,142], da die Photodissoziationsrate langsamer ist und Strahlung kürzerer Wellenlänge ($\lambda = 126, 172$ oder 185 nm) für die Reaktion notwendig ist (siehe Gleichungen 1.22, 1.23, 1.24). Die Strahlung der kürzeren Wellenlänge hat eine geringere Eindringtiefe/Reichweite in Luft und ist unter Verdacht, Defekte an der Si-SiO₂ Grenzfläche zu verursachen [116]. Im Gegensatz dazu verursacht UV-Strahlung, die zur Dissoziation von O_3 verwendet wird, keine Schädigung des Si-Substrates.



Aus der Literatur [119,143–146] ist bekannt, dass insbesondere die Oxidation mit UV/ O_3 zu SiO₂ Schichten führt, die eine vergleichbare oder bessere Qualität aufweisen als jene, die durch thermische Oxidation erzeugt wurden. Des Weiteren ist aus Untersuchungen bekannt, dass die Si-SiO₂ Grenzfläche von mittels UV/ O_3 erzeugten SiO₂ Schichten weniger Spannung aufweist und die Dicke/Ausdehnung der bei der Oxidation resultierenden Übergangsschicht reduziert ist [119,147]. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass eine SiO₂ Schicht minderer Qualität durch UV Bestrahlung aufgewertet werden

kann, wenn die Oxidschicht nicht zuvor einem Hochtemperaturschritt ausgesetzt wurde [148]. Ferner wird in [149] basierend auf XPS Untersuchungen dargestellt, dass der Anteil an Suboxiden in der resultierenden SiO₂ Schicht niedriger ist, wenn die Oxidation mit reaktiven, oxidierend wirkenden Spezies wie sie in UV Photooxidationsreaktionen zur Verfügung stehen, erfolgt. Es wird erwartet, dass die bessern qualitativen Eigenschaften einerseits aus der Relaxation der Spannungen in der Übergangsschicht an der Grenzfläche erfolgen. Andererseits trägt die diffusionsaktive Spezies der O-Radikale erfolgreicher zu einer Sättigung von bspw. Si Dangling bonds bei und führt damit zu einer geringeren Defektdichte als bei der Oxidation mit anderen oxidierend wirkenden Spezies.

1.2.10 *Nasschemische Reinigungsverfahren bei der Herstellung kristalliner Siliziumsolarzellen*

Seit 1950 wurde bei der Herstellung von Halbleiterelektronik die Relevanz von reinen Substratoberflächen für die Leistung, Zuverlässigkeit und Produktausbeute von Bauelementen erkannt [150]. Am Anfang der 1970 Jahre erfolgten die ersten systematischen Untersuchungen zur Thematik Oberflächenreinigung, die durch eine Verbesserung der Methoden zur Oberflächenanalyse ermöglicht wurden [151]. Bis Ende 1980 konnten viele neue Erkenntnisse gewonnen werden und die Prozesse auf spezifische Anforderungen bestimmter Applikationen angepasst werden [150]. Zwischen 1989 und 1992 kam es zu einem Boom der Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten, so dass seit 1993 bis heute die Reinigungstechnologie hinsichtlich der Bedürfnisse immer kleiner und sensitiver werdender Bauteile immer weiter optimiert werden konnte [150,152].

Aus der Forschung der letzten Jahre ist bekannt, dass Verunreinigungen unterschiedlicher Art (molekulare, ionische oder atomare Spezies) auf Wafer- oder Bauelementoberflächen einen negativen Einfluss auf

Leistung, Zuverlässigkeit und Produktausbeute haben. Besonders problematisch sind Kontaminationen auf der Substratoberfläche (Waferoberfläche), wenn Hochtemperatur-prozesse ohne Getter-Wirkung (wie z.B. thermische Oxidation) durchgeführt werden. Verbleiben Kontaminationen vor kritischen Prozessen auf der Substratoberfläche, so können diese je nach Spezies die Oberfläche maskieren oder ins Innere des Halbleitermaterials diffundieren und dort als Rekombinationszentren agieren. Trotz des Aufkommens vieler neuer Reinigungsverfahren ist die nasschemische Oberflächenreinigung basierend auf H_2O_2 -haltigen Lösungen in vielen Fällen die Methode der Wahl geblieben. Die in den Laboratorien der Radio Corporation of America (RCA) von Kern [153] entwickelte RCA-Reinigung ist dabei die bekannteste und am häufigsten verwendete Methode seit über 40 Jahren.

Die RCA-Reinigung beinhaltet zwei Prozessschritte, die als Standard Clean 1 (SC-1) und Standard Clean 2 (SC-2) bezeichnet werden. Die SC-1 Lösung besteht aus einer Mischung aus Ammoniumhydroxid (NH_4OH), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Wasser (H_2O), wobei das ursprünglich verwendete Volumenverhältnis der Einzelkomponenten $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ bei 1:1:5 liegt. Die SC-2 Lösung setzt sich zusammen aus Salzsäure (HCl), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Wasser (H_2O) im ursprünglichen Volumenverhältnis von 1:1:6. Die Prozesstemperatur beider Lösungen liegt bei maximal 75-85°C, da bei Temperaturen größer 80°C die Zersetzung von H_2O_2 zu schnell erfolgt und Ammoniak (NH_3) aus der NH_4OH -haltigen SC-1 Lösung verdampft. Die Prozesszeit der Einzelprozesse beträgt 5-10 Minuten. Nach jedem Prozess werden die Proben in deionisiertem (DI) Wasser gespült um die stattfindende Reaktion abubrechen und Verschleppungen der Chemikalien in das nächste Prozessbecken zu unterbinden.

Die Zusammensetzung der SC-1 Lösung ist drauf abgestimmt organische Rückstände und Partikel zu entfernen. Gleichzeitig werden aber auch Metalle der Gruppen Ib und IIb (Cu, Au, Ag, Zn, Cd), die keine schwerlöslichen Hydroxide bilden und Metalle anderer Gruppen (Ni, Co, Cr), die gut lösliche Aminkomplexe ausbilden, entfernt. Die Wirkungsweise basiert darauf, dass H_2O_2 die Si-Oberfläche oxidiert und die entstehende SiO_x -Schicht in der alkalischen Lösung (pH= ca. 11) gelöst wird. Der kombinierte kontinuierliche Oxidations-Ätz-Mechanismus trägt dazu bei, dass Partikel durch Unterätzen leichter entfernt werden können. Des Weiteren können Metall-Ionen, die möglicherweise unterhalb der Oberfläche in die SiO_x -Schicht eingeschlossen sind, analog dazu durch Unterätzen in Lösung gebracht werden. Bedingt durch die alkalischen Reaktionsbedingungen kommt es zudem zu einer Änderung des Oberflächenpotentials der Si-Oberfläche, die verursacht wird durch negativ geladene Si-O^- -Gruppen. Dies führt zu einer ebenfalls negativen Aufladung der Oberfläche von Partikeln, die sich auf der Si-Oberfläche befinden. Bedingt durch die elektrostatische Abstoßung (Coulomb-Effekt) gehen die sich auf der Oberfläche befindenden Partikel in Lösung und verbleiben dort [150,154]. Der SC-1 Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 1.18** dargestellt.

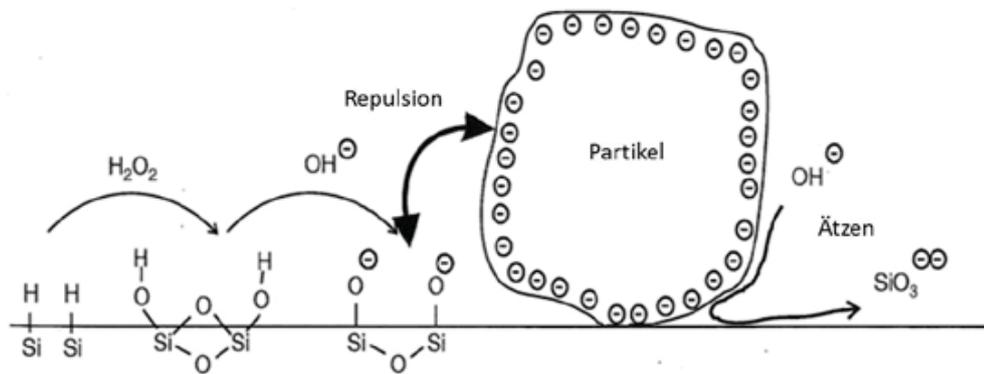


Abbildung 1.18: Schematische Darstellung des SC-1 Reinigungsmechanismus, dargestellt nach [155]

Die in der SC-1 Lösung ablaufenden Reaktionsmechanismen sind vom Konzentrationsverhältnis der Einzelkomponenten abhängig. Dies kann elektrochemisch über die ablaufenden Halbzellenreaktionen oder auf molekularer Ebene beschrieben werden. Um Silizium, ohne die Oberfläche anzurauen, ätzen zu können muss dieses, wie auch Metalle oder Halbmetalle, zunächst oxidiert werden. Es kann daher gefolgert werden, dass eine gewisse Menge einer oxidierenden Komponente, in diesem Fall H_2O_2 , für die Reaktion notwendig ist und dass die Ätzrate von der Konzentration der oxidierenden Komponente abhängig ist. Die Ätzreaktion ist zudem abhängig von den Bindungsenergien der gebrochenen und im Anschluss durch Oxidation entstehenden Bindungen. Die Si-Si-Bindung hat eine Bindungsenergie von 327 kJ/mol, während die der Si-O Bindung 810 kJ/mol beträgt. Entsteht eine neue Si-H Bindung, so hat diese eine Energie von 299 kJ/mol, die Energie einer O-H Bindung beträgt 428 kJ/mol. Betrachtet man die Gesamtenergiebilanz so ergibt sich, dass Si-Oxid schneller aus der Si-Matrix geätzt wird, solange die Ätzrate durch die Oxidationsreaktion bestimmt wird und neugebildete Si-H Bindungen reoxidiert werden können (Abbildung 1.19). Liegt nicht ausreichend H_2O_2 in der Lösung vor setzt das anisotrope Ätzen von Si ein, das gleichzeitig auch zum Anrauen der Si-Oberfläche führt. Bei H_2O_2 -Konzentrationen $>3\text{mmol/L}$

dominiert die Oxidationsreaktion und der isotrope Ätzmechanismus findet statt [156].

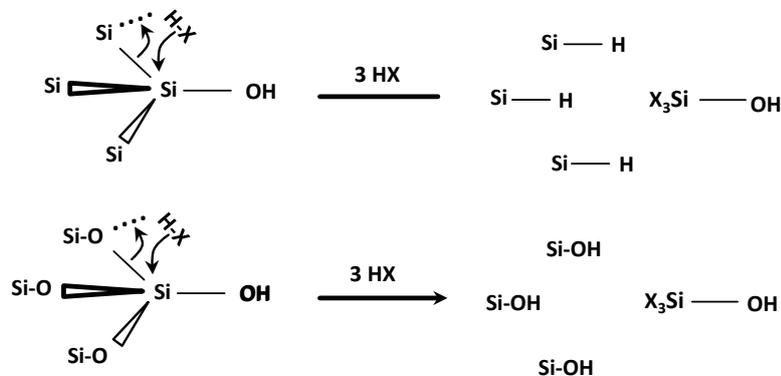


Abbildung 1.19: Ätzmechanismus von Si-OH Einheit aus der Si (oben) oder aus der SiO₂-Matrix (unten), X=OH/F, dargestellt nach [155].

Die Zusammensetzung der SC-2 Lösung ist so gewählt, dass alkalische Rückstände der SC-1 Lösung und alle verbleibenden, im Alkalischen schwerlöslichen Metallkontaminationen entfernt werden können. Metallionen können in Si-O-M Bindungen gebunden innerhalb und an der SiO_x-Oberfläche vorliegen oder sie treten als Ablagerungen unlöslicher Salze auf der Si-Oberfläche auf. Chemisch gebundene Metallionen können in einer Gleichgewichtsreaktion mit den Protonen aus der Lösung unter Ausbildung von Silanolgruppen (Si-OH) ausgetauscht und somit gelöst werden (Abbildung 1.20). Damit das Gleichgewicht der Reaktion auf der rechten Seite liegt und die Metalle von der Oberfläche in Lösung gehen, muss der pH-Wert der Lösung niedrig sein. Liegen Metalle nicht ionisch sondern in der Oxidationsstufe 0 vor, so müssen diese oxidiert werden bevor man sie in Lösung bringen kann. Für diese Reaktion ist das H₂O₂ in der SC-2 Lösung notwendig.

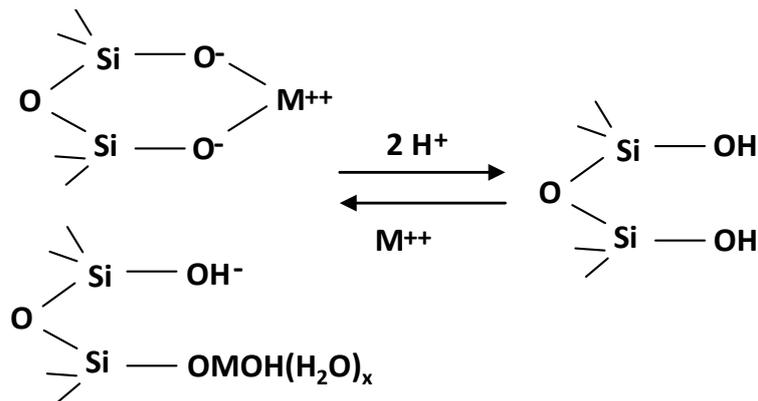


Abbildung 1.20: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Metallionen Adsorption und Desorption an der Si-Oberfläche, dargestellt nach [155]

Si und SiO_x werden in der SC-2 Lösung nicht geätzt, so dass von dieser keine Grenzflächen aktivierende Wirkung ausgeht, die das Entfernen von Partikeln unterstützt. Es kann sogar vermehrt zu Partikelablagerungen an der Oberfläche kommen, da die elektrostatische Doppelschicht an der Grenzfläche bei niedrigen pH-Werten (insbesondere bei $\text{pH} < 2$) nur wenige Nanometer dick ist und somit kaum der Partikelablagerung entgegenwirken kann [157].

Da die Zersetzung von H_2O_2 in der SC-2 Lösung bei hohen Temperaturen relativ schnell abläuft und zusätzlich durch Halogenidionen wie Cl^- katalysiert wird, gibt es Untersuchungen, ob für die Abreinigung von „Standard-Metallen“ in geringen Konzentrationen (ppb-Größenordnung) eine Zugabe von H_2O_2 erforderlich ist [158]. Die Ausgangs-SC-2 Lösungen wurden so gewählt, dass die Abreinigung von Metallkontaminationen in der ppm-Größenordnung möglich ist und sogar Au, welches das höchste positive Standardredoxpotential besitzt noch oxidiert werden kann [153]. Betrachtet man die Ablagerung von Metallen auf der Si-Oberfläche, so ist das Reduktionspotential nicht der einzige Parameter der damit verbunden ist. In der SC-2 Lösung liegen Metallionen komplexiert durch Liganden wie H_2O , Cl^- oder OH^- vor. Es bilden sich Komplexionenverbindungen wie z.B. $[\text{MO}_w(\text{OH}_2)_x(\text{OH})_y]^{+/-}$ mit $w, x, y, z = 0-6$ aus. Die Anzahl und Art der Komplex-Ligan-

den (O_2 , H_2O , Cl^- , OH^-) ist abhängig vom Metallion und der Oxidationsstufe. Die Oxidationsstufe ist wiederum gekoppelt mit dem Reduktionspotential des Metalls und der Lösung (und wird durch die H_2O_2 Konzentration bestimmt wird). Wird einer der Liganden durch SiOH ersetzt (siehe Abbildung 1.20, Mechanismus in entgegengesetzte Richtung), so werden die Metallionen-Komplexe an der Si-Oberfläche absorbiert. Befinden sich zudem größere Mengen an Metallen in Lösung, so liegen diese teilweise in unlöslichen Komplex-Spezies vor. Eine Zugabe von H_2O_2 ist dann erforderlich um diese zu oxidieren und wieder in Lösung zu bringen. Weitere Details sind [155] zu entnehmen.

Im Laufe der Zeit wurden viele Änderungen an der ursprünglichen RCA-Reinigung durchgeführt um diese aus wissenschaftlichem, ökonomischem und ökologischem Standpunkt zu verbessern und zu vereinfachen. Als Beispiele sind die Verwendung von Prozesslösungen mit geringerem Chemikalienanteil bei gleichbleibender oder optimierter Reinigungswirkung [159], die Reduktion der Prozesszeit und Temperatur um den Chemikalienverbrauch durch Zersetzung und Verdampfen abzusenken oder die Verwendung von Megaschall-Systemen, die das Entfernen von Kontaminationen mechanisch unterstützen und somit auch bei mildereren Prozessbedingungen die gleiche Reinigungswirkung ermöglichen [160]. Des Weiteren wurden auch alternative Reinigungslösungen betrachtet, die in Kombination mit oder als Ersatz für die RCA-Reinigung verwendet werden können [161–164]. Hierbei wurden die spezifischen Ausgangsbedingungen der zu reinigenden Proben stärker berücksichtigt. Neben dem Aspekt der Reinigung rückte auch der Aspekt der Oberflächenkonditionierung mehr in den Fokus, um die Proben optimal auf den nachfolgenden Prozess vorzubereiten. Wird nach dem letzten oxidierenden Reinigungsschritt die dünne SiO_x -Schicht in einem Dip in verdünnter (1 wt%) Flusssäurelösung (HF) abgenommen, so kann eine hydro-

phobe H-terminierte/passivierte Oberfläche dargestellt werden. Zusätzlich können Kontaminationen, die in der Oxidschicht eingeschlossen sind, zusammen mit der SiO_x -Schicht entfernt werden. Die saubere H-terminierte Oberfläche kann im Anschluss gezielt mit einer dielektrischen Schicht (SiO_2 , SiN_x , etc.) passiviert werden.

Bei den neuen Reinigungsansätzen wurde in vielen Fällen in deionisiertem (DI) Wasser gelöstes Ozon ($\text{DI-H}_2\text{O/O}_3$) anstelle von H_2O_2 als Oxidationsmittel verwendet. O_3 ($E_0 = 2,07 \text{ V}$) hat im Vergleich zu H_2O_2 ($E_0 = 1,78 \text{ V}$) ein höheres Redoxpotential und ist damit ein starkes Oxidationsmittel, das selbst bei Raumtemperatur (RT) sehr effizient organische Kontaminationen oxidieren und entfernen kann [165–167]. Des Weiteren sind die in $\text{DI-H}_2\text{O/O}_3$ erzeugten SiO_2 -Schichten von hoher Qualität [115,165] und können somit zur Konditionierung der Oberfläche verwendet werden, wenn eine hydrophile Oxid-terminierte Oberfläche erwünscht oder erforderlich ist.

Als Beispiele für den Ersatz von H_2O_2 durch O_3 bzw. den Einsatz von O_3 -Lösungen sind insbesondere die Reinigungssequenzen Ohmi Clean [161], IMEC Clean [162,163] und Diluted-Dynamic-Clean (DDC) Clean [164] aufzuzählen. Bei allen drei Ansätzen wird eine Kombination aus stark oxidierenden (O_3 -basierten) Lösungen im Wechsel mit verdünnten HF-Lösungen, die das entstehende SiO_2 ätzen, verwendet. Die sich wiederholende Oxidations- und Ätz-Reaktion ist dabei die Basis für das erfolgreiche Entfernen von Kontaminationen.

Die Ohmi Clean Sequenz wurde von einer Forschungsgruppe der Tohoku Universität in Japan unter Leitung von Professor T. Ohmi entwickelt. Für die Reinigung der Si-Substrate werden verdünnte wässrige Lösungen aus HF, H_2O_2 , Tensid und mit O_3 versetztes $\text{DI-H}_2\text{O}$ verwendet. Die Prozesse werden bei RT durchgeführt, wobei zur Unterstützung der Reinigungswirkung ein Megaschall-System verwendet wird.

Die IMEC Clean Sequenz wurde von Forschern am Interuniversity Microelectronics Centre (IMEC) in Leuven, Belgien entwickelt und besteht aus 4 Prozessschritten. Im ersten Prozessschritt wird entweder eine Mischung aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und darin gelöstem O_3 (auch als Schwefelsäure-Ozon-Mischung (SOM) bezeichnet) oder mit O_3 versetztes DI- H_2O verwendet. Zuvor wurde anstelle der SOM eine Schwefelsäure-Peroxid-Mischung (SPM) verwendet. Bei der SOM Lösung handelt es sich dabei um eine konzentrierte Lösung, deren Substitution durch eine verdünnte Lösung erwünscht ist. Mit der DI- $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_3$ -Lösung kann dies realisiert werden.

Die DDC Sequenz wurde von Forschern bei Gressi-Leti in Frankreich entwickelt. Wie auch bei den zuvor vorgestellten Reinigungssequenzen werden auch hier nur verdünnte Lösungen bei RT verwendet. Die Reinigung findet in zwei Overflow Prozessbecken statt. Im ersten Prozessbecken wird DI- H_2O im Wechsel mit O_3 und HCl versetzt, so dass die Si-Substrate im gleichen Prozessbecken gereinigt und gespült werden können. Im zweiten Prozessbecken befindet sich eine verdünnte Lösung aus HF und HCl, die zum Entfernen der im vorangegangenen Prozessschritt entstandenen Oxidschicht dient. Durch mehrfaches Oxidieren der Si-Oberfläche und anschließendem Entfernen der entstandenen SiO_2 -Schicht wird die Reinigungswirkung verstärkt.

1.2.10.1 Trockenchemische Reinigung

Die UV/ O_3 Photooxidation zum Entfernen von organischen Kontaminationen und zur Oxidation der Si-Oberfläche ist ein bereits gut etablierter Prozess seit Mitte 1970. Insbesondere Vig et al. zeigte in einer Serie von Experimenten, dass diverse organische Kontaminationen unter optimal gewählten Prozessbedingungen in weniger als einer Minute Prozesszeit durch Oxidation und anschließendes Verdampfen von der Si-Oberfläche entfernt werden können [168–170]. Als UV-

Quellen werden Niederdruck Quecksilberdampfstrahler oder Excimer Strahler verwendet, die im Wellenlängenbereich von $\lambda=150-600$ nm Photonen emittieren. Die Energie der UV Quelle liegt in einem vergleichbaren Bereich wie die Stärke der chemischen Bindungen der organischen Moleküle, so dass diese durch Absorption der Strahlung dissoziiert werden können.

Des Weiteren ist es wichtig, dass die Wellenlängen 185 und 254 nm im Spektrum des Strahlers vorhanden sind (**Abbildung 1.21**). Die Strahlung der Wellenlänge 185 nm und niedriger wird von O_2 -Molekülen absorbiert, so dass atomarer Sauerstoff entsteht [171]. Dieser wiederum reagiert mit molekularem O_2 und es entsteht O_3 . Strahlung der Wellenlänge 254.7 nm wird nicht von O_2 aber von O_3 absorbiert, so dass wieder O_2 und atomarer Sauerstoff entstehen. Durch kontinuierliches Erzeugen und Zerstören von O_3 entsteht als Zwischenprodukt atomarer Sauerstoff, der wie auch O_3 ein sehr starkes Oxidationsmittel ist. Die Strahlung beider Wellenlängen wird zudem auch von organischen Molekülen absorbiert. Diese werden dadurch aktiviert und reagieren mit den stark oxidierenden O-Spezies zu einfacheren, leicht flüchtigen Verbindungen wie bspw. CO_2 , H_2O und N_2 .

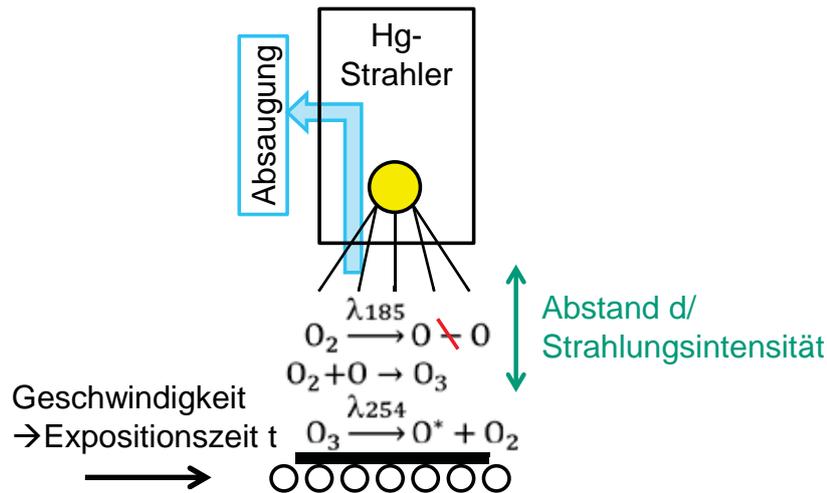


Abbildung 1.21: Schematische Darstellung des Reinigungsprozesses mit UV/O₃ mittels einer Hg-Dampf-Strahlungsquelle

Die beste Reinigungswirkung kann bei Verwendung eines Strahlers mit beiden Wellenlängen, einem geringen Abstand vom Strahler zum Probensubstrat (ca. 5 mm) und wenn zusätzlich O₃ Gas in den Reaktionsraum eingeleitet wird erzielt werden [169]. Wird der Prozess zudem nicht nur bei RT, sondern bei einer Prozesstemperatur >60°C durchgeführt, so können Kohlenwasserstoffverbindungen noch schneller vollständig entfernt werden.

Die UV Behandlung von Si-Substraten in Cl₂-Atmosphäre (UV/Cl₂) dient zum Entfernen von Metallkontaminationen von der Probenoberfläche. Metallkontaminationen werden durch Cl-Radikale komplexiert und in flüchtige Metallchloride (MCl_x) überführt. Zeitgleich werden analog dazu Si Atome des Probensubstrats von Cl-Radikalen komplexiert und in flüchtige SiCl_x-Verbindungen umgewandelt. Durch das Ablösen von Si-Atomen aus der Substratmatrix („Lift-off Effekt“) wird zudem das Entfernen der Metallkontaminationen beschleunigt. Das Entfernen von (einigen) Metallkontaminationen in der Gasphase ist nicht einfach zu realisieren, da hohe Temperaturen erforderlich sind um die entstehenden Metall-Oxid oder Metall-Chlorid Verbindungen rückstandsfrei zu verdampfen. Zudem ist die zeitgleich ablaufende

fende Reaktion mit Si schneller bei hohen Temperaturen, so dass auf kontrollierte Prozessbedingungen geachtet werden muss, da es sonst bedingt durch den Si-Abtrag zum Anrauen der Oberfläche kommt. Grundsätzlich ist das Entfernen von Metallkontaminationen mit dieser Methode möglich, jedoch hat sie sich auf Grund der komplexen Prozessbedingungen nicht durchgesetzt. Weitere Details sind [150,172,173] zu entnehmen.

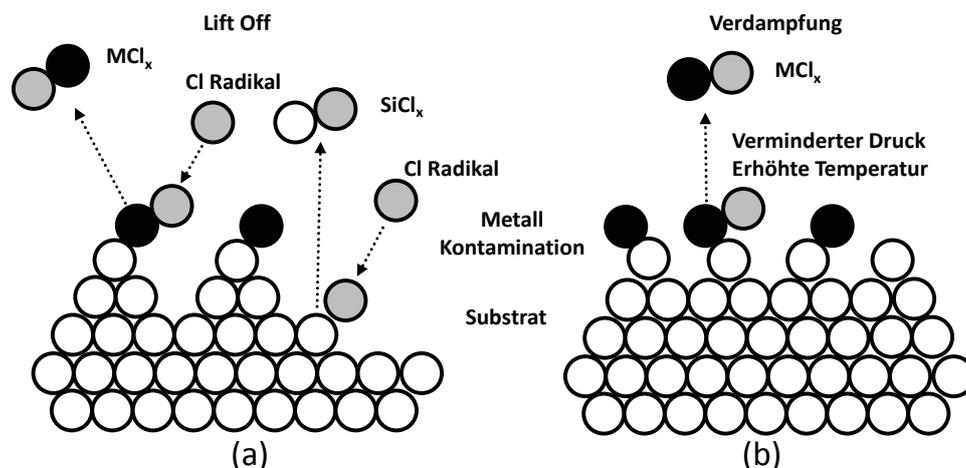


Abbildung 1.22: Mechanismus des UV/ Cl_2 Reinigungsprozesses zum Entfernen von Metallkontaminationen; (a) Ausbildung von Metallchlorid Verbindungen und deren Entfernung durch den „Lift-off Effekt“, (b) Verdampfen der Metallchloride bei reduziertem Druck und erhöhter Temperatur, dargestellt nach [150].

Da sich der Photovoltaikmarkt in den letzten Jahren sehr schnell entwickelt hat und an neuen Hocheffizienzkonzepten gearbeitet wird, die auf Defekte und Kontaminationen sensitive Passivierschichten verwenden, wurden die aus der Mikroelektronik bekannten nasschemischen Reinigungsverfahren zunächst übernommen und angepasst. Diese meist mehrstufigen Reinigungsverfahren, die im Labormaßstab bei der Herstellung von Hocheffizienz-Solarzellen verwendet werden, sind jedoch für die Anwendung in der Industrieproduktion zu teuer, da sie mit einem erheblichen Chemikalien- und Wasserverbrauch verbunden und zudem sehr zeitaufwändig sind.

Am Fraunhofer ISE und anderen Forschungseinrichtungen wird dabei die Sequenz SC-1-HF-SC-2-HF, die sich von der RCA Reinigung ableitet als Standard verwendet. In den zusätzlichen HF-Prozessschritten werden die nasschemisch erzeugte SiO_x -Schicht und die darin eingeschlossene Kontaminationen entfernt. Es werden jedoch auch auf Ozon basierte Reinigungslösungen von einigen Forschungsgruppen am Fraunhofer ISE Freiburg, ISC Konstanz und IMEC Leuven untersucht [174–176]. Der am Fraunhofer ISE und am ISC Konstanz untersuchte Ansatz basiert in beiden Fällen auf eine Prozesslösung aus in DI-Wasser gelösten O_3 und verdünnter HF. Am Fraunhofer ISE wird der Lösung zudem als dritte Komponente HCl zugegeben um die Reinigungswirkung bezüglich metallischen oder ionischen Verunreinigungen zu verbessern [161,175,177]. Wird keine HCl zugegeben, so kann die O_3 +HF Lösung Metallkontaminationen nur begrenzt in Lösung halten und es kommt zu einer Absorption dieser an der an der Probenoberfläche [174]. In der industriellen Fertigung wird meist eine verkürzte RCA Reinigung (SC-1 + HF/HCl-Dip) oder teilweise nur ein HF- oder HF/HCl-Dip durchgeführt in Abhängigkeit vom verfolgten Zellkonzept und den damit verbundenen Anforderungen, bedingt durch die verwendete Materialqualität, die Prozessabfolge und die daraus resultierende Kontaminationen die entfernt werden müssen. Bevorzugt sind entsprechend Prozesse, die einfach kontrollierbar sind, da beispielweise keine Nachdosierung erforderlich ist, ein hoher Durchsatz in kurzer Zeit erzielt werden kann, so dass eine industrielle Umsetzung möglich ist und die sowohl ökologisch wie auch ökonomisch von Vorteil sind. Eine vielversprechende Option hierfür können insbesondere ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsverfahren darstellen.

2 Zielsetzung und Strategie

2.1 Ausgangssituation

Mit einem stetig zunehmenden Anteil oberflächensensitiver, hocheffizienter Solarzellkonzepte [5] ändern sich gleichzeitig die Anforderungen an die Reinheit und Beschaffenheit (Terminierung und Funktion) der Siliziumoberfläche als späterer Grenzfläche zwischen Si-Basissubstrat und dem Passivierungsschichtsystem. Insbesondere vor Hochtemperaturschritten ohne Getter-Wirkung, bei denen Metalle ins Substrat diffundieren können, ist eine kontaminationsfreie Oberfläche die Grundvoraussetzung für eine hohe Oberflächengüte und daraus resultierend einen hohen Wirkungsgrad der Solarzelle. Zu Beginn dieser Arbeit 2012 lagen noch kaum spezifische Informationen zu Grenzwerten bezüglich Metallkontaminationen für (hocheffiziente) Solarzellen vor. Zur Reinigung der Proben wurde zu diesem Zeitpunkt aus der Halbleiterindustrie entlehnte Verfahren wie die SC-1/SC-2 (RCA) Reinigung, die Oxidation in HNO_3 oder H_2SO_4 gefolgt von einem HF-Dip oder ein HF-Dip alleine verwendet. Alle Verfahren bis auf den HF-Dip sind hierbei sehr kostenintensiv und somit nur bedingt geeignet für die industrielle Fertigung.

Der Einfluss von Metallkontaminationen auf die elektrische Qualität der Passivierungsschichten von PERC Solarzellen wurde anhand von Teststrukturen von Breitenstein *et al.* [178], Buchholz *et al.* [174], Oltersdorf [179] und Moldovan *et al.* [175] 2012/2013 untersucht und beschrieben. In den genannten Veröffentlichungen wurden die bisherigen Verfahren verglichen und erste neue auf ozonisiertes Wasser basierende Reinigungsansätze untersucht (angelehnt an Reinigungsansätze aus der Halbleiterfertigung). Des Weiteren lagen bereits von Angermann *et al.* Untersuchungen zur Konditionierung (Glättung) der Oberfläche vor mit dem Fokus eine möglichst defektarmen Oberflä-

che vor der Passivierung mit wasserstoffreichen amorphen Siliziumschichten (a-Si:H) für Siliziumheterojunction-Solarzellen herzustellen.

Als zweites Thema kam die Herstellung und Charakterisierung von dünnen (1-2 nm) Tunneloxidschichten für Solarzellenkonzepte, die auf einer selektiven Kontaktstruktur basieren (wie etwa die TOPCon Struktur, die am Fraunhofer ISE von Feldmann *et al.* [11] entwickelt wurde) hinzu. Die im ersten Ansatz verwendete Tunneloxidschicht wurde angelehnt an die Forschung zu Poly-Si Kontakten durch Oxidation in HNO_3 hergestellt und zeigte bei einer Aktivierungstemperatur von 800°C noch eine gute Stabilität unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit (planar oder texturiert). Bei einer Aktivierungstemperatur von 900°C , die sich positiv auf die Eigenschaften der darüber liegenden, dotierten SiC Schichtstruktur auswirkt, war diese jedoch nur noch bedingt stabil für Proben mit planarer Oberfläche, so dass die resultierenden iV_{OC} Werte niedriger waren. Für Teststrukturen mit texturierter Oberfläche lag sogar keine passivierende Wirkung mehr vor.

Für solcherart Solarzellen ist ebenfalls eine kontaminationsfreie, H-terminierte und defektfreie Oberfläche vor dem Aufwachsen der Tunneloxidschicht erforderlich. Zudem sollte die Tunneloxidschicht homogen und defektfrei sein um während dem Hochtemperatur Tempern stabil bleiben zu können. Um dies zu gewährleisten ist es erforderlich auch alternative, aus der Literatur bekannte Oxidationsverfahren (Kapitel 1.2.8.5) auf ihre Eignung zur Herstellung der Tunneloxidschicht für die TOPCon Struktur zu evaluieren. Besonders wichtig ist hierbei einerseits zu verstehen welche Eigenschaften die Oxidschicht haben muss um gute Passivierungseigenschaften aufzuweisen, andererseits ein einfaches, gut reproduzierbares Verfahren zu finden, das sowohl ökologisch wie auch ökonomisch von Vorteil sein kann.

2.2 Zielsetzung und Strategie

Im Rahmen dieser Arbeit soll als erste Thematik ein neues ozonbasiertes Reinigungsverfahren als Alternative zur bisher verwendeten SC-1/SC-2 Reinigung entwickelt werden, welches für die (industrielle) Herstellung von hocheffizienten Solarzellen geeignet ist. Dieses muss sich daher gegenüber den Referenzprozessen sowohl als weniger komplex als damit kostengünstiger erweisen und dennoch eine vergleichbare Reinigungswirkung aufweisen. Wichtig für Hocheffizienz-zellen ist insbesondere eine kontaminationsfreie und defektarme Oberfläche, so dass eine hohe elektrische Oberflächengüte gewährleistet werden kann. Synergetische Nebeneffekte dieser Reinigungsprozesse, wie etwa das gezielte Rückätzen des Emitters [180,181] oder eine Abrundung von texturierten Oberflächen [182,183] sollen ebenfalls bezüglich deren Auswirkungen auf Hocheffizienz-zellkonzepte untersucht werden.

Zur Bewertung von Reinigungsprozessen müssen zunächst Methoden zur Quantifizierung der Reinigungswirkung entwickelt werden wie beispielweise die Metall-Spurenanalytik mittels DSE-AAS in Kombination mit Bestimmung der effektiven Ladungsträger-lebensdauer nach Reinigung und Passivierung bzw. nach Hochtemperaturschritten an symmetrischen Teststrukturen um Einfluss von auf Oberfläche verbleibenden Kontaminationen auf die Passivierungsqualität zu prüfen. Mit dieser Methode soll die Reinigungswirkung insbesondere ozonbasierter Lösungen in Abhängigkeit der verwendeten Prozessparameter analysiert werden.

Das erlangte Verständnis bezüglich der Reinigungs- und Konditionierungsprozesse und der resultierenden Oberflächen-eigenschaften soll anschließend als Werkzeug dienen, diese spezifischer an die Bedürfnisse des verfolgten Zellkonzepts anpassen zu können.

Als zweite Thematik soll auf die Herstellung und Charakterisierung von Tunneloxidschichten für selektive Kontaktstrukturen, wie etwa die am Fraunhofer ISE entwickelte TOPCon Struktur [11], eingegangen werden. Hierfür sollen zum einen zwei ebenfalls ozonbasierte Verfahren zur Herstellung der Tunneloxidschicht als Alternative zur Oxidation in HNO_3 auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden. Dies soll zunächst an symmetrischen Teststrukturen durchgeführt werden und wenn sich diese als geeignet erweisen, auf Zellebene evaluiert werden. Zum anderen sollen die Eigenschaften der hergestellten Oxidschichten detailliert charakterisiert werden um zu verstehen welche Eigenschaften für eine gute Passivierungsqualität und Stabilität während Hochtemperaturprozessen ($T > 800^\circ\text{C}$) erforderlich ist. Zur detaillierten Analyse sollen verschiedene hochauflösende Methoden zur Analyse der Eigenschaften der Oxidschichten auf ihre Eignung (Genauigkeit, Handhabbarkeit) geprüft werden.

3 Material und Methoden

3.1 Verwendetes Equipment

3.1.1 *Multifunktionales Prozessbecken mit Ozongenerator*

Durch Integration eines Ozongenerators *LIQOZONE HeliO3* des Herstellers *MKS Instruments* an ein Überlaufprozessbecken mit Umwälzung (Rezirkulation) in eine automatisierte Tauchätzanlage des Herstellers *Singulus Stangl* konnten im Rahmen dieser Arbeit neue ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsverfahren realisiert und untersucht werden. Im Ozongenerator wird kontinuierlich gasförmiges Ozon gebildet und über eine Kontaktoreinheit im Ozongenerator in Lösung (DI-H₂O oder DI-H₂O + Säuren HF und HCl) übertragen. Der Ozongenerator ist in einen Regelkreis (Loop) mit einem Gesamtflüssigkeitsvolumen von 75 l mit dem Prozessbecken verknüpft und zirkuliert mit einer Geschwindigkeit von 40 l/min. Durch kontinuierliche Messungen der Ozonkonzentration im Ein- und Ausgang des Generators und im Prozessbecken wird automatisch Rückmeldung an den Generator gegeben, so dass die Ozonkonzentration nachgeregelt und Konzentrationswerte bis 60 mg/l konstant beibehalten werden können. In **Abbildung 3.1** ist der Aufbau des beschriebenen Systems schematisch dargestellt. Oberhalb der Abbildung befinden sich Bilder des Ozongenerators und des mit ozonisiertem Wasser gefüllten Prozessbeckens. Das ozonisierte Wasser hat eine violett-blaue Farbe.

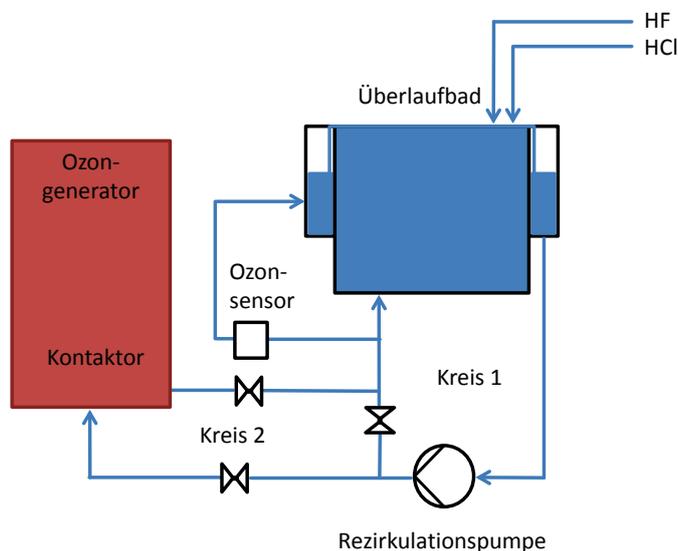


Abbildung 3.1: Bilder des Ozongenerators und des mit ozonisiertem Wasser gefüllten Prozessbeckens und schematischer Aufbau des Prozessbeckens und des Ozongenerators im rezirkulierbaren System.

3.1.2 UV-Strahler Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein UV-Strahler System des Herstellers *Heraeus Noblelight* zur Herstellung von 1-2 nm dünnen Oxidschichten, wie sie beispielweise in der TOPCon Struktur (1.2.7) Anwendung finden, verwendet. Die mittels UV induzierte Photooxidation kann durch Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge hervorgerufen werden. Typischerweise werden Strahlungsquellen, die Licht der

Wellenlängen $\lambda = 220\text{-}310\text{ nm}$ oder $\lambda = 126$ und 172 nm emittieren, verwendet. In den Experimenten wurde ein Excimer Strahler ($\lambda = 172\text{ nm}$) verwendet. Details zu den ablaufenden Reaktionen sind Kapitel 1.2.9.4 zu entnehmen. Für den Excimer Strahler wurde ein höhenverstellbarer Aufbau mit beweglichem Probenstisch in einem Abzug konstruiert, so dass die Expositionszeit und die Strahlungsin- tensität variiert werden konnte. In **Abbildung 3.2** ist der Aufbau des UV-Strahlers, die ablaufenden Reaktionen und die variierbaren Para- meter schematisch dargestellt.

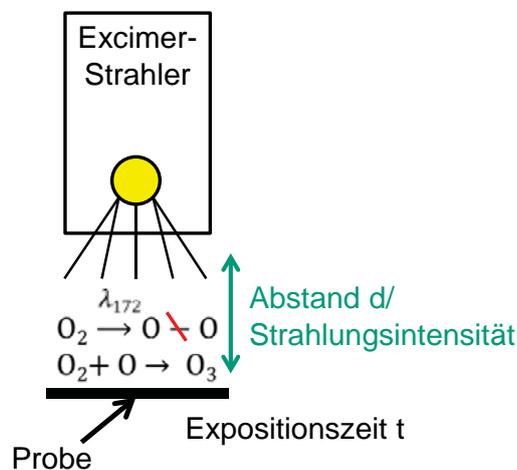


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Excimerstrahlers mit den ablaufenden chemischen Reaktionen und den variierbaren Parametern (Expositionszeit t und Abstand d).

3.2 Elektronische Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Quasistatische Photoleitfähigkeitsmessung (QSSPC)

Die quasistatische Photoleitfähigkeitsmessungen (engl.: *Quasi-Steady-State Photo-Conductance*, kurz QSSPC) [184] ist die Standardmethode die zur Bestimmung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten τ_{eff} von passivierten Si Proben und der Emittersättigungs- stromdichte J_{0e} von Proben mit diffundierten p-n-Übergang verwen-

det wird. Des Weiteren können auch die implizierten Solarzellenparameter iV_{OC} und iFF über diese Methode bestimmt werden.

Die effektive Ladungsträgerlebensdauer ergibt sich aus der Betrachtung aller stattfindenden Rekombinationsprozesse und ist in Volumenrekombination und Oberflächenrekombination unterteilt. Wird defektarmes Material mit einer hohen Volumenlebensdauer verwendet, so ist τ_{eff} nur durch die Oberflächenrekombination bestimmt und stellt ein Maß für die Qualität der Oberflächenpassivierung dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die quasi-statischen Photoleitfähigkeitsmessung eine WTC-120 Messapparatur des Herstellers Sinton Instruments verwendet. Das Messprinzip basiert auf einer kontaktlosen Messung der Photoleitfähigkeit der Probe, die eng verknüpft ist mit der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ bei Beleuchtung mittels einer Blitzlampe. In Abhängigkeit von der Zeitkonstanten der Beleuchtung durch die Blitzlampe t_{Blitz} kann entweder eine quasi statische Messung ($t_{Blitz} \gg \tau_{eff}$) oder eine transiente Messung ($t_{Blitz} \ll \tau_{eff}$) durchgeführt werden. Die Überschussleitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ und die Lichtintensität $I(t)$ werden zeitgleich über den Zeitverlauf mit einer Radiofrequenz-Brückenschaltung und einer Referenz-Photozelle aufgenommen. Die Generationsrate der Ladungsträger in der Probe entspricht der Funktion der gemessenen Beleuchtungsintensität und dem Anteil an Absorption, der sich im Absorptionskoeffizienten f_{abs} widerspiegelt. In diesem werden Verluste durch Transmission und Reflexion der Probe berücksichtigt. Für die Generationsrate ergibt sich:

$$G(t) = \frac{I(t)f_{abs}N_{ph,1\ sun}}{W} \quad 3.1$$

$N_{ph, 1sun}$ entspricht dabei dem Photonenfluss bei einer Strahlung von 100 mW/cm^2 (1 Sonne) und W der Probendicke. Die effektive Ladungsträgerlebensdauer kann durch Lösen der Kontinuitätsgleichung,

die eine gleichmäßige Generation von Elektronen und Löcher beschreibt, bestimmt werden.

$$\frac{d\Delta n_{av}}{dt} = G(t) - R(t) = G(t) - \frac{\Delta n_{av}(t)}{\tau_{eff}(\Delta n_{av})} \quad 3.2$$

Diese beschreibt die Änderung der Überschussladungsträgerdichte $\frac{d\Delta n_{av}}{dt}$, die abhängig ist von der Generationsrate $G(t)$ und der Rekombinationsrate $R(t)$ der Elektronen-Loch-Paare. Die Rekombinationsrate ist gegeben durch $R(t) = \frac{\Delta n_{av}(t)}{\tau_{eff}}$, so dass durch umstellen der obigen Gleichung die effektive Ladungsträger-lebensdauer wie folgt bestimmt werden kann:

$$\tau_{eff}(\Delta n_{av}) = \frac{\Delta n_{av}(t)}{G_{av} - \frac{dn_{av}}{dt}} \quad 3.3$$

Die Mittelwerte $\Delta n_{av}(t)$ und $G_{av}(t)$ können durch Integration über die gesamte Probendicke W bestimmt werden.

Die Umkehrung der Ladungsträgererzeugung entspricht der Rekombination. Durch verschiedene Rekombinationsmechanismen (strahlende, Auger und Shockley-Read-Hall Rekombination) kann die Volumenladungsträgerlebensdauer heruntergesetzt werden. Wird zudem die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} und damit die Ladungsträgerlebensdauer an der Oberfläche τ_{surf} berücksichtigt so ergibt sich die effektive Ladungsträgerlebensdauer zu:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{b,SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{surf}} \quad 3.4$$

$\tau_{b,SHR}$ entspricht dabei der Shockley-Read-Hall Rekombination im Bulk/Substrat, τ_{rad} der strahlenden Rekombination, τ_{Auger} der Auger Rekombination.

Im Fall von symmetrisch passivierten Proben, einer gleichmäßigen räumlichen Verteilung der Ladungsträger und für niedrige Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} Werte kann die effektive Ladungsträgerlebensdauer über folgenden Gleichung beschrieben werden. Hierbei wird der Term $\frac{1}{\tau_{surf}}$ durch den Term $2 \frac{S_{eff}}{W}$ substituiert. Für eine detaillierte Herleitung wird auf die Literaturquelle von Rein [185] verwiesen.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{b,SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + 2 \frac{S_{eff}}{W} \quad 3.5$$

Die Rekombination im Bulk von einem (diffundierten) dotierten Bereich (z.B. einem Emitter) und an dessen Oberfläche kann auf einfachem Wege über die (Emitter-) Sättigungsstromdichte J_0 beschrieben werden. Wird die Ladungsträgerlebensdauer als Funktion von J_0 angegeben, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{b,SRH}} + \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + 2 \frac{J_0(N_{base} + \Delta n_{av})}{qn_i^2 W} \quad 3.6$$

Hierbei entspricht N_{base} der Dotierdichte der Basis. Die Sättigungsstromdichte J_0 kann über die von Kane und Swanson [186] entwickelte Auswertungsmethode erhalten werden, wobei hierfür eine Messung unter Hochinjektionsbedingungen ($\Delta n_{av}(t) \gg N_{base}$) erforderlich ist, bei der die Lebensdauer durch die Auger Rekombination im Bulk dominiert wird. Wird die Messung unter diesen Bedingungen durchgeführt, so ist J_0 direkt mit der Steigung der Kurve der inversen Auger-korrigierten Ladungsträgerlebensdauer verbunden. Für eine detaillierte

Herleitung der J_0 Analyse Methoden wird auf die Arbeit von Kimmerle [187] verwiesen. Obgleich die Extraktion von J_0 für unterschiedliche Regionen der Solarzelle sehr nützlich ist, sollte für die Berechnung des V_{OC} beachtet werden, dass eine Abhängigkeit von den Injektionsbedingungen besteht [188]. Ein konstantes J_0 ist nur gültig wenn Niederinjektionsbedingungen herrschen, daher kann dieses Konzept nicht auf Oberflächenpassivierungsschemata übertragen werden, die zu einer Verarmung an der Oberfläche (durch bspw. feste Ladungen) führen. Des Weiteren können keine Informationen bzgl. der Rekombination bei MPP Bedingungen erhalten werden, daher ist ein neuer Ansatz zur Beschreibung des Rekombinationsverhaltens im gewünschten Funktionsbereich der Solarzelle erforderlich.

In [184] wurde gezeigt, dass eine implizierte $J_{SC}-V_{OC}$ Kurve aus der quasi-statischen Lebensdaueremessung bestimmt werden kann. In der Solarzelle ist die Spannung abhängig vom pn-Produkt am Übergang (welches äquivalent ist zur QFL Aufspaltung). Verwendet man die zuvor beschriebenen Annahmen, so ist die Überschussladungsträgerdichte homogen über die Probe und für den implizierten V_{OC} Wert ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$iV_{OC} \cong \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\Delta n_{av} (\Delta n_{av} + N_{base})}{n_i^2} \right) \quad 3.7$$

Die resultierende Beleuchtung gegen iV_{OC} kann in eine J_{SC} verschobene implizierte $J-V$ Kurve umgewandelt werden, indem ein linearer Zusammenhang zwischen Beleuchtung und Stromdichte angenommen wird:

$$J = J_{SC}(1 - suns) \quad 3.8$$

Aus der implizierten $J-V$ Charakteristik werde die implizierten Solarzellen Parameter iV_{OC} und iFF erhalten, die die maximale Quasi-Fermi-

Niveau-Aufspaltung bei 1 Sonne und das Rekombinationsverhalten bei implizierten *MPP* Bedingungen beschreiben. Somit können Informationen bzgl. der dominanten Rekombinationsmechanismen bei unterschiedlichen Injektionsbedingungen erhalten werden. Dies ist wichtig, da mit dieser Methode nicht metallisierte Solarzellenvorstufen mit ladungsträgerselektiven Kontakten erfolgreich über die Parameter iV_{OC} und iFF charakterisiert werden können.

3.2.2 Schichtwiderstandsmessung

3.2.2.1 Induktive Schichtwiderstandsmessung

Bei der induktiven Schichtwiderstandsmessung wird die Schichtleitfähigkeit der Probe durch induktive Kopplung gemessen wie zuerst von Miller *et al.* beschrieben [189]. Eine detaillierte Beschreibung des zur Messung verwendeten Systems ist in Spitz *et al.* zu finden [190].

Der Messaufbau wird mit einer Probe mit bekanntem Schichtwiderstand kalibriert. Durch Messung der Leitfähigkeit vor der Emitterdiffusion wird der Basiswiderstand $R_{sh,b}$ bestimmt. Um den Schichtwiderstand des Emitters $R_{sh,e}$ zu bestimmen wird an jedem Messpunkt der zuvor ermittelte Basiswiderstand vom Gesamtwiderstand $R_{sh,ges}$ subtrahiert. Dabei wird angenommen, dass sich der Schichtwiderstand der Basis während der Diffusion nicht ändert. Ändert sich dieser bspw. aufgrund der Materialqualität, so muss der Wert in der Auswertung nachträglich korrigiert werden. In symmetrischen Emitterproben (J_{0e} – Proben) sind zwei Emitter- und eine Basisschicht enthalten, so dass sich der $R_{sh,e}$ nach folgender Gleichung bestimmen lässt:

$$R_{sh,e} = 2 \cdot \left(\frac{1}{R_{sh,ges}} - \frac{1}{R_{sh,b}} \right)^{-1} \quad 3.9$$

3.2.2.2 Vier Spitzen Messung

Mittels der Vier Spitzen Messung kann der spezifische Widerstand ρ eines Substrats oder einer dünnen leitfähigen Schicht bestimmt werden. Dabei wird über zwei der Spitzen ein Strom einer vorgegebenen Stärke an die Probe angelegt und über die weiteren zwei Spitzen der Spannungsabfall V gemessen. Bei bekanntem Abstand s zwischen den Spitzen und bekanntem Strom I kann nach der folgenden Gleichung die inverse Leitfähigkeit berechnet werden

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad 3.10$$

Die Messung wird einmal in positiver und einmal in negativer Stromrichtung durchgeführt um Messartefakte zu vermeiden. Wird eine Probe mit Emitter (pn-Übergang) gemessen, so kann der Strom nicht durch die Raumladungszone in die Basis fließen. Aus der Messung kann somit der spezifische Widerstand der Emitter-Schicht bestimmt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Methode ist in [191] zu finden.

3.2.3 *Messung der Oberflächenphotospannung (SPV Surface Photo Voltage)*

Durch die Messung der Oberflächenphotospannung können in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen Aussagen über eine Vielzahl von Parametern getroffen werden wie beispielweise die Ladungsträgerlebensdauer, die Bandverbiegung, die Diffusionslänge der Ladungsträger und die Grenzflächenzustandsdichte. Die Messung der Oberflächenphotospannung basiert auf der Änderung des Potentialverlaufs in der Raumladungszone der zu untersuchenden Halbleiterstruktur bei Generation von Überschussladungen im Halbleiter durch Anregung mit Licht geeigneter Energie und Intensität. Die Probe

ist während der Messung Teil einer Metall-Isolator-Halbleiterstruktur (MIS-Struktur), so dass die Änderung der Oberflächenphotospannung kapazitiv ausgekoppelt werden kann und eine aufwendige Probenpräparation entfällt. Das Prinzip der Messung und der Aufbau der Messapparatur sind in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

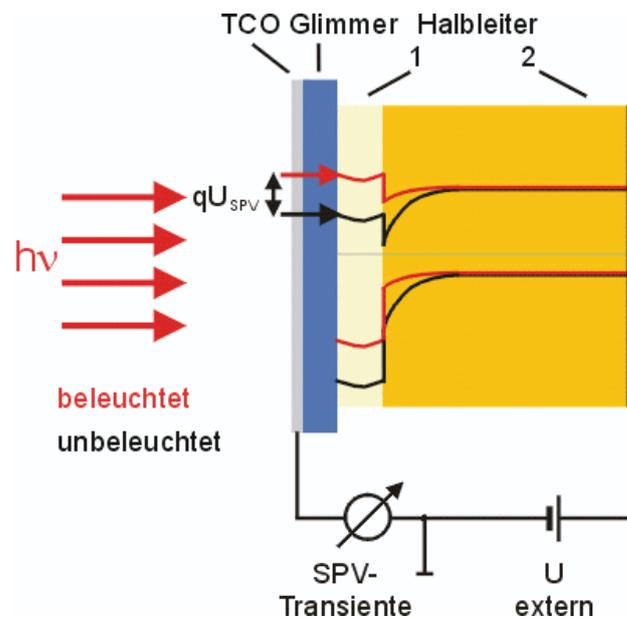


Abbildung 3.3: Prinzip der Oberflächenphotospannungs (SPV) Methode [192]. Der schematischen Abbildung ist die Bandenergie als Funktion des Ortes überlagert.

Um Aussagen über die energetische Verteilung der Grenzflächendichte D_{it} machen zu können werden die Messungen in Abhängigkeit von einer extern angelegten Spannung (spannungsabhängige Oberflächenspannung, engl. *voltage dependent SPV*) durchgeführt. Die zu messende Probe wird zwischen einem mit einer Messnadel versehenen Goldchuck und einer dünnen Glimmerfolie fixiert. Die Probe bildet zusammen mit dem transparenten leitfähigen Oxid (engl. *transparent conductive oxide TCO*) einen Kondensator. Durch die Glimmerfolie und das TCO wird die Probe mit einem starken Laserpuls bestrahlt, so dass Überschussladungsträger in der Probe erzeugt werden und eine Abflachung der Bandkurve verursacht wird. Die resultierende Neuverteilung der Ladungsträger wird kapazitiv als Ober-

flächenphotospannung U_{ph} bestimmt. Über ein senkrecht zur Probe liegendes externes elektrisches Feld kann das Oberflächenpotential Φ_s in Abhängigkeit von der Feldspannung U_F variiert werden. Die Isolator­kapazität C_i wird über eine externe Kapazitätsbrücke gemessen. Zur Bestimmung der Verteilung der Grenzflächenzustandsdichte $D_{it}(E)$ wird ein variierendes elektrisches Feld senkrecht zur Oberfläche angelegt, das zu einer kontinuierlichen Änderung des Oberflächenpotentials Φ_s als Funktion der Feldspannung U_F führt. Aufgrund von Abschirmungseffekten ist der Einfluss von U_F auf Φ_s abhängig von der Ladung Q_{it} , die in den Grenzflächenzuständen eingeschlossen ist. Aus der Definition für den beobachteten Spannungsabfall dU_i am Isolator, der geforderten Ladungsneutralität, der Ladung Q_{SC} an der Grenzfläche, der Grenzflächenzustandsdichte D_{it} und der Isolator­kapazität C_i , lässt sich nach [193] die folgende Abhängigkeit für die Grenzflächendefektdichte D_{it} als Funktion der Potentialänderung Φ_s herleiten:

$$D_{it}(\Phi_S) = \frac{1}{q} C_i \left(\frac{dU_F}{d\Phi_S} - 1 \right) + \frac{dQ_{SC}(\Phi_S)}{qd\Phi_S} \quad 3.11$$

Eine detaillierte Herleitung der Formel, sowie Möglichkeiten zur Bestimmung weiterer Zielgrößen können den folgenden Literaturquellen entnommen werden [193–197].

3.3 Optische Methoden

3.3.1 Spektrale Ellipsometrie

Spektrale Ellipsometrie (SE) ist eine optische Methode zur zerstörungsfreien und schnellen Bestimmung von Schichtdicken und optischen Eigenschaften. Bei der Messung wird monochromatisches Licht bekannter Polarisierung in einem bestimmten Winkel auf eine horizontal ausgerichtete Probe gelenkt und der reflektierte Strahl über einen

Detektor analysiert. Durch mehrfache Reflexion an dem zu analysierenden Schichtsystem ändert sich die Polarisation des Lichts in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Probe und den optischen Konstanten der jeweiligen Schicht. Die Intensität und der Polarisationszustand des reflektierten Lichts werden über das komplexe Verhältnis der Reflexionskoeffizienten bestimmt

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad 3.12$$

r_p und r_s entsprechen dabei den Fresnel-Koeffizienten der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisierten, elektromagnetischen Welle. Das Verhältnis wird über den Amplitudenfaktor Ψ und den Phasenfaktor Δ ausgedrückt. Die Schichtdicke und die optischen Konstanten werden bei der SE nicht direkt gemessen, sondern theoretisch aus den experimentellen Daten der beiden Faktoren berechnet. Es ist daher entscheidend die richtigen Modelle für die Berechnung aufzustellen, um durch Anpassung dieser an die Messdaten möglichst genaue Ergebnisse für die Modellparameter zu erhalten. Zur Analyse der Schichtdicken wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Gerät des Herstellers J.A. Woolam Co., Inc. verwendet. Die Messungen wurden im Spektralbereich von 250-1000 nm bei einem Einfallswinkel von 70° durchgeführt. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software WVASE32. Zur Bestimmung der SiO_x-Schichtdicke wurde die Modelle „SiO₂“ (stöchiometrisches amorphes SiO₂) auf Si, „native jaw“ (natives Oxid, SiO₂, das einen Anteil an substöchiometrischen SiO_x enthält) auf Si und ein Bruggeman *Effective Medium Approximation* (EMA) basiertes Modell für amorphes SiO₂ auf Si, das eine Vermischung von Si mit SiO₂ an der Grenzfläche berücksichtigt, verwendet. Details zur Methode und Datenauswertung über spezifische Modelle sind den folgenden Literaturquellen zu entnehmen [198,199].

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie *REM* wird ein Elektronenstrahl aus einer Kathode freigesetzt und mittels eines elektromagnetischen Linsensystems fokussiert um die zu untersuchende Substratoberfläche abrastern zu können. Um störende Stöße mit Molekülen aus der Atmosphäre zu vermeiden, findet die Messung im Vakuum statt. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche, so resultieren Wechselwirkungen mit den obersten Atomlagen, wodurch Sekundärelektronen mit Energien von einigen keV ausgelöst werden. Die ausgetretenen Sekundärelektronen werden über einen Detektor aufgenommen und analysiert. Bei dem Detektor zugeneigten Oberflächenstellen ist die Anzahl der herausgelösten Sekundärelektronen größer als bei dem Detektor abgewandten Oberflächenstellen, so dass diese demzufolge heller erscheinen (Flächenneigungskontrast). Die Darstellung der unterschiedlichen resultierenden Kontraste ermöglicht eine dreidimensionale Abbildung der Probenoberfläche. Zudem werden auch Primärelektronen direkt an der Probenoberfläche zurückgestreut. Werden diese detektiert so erhält man den Elektronenrückstreukontrast *BSE* (entspricht der engl. Abkürzung für *Back Scattered Electrons*). Das Ausmaß der Rückstreuung hängt von der Ordnungszahl der streuenden Probenmaterie ab. Je höher die Ordnungszahl, desto stärker ist die Rückstreuung und desto heller erscheinen die Bereiche in der Aufnahme. Die Rückstreuelektronen enthalten somit Informationen über die Verteilung der verschiedenen Elemente in der Probe. Die dritte Informationsquelle bildet die charakteristische Röntgenstrahlung. Lösen die Primärelektronen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome der Probe heraus, so wird der entstehende freie Platz durch ein Elektron der nächsthöheren Schale besetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben und ist charakteristisch für das Atom, so dass daraus Aussagen über die atomare Zusammensetzung der Probe gemacht werden können.

Die Methode wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX (entspricht der engl. Abkürzung für *Energy Dispersive X-Ray Analysis*). Weitere Details zu dieser Methode sind der Literaturquelle [200] zu entnehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *AURIGA 60* des Geräteherstellers *Zeiss* verwendet.

3.3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*) können hochaufgelöste Aufnahmen von Probenoberflächen im Nanometerbereich gemacht werden. Es wird dabei die Kraft zwischen der Sonde und der Probenoberfläche gemessen. Die resultierende Kraft ist abhängig von der Beschaffenheit und Geometrie der Probenoberfläche, dem Abstand zwischen Sonde und Probe und ob Kontaminationen auf der Oberfläche vorliegen. Bei der AFM können leitfähige und nicht leitfähige Oberflächen analysiert werden. Das Messgerät besteht aus einer Blattfeder (engl. *Cantilever*) an deren Ende sich eine scharfe, nanoskopische Spitze befindet. Um eine topographische Abbildung der Probenoberfläche zu erstellen wird die Spitze kontinuierlich oder intermittierend in Kontakt mit der Probe gebracht und diese in einem definierten Muster abgerastert. In Abhängigkeit von den zwischen Probenoberfläche und Spitze wirkenden atomaren Kräften erfolgt eine Auslenkung der Blattfelder, die mittels kapazitiver oder optischer Sensoren gemessen wird. Es können dabei anziehende Van-der-Waals oder abstoßende Kräfte (quantenmechanische Abstoßung bedingt durch das Pauli-Prinzip oder Coulomb Abstoßung) wirken. Das Lenard-Jones Potential gibt eine gute Näherung der sich überlagernden Kräfte in Abhängigkeit des Abstandes r zwischen Spitze und Probenoberfläche wieder, wobei A und B den jeweiligen potentialabhängigen Konstanten entspricht.

$$W(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad 3.13$$

AFM Messungen können in unterschiedlichen Modi durchgeführt werden, die sich darin unterscheiden ob die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche während der Messung ist. Beim Kontakt-Modus wird die Spitze über die Probe gezogen und resultiert in einer topographischen Abbildung der Oberflächen. Im Modus ohne Kontakt werden die Van-der-Waals Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche bestimmt. Dabei wird die Spitze sehr nah an der Probenoberfläche gehalten und die Probe (durch Bewegung des Probentisches) so angehoben bzw. abgesenkt, dass die Kraft stets konstant bleibt. Beim *Tapping* oder intermittierenden Modus wird der Cantilever mit einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Wird die Probe abgerastert so befindet sich die Spitze wechselweise in Kontakt oder in Abstand zu der Probenoberfläche. Der Kontakt mit der Oberfläche führt dazu, dass sich die Schwingungsamplitude verändert, woraus die Oberflächenstruktur abgeleitet werden kann. Details zur Messmethode sind der Literaturquelle [200] zu entnehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen im Kontakt Modus durchgeführt. Dazu wurde ein AFM *Dimension 3000* des Herstellers *Bruker* verwendet. Bei der Analyse jeder Probe wurde ein Flächenausschnitt von $30 \mu\text{m}^2$ mit einer Auflösung von 1024×1024 Messpunkten abgebildet.

3.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie durchdringen Elektronen die zu untersuchende Probe, so dass sehr hohe Auflösungen erreicht werden. Die Elektronen werden wie bei der Rasterelektronenmikroskopie mittels einer Kathode (meist eine Feldemissions- oder Lanthanborid (LaB_6)-Kathode) erzeugt und durch hohe Spannungen (200-

500 kV) beschleunigt. Der Strahlengang des Geräts befindet sich im Hochvakuum, damit keine Wechselwirkungen mit Molekülen aus der Atmosphäre stattfinden, die zur Ablenkung des Elektronenstrahls führen können. Der Elektronenstrahl wird mittels eines magnetischen Linsensystems auf die Probe gelenkt, so dass diese durchstrahlt wird. Um Absorptionsverluste in der Probenmaterie zu vermeiden und damit die Eindringtiefe der Elektronen ins Material zu verbessern müssen die Proben möglichst dünn präpariert werden. Die Präparation erfolgt heute meist mittels Kryotomie (Schneiden mit einem Diamantmesser) oder in besonderen Fällen mittels *Ion-Beam Milling* oder *Focused Ion-Beam Milling* FIB [200]. Beim Durchdringen der Schicht kommt es zu elastischer und unelastischer Streuung der Elektronen. Dabei sind die resultierenden Beugungseffekte der elastischen Streuung charakteristisch für die Struktur der Probe. Der Energieverlust bei der unelastischen Streuung gibt Auskunft über die atomare Zusammensetzung der Probe. Durch die Bündelung des Elektronenstrahls über ein elektromagnetisches Linsensystem entsteht ein Zwischenbild, das durch weitere Projektivlinsen vergrößert dargestellt wird. Details zur TEM sind der Referenz [200] zu entnehmen.

3.4 Spektroskopische Methoden

3.4.1 XPS

XPS (Röntgen Photoelektronen-Spektroskopie, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) ist eine der am häufigsten verwendeten spektroskopischen Methoden zur Analyse von Festkörperoberflächen. Sie gibt qualitativ und quantitativ Aufschluss über die chemische Zusammensetzung, den Bindungszustand und die elektronische Struktur der ersten Nanometer der Oberfläche. Bei Analyse wird die Probenoberfläche mit einer monochromatischen Röntgenquelle im Hochvakuum ($p < 10^{-9}$ mbar) bestrahlt, wobei Photoelektronen aus innere Atomorbitalen emittiert werden. Zunächst erfolgt die Absorption eines Pho-

tons, wobei ein Elektron aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand oberhalb des Fermi-Niveaus angehoben wird. Im Anschluss wird das Elektron aus dem angeregten Zustand zur Oberfläche transportiert, wo es ins Vakuum austreten kann. Aus der kinetischen Energie E_{kin} der emittierten Elektronen kann nach Gleichung 3.14 die Bindungsenergie E_b der Elektronen bestimmt werden:

$$E_b = h\nu - E_{kin} + \Delta\Phi \quad 3.14$$

E_b ist spezifisch für das Atom und den Energiezustand aus dem das Elektron stammt. Der Wert $h\nu$ entspricht der Energie der verwendeten Röntgenstrahlung. $\Delta\Phi$ beschreibt den Unterschied der Austrittsarbeit zwischen Proben- und Detektormaterial unter der Annahme, dass die Probenoberfläche nicht geladen ist. Die Bindungsenergie wird in eV gemessen und ist zusätzlich auch abhängig vom Oxidationszustand des Atoms und dessen chemischer und physikalischer Umgebung. Verändert sich einer dieser Faktoren, so kommt es zu einer Verschiebung der Peakposition, was auch als chemische Verschiebung bezeichnet wird. Zur Datenauswertung wird im Spektrum die Intensität (Zählrate) gegen E_{kin} der Photoelektronen aufgetragen. Die resultierende Peakfläche (PF) des Signals ist proportional zur Konzentration der atomaren Spezies in der Probe. Bei der Auswertung der Peakfläche muss jedoch beachtet werden, dass eine Korrektur des Untergrundsignals notwendig ist, da ein verstärktes Signalrauschen durch Sekundärelektronen, die keine diskrete Energieverteilung haben, resultieren kann. Diese entstehen wenn Photoelektronen andere Elektronen beim Verlassen des Festkörpers anregen und einen Teil ihrer Energie E_{kin} abgeben. Der prozentuale Anteil einer atomaren Spezies x_a wird mittels der mit dem relativen Sensitivitätsfaktor RSF_a gewichteten Peakfläche PF_a eines Peaks a nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$x_a = \frac{PF_a / (RSF_a T(E_a))}{\sum_i PF_i / (RSF_i T(E_i))} \quad 3.15$$

Hierbei muss jedes XPS Signal korrigiert werden indem die Signalintensität durch den RSF geteilt und über alle detektierten Elemente normiert wird.

$T(E)$ entspricht dabei der energieabhängigen spezifischen Transmissionsfunktion und i dem stärksten Peak aller detektierten Elemente. In den RSF fließen elementspezifische Faktoren wie der Wirkungsquerschnitt und die effektive Absorptionslänge der Photoelektronen ein. Die effektive Absorptionslänge von SiO_x -Schichten L_{SiO_2} , die detailliert im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, variiert in Abhängigkeit von deren Dicke, strukturellen Zusammensetzung oder der zur Analyse verwendeten Röntgenquelle. Diese fließt entsprechend zusammen mit dem Verhältnis der Peakintensitäten R_{expt} und R_0 und dem Emissionswinkel θ der detektierten Elektronen zur Oberflächennormale auch in die Gleichung zur Bestimmung der SiO_x -Schichtdicke d_{ox} ein:

$$d_{\text{ox}} = L_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}}) \cos\theta \ln\left(1 + \frac{R_{\text{expt}}}{R_0}\right) \quad 3.16$$

Detaillierte Informationen zur Bestimmung von L_{SiO_2} und d_{ox} für ultradünne SiO_x -Schichten von Seah *et al.* sind in [201–204] zu finden. Weitere allgemeine Informationen zur Messmethode und Beispiele sind den Büchern von Briggs und Grant [205] oder Rivière und Myhra [200] zu entnehmen.

Sollen sehr dünne SiO_x -Schichten (1-2 nm) mittels XPS analysiert werden, ist es hilfreich die Probenorientierung (Winkel) zum Detektor zu ändern, so dass die Signalstärke der obersten nm der Probe und damit die Auswertung der SiO_x -Suboxidpeaks verbessert werden kann. Je

größer der Winkel zum Detektor gewählt wird desto stärker ist die resultierende Signalintensität für den SiO_2 (Si^{4+}) Peak und für die SiO_x -Suboxidpeaks (**Abbildung 3.4**).

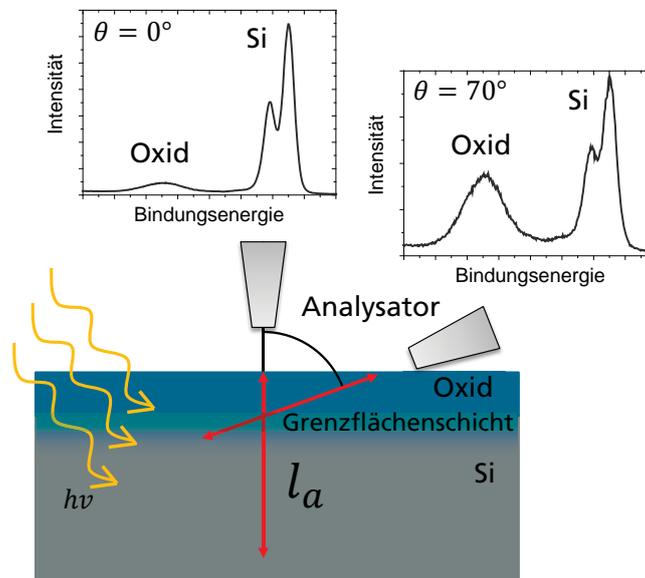


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus und Unterschiede bzgl. der SiO_2 Signalintensität die in Abhängigkeit vom Winkel zum Detektor resultieren.

Die XPS Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurden für die meisten Proben bei den Messwinkeln 0° und 70° durchgeführt. Dazu wurde ein *Kratos Axis Ultra DLD* Spektrometer mit einer Al-K_α ($h\nu=1486.6$ eV) Röntgenquelle verwendet. Der Durchmesser des Messflecks (Bereich in dem die Photoelektronen detektiert werden) betrug $110\ \mu\text{m}$. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde bei der Messung der Übersichtsspektren eine Anodenspannung von 15 kV und ein Strom von 20 mA verwendet. Die Messung der Detailspektren wurde bei gleicher Anodenspannung und einem Strom von 30 mA durchgeführt. Über diese beiden Parameter wird die Intensität der Röntgenstrahlung geregelt, die wiederum einen Einfluss auf die Messdauer hat. Die Strahlungsintensität die auf der Probe ankommt ist zudem vom verwendeten Monochromator und der Spotgröße (tatsächlich beleuchtete Fläche) abhängig. Die Linienbreite der Röntgenstrahlung beträgt 0,26

eV, die beleuchtete Fläche etwa 1 mm im Durchmesser (angegeben nach Spezifikation des Geräteherstellers). Zur Messung der Übersichtsspektren wurden eine Durchlassenergie (für Photoelektronen) von 160 eV, eine Schrittweite von 0,5 eV und eine Messzeit pro Punkt von 100 ms gewählt. Die Messung der Detailspektren erfolgte bei einer Durchlassenergie von 10 eV, einer Schrittweite von 0,05 eV und einer Messzeit pro Punkt von 5000 ms bei einem Messwinkel von 0° und von 10000 ms bei einem Messwinkel von 70°.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels der Software *CasaXPS*. Die Hintergrundkorrektur der erhaltenen Messsignale wurde nach der Shirley Methode [206] durchgeführt.

Die Analyse der temperaturabhängigen Stabilität mittels in-system XPS wurden mit einem anderen XPS Spektrometer durchgeführt. Dieses verfügt über einen Energieanalysator *EA 10 Plus* des Herstellers *Specs*. Die Anregung erfolgte mit einer Standardröntgenquelle (Al-K α , $h\nu=1486.6$ eV). Die Proben wurden bei einem Emissionswinkel von 45° bei einer Passenergie von 30 eV (was einer Energieauflösung von 0,75 eV entspricht) vermessen. Der Vorteil der Messung in diesem System ist, dass über ein Transportsystem die Proben im Hochvakuum in eine zweite Kammer befördert werden können, in der ein Hochtemperatur Tempern unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden kann. Eine Detailanalyse der einzelnen substöchiometrischen Spezies mit diesem Spektrometer ist aufgrund der geringen Energieauflösung nicht möglich. Über Veränderung des Anteils des Si 2p und des Si⁴⁺ Peaks können jedoch Unterschiede bezüglich der Stabilität während dem Tempern gut evaluiert werden. Das Tempern der Proben wird mit einem nicht gekapselten Graphit Strahlungsheizer durchgeführt. Hierbei wird die Probe dicht an den Strahler herangefahren, wobei die (relevante) Oberfläche mit der zu analysierenden Oxidschicht während dem Heizprozess vom Strahler weggedreht wird.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Pyrometer, das sich im gleichen Abstand wie die zu analysierende Probe zum Heizstrahler befindet. Die am Heizer eingestellten und mit dem Pyrometer bestimmten Temperaturen unterscheiden sich, verhalten sich aber bei allen untersuchten Proben gleich, so dass davon auszugehen ist, dass die Heizschritte reproduzierbar sind.

3.4.2 *Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) in Kombination mit „Droplet Surface Etching“ (DSE)*

AAS ist eine Methode zur quantitativen und qualitativen Analyse von Metallen und Halbmetallen in wässrigen Lösungen oder Feststoffen. Als Basis für diese Methode dient der Atomaufbau, der für jedes Element spezifisch ist bezüglich seiner Elektronenanzahl und der Verteilung der Elektronen auf die Orbitale. Die niedrigste Energie und stabilste Elektronenkonfiguration hat ein Atom im Grundzustand, was gleichzeitig der Standard Orbitalkonfiguration eines Atoms entspricht. Trifft Strahlung der richtigen (elementspezifischen) Wellenlänge auf ein freies, sich im Grundzustand befindendes Atom, so kann dieses die Strahlung (der definierten Frequenz) absorbieren, wobei ein Elektron der äußeren Orbitale in einen angeregten Energiezustand angehoben wird. Für jedes Element resultiert ein charakteristisches Absorptionslinien Spektrum, so dass über die Auswertung des Anteils der absorbierten Strahlung bzw. die Intensität des eingestrahnten Lichts (I_0) und des transmittierten Lichts (I) die Konzentration des zu analysierenden Elements quantitativ mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt werden kann wie folgt:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad 3.17$$

A entspricht der Extinktion, ε dem Extinktionskoeffizienten (oder dem spektralem Absorptionskoeffizienten), c der Stoffmengenkonzentra-

tion der absorbierenden Substanz (des absorbierten Elements) und d der Schichtdicke der durchstrahlten Atomisierungseinheit.

In **Abbildung 3.5** ist der Aufbau eines AAS Spektrometers schematisch dargestellt. Als Strahlungsquelle wird meist eine Hohlkathodenlampe (Linienstrahler mit scharfen Emissionslinien) verwendet. Die Atomisierung der Probe kann über unterschiedliche Verfahren erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Atomisierung der flüssigen Proben durch schnelles, starkes Erhitzen in einem elektrisch beheizten Graphitrohr (elektrothermische Atomisierung) durchgeführt. Hinter der Atomisierungseinheit befindet sich zunächst ein Prisma, das als Monochromator dient und im Anschluss ein Detektor (Photovervielfacher) zur Messung der transmittierten Strahlung.

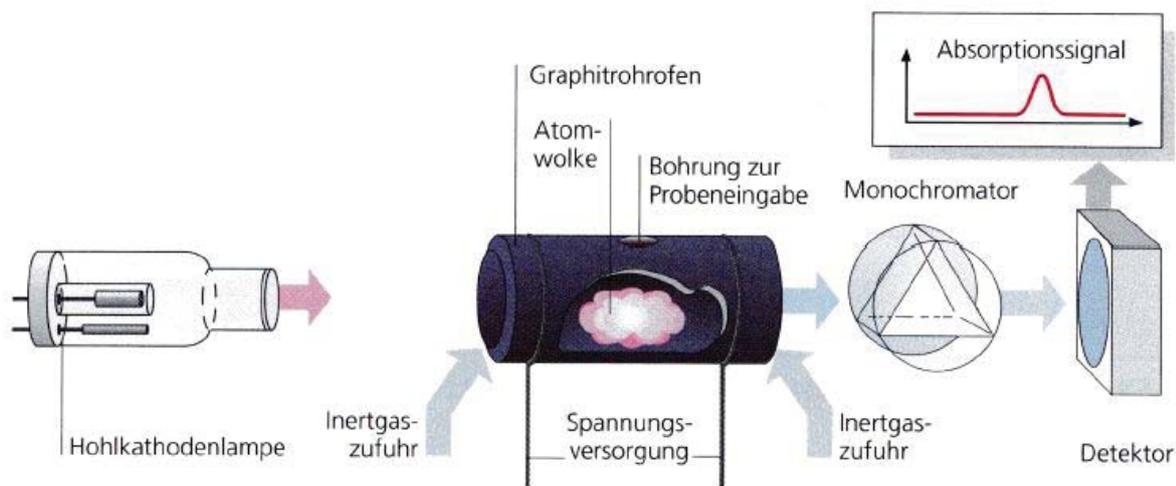


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines AAS Spektrometers mit Graphitrohrföfen Atomisierungseinheit entnommen aus [207] (dort entnommen aus [208]).

Die AAS Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels einem AAS240Z System mit einem *GTA120 Zeeman-Graphitrohranalysator* des Herstellers *Varian* durchgeführt. Wie bereits im Systemnamen enthalten, wird eine auf den Zeeman Effekt basierende Untergrund-

messung und –korrektur verwendet. Für eine ausführliche Beschreibung der Messmethode und der dazugehörigen physikalischen Grundlagen wird auf folgende Literaturquellen verwiesen [207–209].

Zur Analyse von Metallkontaminationen auf einer Si Oberfläche wurde das DSE (*droplet surface etching*) Verfahren in Kombination mit ASS verwendet. Beim DSE wird die Probenoberfläche mit einem Tropfen (0,5 ml) einer Mischung aus HF und H₂O₂ (beides 2 wt%, ultra pure Qualität für Spurenanalytik), die auf die Probenoberfläche pipetiert wird, wie in **Abbildung 3.6** dargestellt abgescannt. Hierbei werden die Metallkontaminationen auf der Oberfläche durch H₂O₂ oxidiert und durch HF in Lösung gebracht. (Wird der Scanlösung kein frisches H₂O₂ zugesetzt, so können Metalle mit hohem Oxidationspotential wie beispielweise Kupfer nicht oder nur unvollständig gelöst werden). Nach dem Scan wird der Tropfen in ein zweifach mit HNO₃ gereinigtes Probengefäß aus flusssäurebeständigen Material (Perfluoralkoxy-Polymere PFA) überführt und mittels dem oben beschriebenen AAS System analysiert.

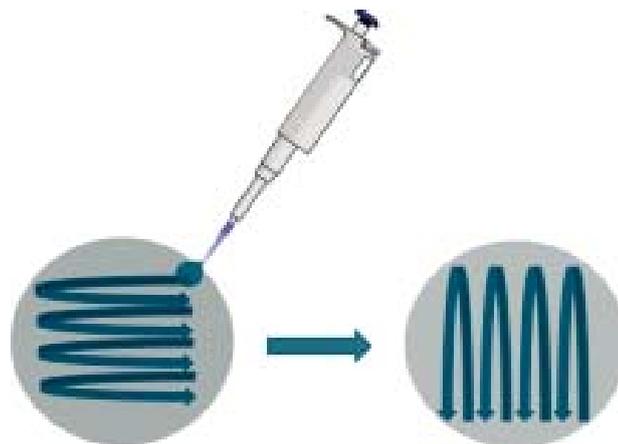


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des DSE Verfahrens

3.5 Vorgehensweise bei der Probenpräparation

3.5.1 *Proben zur Charakterisierung der Grenzflächenpassivierung und der Entnahmekapazität der externen Spannung*

Zur Charakterisierung der Grenzflächenpassivierung wurden zum einen symmetrische aufgebaute Teststrukturen zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer (Lebensdauerproben) sowie zur Charakterisierung der Entnahmekapazität der externen Spannung (V_{oc}) hergestellt. Zum anderen wurden asymmetrisch aufgebaute $Sunsv_{oc}$ Proben angefertigt. Für die Präparation der Proben wurden planare n-Typ 1 Ωcm FZ Wafer mit einer glatten (*shiny-etched*) Oberfläche, (100) Kristallorientierung und einer Substratdicke von 200 μm verwendet. Ein Teil der Proben wurde zu Beginn alkalisch texturiert in einer Lösung aus KOH (40 g/l) und einem organischen Texturadditiv des Herstellers Dow. Das Texturadditiv besteht aus 2 Komponenten (Additiv Enlight 121: 1,0 l auf 100 l H_2O , Co-Additiv Enlight 122: 0,1 l auf 100 l H_2O , aktuelles Standardrezept Fraunhofer ISE PVTEC). Nach gängiger Theorie blockieren die grenzflächenaktiven Additivmoleküle zufällig einzelne Stellen der Oberfläche, so dass es dort zur Ausbildung von kleinen Pyramiden kommt [210]. Bedingt durch die höhere Stabilität der (111) Oberfläche bleiben die Pyramiden bestehen, da die Ätzreaktion an der (100) Oberfläche schneller abläuft. Im Anschluss wurden alle Proben einer SC-1/SC-2 Reinigung (SC-1: NH_4OH (40 g/l), H_2O_2 (10 g/l), SC-2; HCl (50 g/l), H_2O_2 (10 g/l), Standardrezept Fraunhofer ISE PVTEC) unterzogen. Nach dem SC-2 Schritt wurden ein Dip in HF (1 wt%, $t=1$ min) durchgeführt um die beim SC-2 Schritt entstandene Oxidschicht zu entfernen. Im Anschluss wurden die Proben in DI- H_2O gespült, im nächsten Schritt in der gewünschten nasschemischen Lösung oxidiert, erneut gespült und dann von Hand mit N_2 getrocknet. Alle Proben der UV/ O_3 Oxidationsroute, wurden nach dem HF-Dip gespült und mit N_2 getrocknet bevor eine 15-20 nm dicke

Phosphor (P-) oder Bor (B-) dotierte Si-reichen $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($x < 0,33$) Schicht mittels PECVD beidseitig abgeschieden wurde. Details zur Beschichtung und den gewählten Prozessparametern sind der Dissertation von Frank Feldmann zu entnehmen [64]. Nach der Abscheidung wurden die Proben in einem Rohrofen in N_2 Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C für 10 bis 60 min getempert. Im Anschluss wurden die Proben einem zweiten 30 minütigen Temper Schritt bei 400°C in Wasserstoff Atmosphäre (RTHP [66]) unterzogen. Die Struktur der symmetrisch aufgebauten n-TOPCon Teststrukturen ist in **Abbildung 3.7** dargestellt.

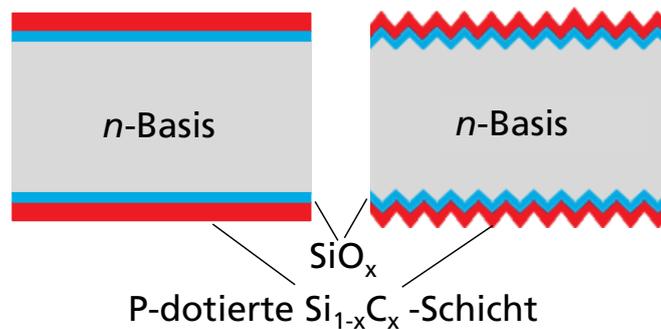


Abbildung 3.7: Struktur der symmetrisch aufgebauten n-TOPCon Teststrukturen mit planarer oder texturierter Oberfläche.

Zur Fertigstellung der SunsV_{OC} Proben mit einer $n^+/\text{N}/\text{ip}^+$ Struktur wurden 70 nm ITO mittels Sputterabscheidung auf den n-Kontakt auf der Vorderseite abgeschieden und 200 nm Ag thermisch aufgedampft um den Rückseitenkontakt auszubilden. Für jeden Versuchspunkt wurden meist zwei identische Proben hergestellt und der erhaltene Mittelwert dieser angegeben, da nur minimal Prozessschwankungen bei der Probenpräparation auftreten. Wurde eine größere Anzahl an identischen Proben hergestellt so wird dies bei der Beschreibung des Experiments angegeben. Nach jedem Prozessschritt wurde die injektionsabhängige Ladungsträgerlebensdauer der Proben mittels QSSPC (siehe 3.2.1) im generalisierten Analysemodus bestimmt. Für Proben

mit planarer Oberfläche wurde als optischer Faktor $f_{abs}= 0,7$ und für Proben mit texturierter Oberfläche ein $f_{abs}= 0,9$ verwendet außer wenn die Proben noch zusätzlich mit einer Antireflexschicht (wie bspw. ITO) beschichten waren. Die erhaltenen Datenkurven wurden im Anschluss in implizierte J - V Kurven übertragen aus denen die iV_{OC} und iFF Werte der Proben bestimmt werden konnten. Die Quasi-Fermi Level Aufspaltung der Suns V_{OC} Proben wurde ebenfalls mittels QSSPC ($f_{abs}=0,8$) vor Metallisierung gemessen und die V_{OC} und pFF Werte mittels dem Suns V_{OC} Messaufbau nach Metallisierung bestimmt.

3.5.2 *Proben zur Charakterisierung der Passivierungsqualität und Emittersättigungsstromdichte*

Zur Charakterisierung des Einflusses der verwendeten Reinigung auf die Passivierungsqualität wurden symmetrische aufgebaute Teststrukturen zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerdichte mit dem strukturellen Aufbau der Rückseite einer *Thermal Oxide Passivation of All Sides* (TOPAS) Solarzelle [211] hergestellt (siehe Abbildung 1.6). Für die Präparation der Proben wurden planare n-Typ 1 Ω cm FZ Wafer mit einer glatten (*shiny-etched*) Oberfläche, (100) Kristallorientierung und einer Substratdicke von 250 μ m verwendet. Die Proben wurden entweder sofort nasschemisch gereinigt und im Anschluss passiviert (mit einem Stack aus 10 nm thermischem Oxid, 90 nm PECVD SiO_x und 100 nm PECVD SiN_x). Alternativ wurden die Proben zunächst gereinigt (SC-1/SC-2 Standardrezept Fraunhofer ISE PVTEC), dann gezielt in einer mit Eisen (Fe) und Kupfer (Cu) versetzten alkalischen Lösung (KOH und H_2O_2) kontaminiert und im Anschluss wieder gereinigt (SC-1/SC-2 oder O_3 +HF+HCl) um zu prüfen, ob die Passivierungsqualität durch die Reinigungswirkung beeinflusst wird. Die Passivierungsqualität wurde durch Messung der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} nach Passivierung und nach einem Feuerschritt, der dem Kontaktfeuern in der Herstellungskette der Solarzellen entspricht, bestimmt.

Die Vorgehensweise bei der Herstellung und Charakterisierung der Proben ist in einem Flussdiagramm in **Abbildung 3.8** dargestellt.

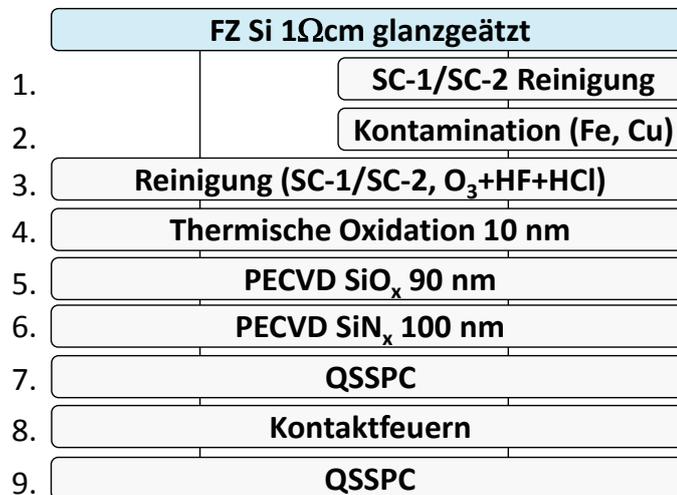


Abbildung 3.8: Vorgehensweise bei der Herstellung und Charakterisierung der symmetrische Lebensdauerproben entsprechend dem strukturellen Aufbau der Rückseite einer TOPAS Solarzelle.

Zur Bestimmung der Emittersättigungsstromdichte J_{0e} wurden symmetrische Proben, die dem strukturellen Aufbau der Vorderseite einer TOPAS Solarzelle entsprechen, hergestellt. Die Proben wurden wie im Flussdiagramm in Abbildung 3.9 beschrieben zunächst alkalisch texturiert, dann eine POCl_3 Diffusion durchgeführt und im Anschluss eine Teststruktur mit selektivem Emitter durch Laserdotieren aus dem PSG erzeugt [212]. Es wurden zwei Emitter mit unterschiedlichem Ausgangsschichtwiderstand $R_{sh} = 50$ und $90 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ für die Untersuchungen verwendet. Der Emitter mit einem $R_{sh} = 90 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ wird standartmäßig in TOPAS PERC Solarzellen eingesetzt. Nach dem Erzeugen der selektiven Emitter Struktur werden die symmetrischen Proben gereinigt (SC-1/SC-2 oder $\text{O}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$) und einer thermischen Oxidation unterzogen. Im Anschluss wurde eine SiN_x Antireflexschicht mittels PECVD aufgebracht und die Passivierung in einem Kontaktfeuerschritt aktiviert. Bei dem Emitter mit einem Ausgangsschichtwider-

stand $R_{sh} = 50 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ wurde der Emitter in der $\text{O}_3 + \text{HF} + \text{HCl}$ Lösung durch Anpassung der Prozessparameter auf einen R_{sh} von ca. $100\text{-}110 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ in einem Prozessschritt rückgeätzt und gereinigt. Alle weiteren Prozessschritte wurden wie bei den Proben mit dem $R_{sh} = 90 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ Emitter durchgeführt. Der R_{sh} wurde nach PSG-Ätzen, Reinigung bzw. Rückätzen und nach thermischer Oxidation durch induktive Schichtwiderstandsmessungen bestimmt um zu prüfen wie sich dieser nach dem einzelnen Prozessschritten verändert.

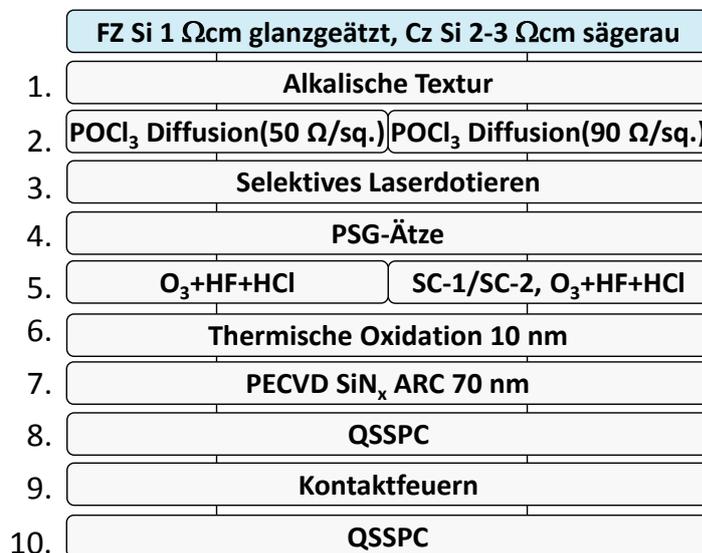


Abbildung 3.9: Vorgehensweise bei der Herstellung und Charakterisierung der symmetrische Lebensdauerproben entsprechend dem strukturellen Aufbau der Rückseite einer TOPAS Solarzelle.

Bei der Auswertung der J_{oe} Werte wurden in Abhängigkeit vom Herstellungszeitpunkt der Proben zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Die im Jahr 2011 und 2012 hergestellten Probensätze wurden bei Niedriginjektionsbedingungen ausgewertet wie von Reichel *et al.* [213] beschrieben. Alle im Jahr 2013 hergestellten Proben wurden mit einer optimierten Methode von Blum *et al.* [214] und Kimmerle *et*

al. [215], die gleichmäßige Injektionsbedingungen (*Uniform_injection*) berücksichtigt, bei Hochinjektionsbedingungen ausgewertet.

3.5.3 Proben zur Charakterisierung der Si-SiO₂ Grenzfläche und der dünnen SiO_x Schicht (XPS, SPV, TEM, REM)

3.5.3.1 XPS Analyse

Für die Präparation der Proben wurde FZ Material mit einer glatten *HIREF* Oberfläche verwendet. Alle Proben wurden zunächst einer SC-1/SC-2 Reinigung (Standardrezept Fraunhofer ISE) unterzogen. Nach dem SC-2 Schritt wurden ein Dip in HF (1 wt%, t= 1 min) durchgeführt um die beim SC-2 Schritt entstandene Oxidschicht zu entfernen. Im Anschluss wurden die Proben in DI-H₂O gespült, im nächsten Schritt in der gewünschten nasschemischen Lösung oxidiert, erneut gespült und dann von Hand mit N₂ getrocknet. Alle Proben der UV/O₃ Oxidationsroute, wurden nach dem HF-Dip gespült und mit N₂ getrocknet bevor sie mit der UV Quelle zur Oxidation bestrahlt wurden. Nach abgeschlossener Oxidation wurden die Proben sofort in eine mit N₂ gefüllte, luftdichte Transportbox transferiert und zur XPS Messung versendet. Da es bei den Prozess- und Handlingschritten vor und nach Oxidation zu einer weiteren ungewollten Oxidation kommen kann, wurden kritische Wartezeiten so kurz wie möglich gehalten.

3.5.3.2 SPV Analyse

Für alle untersuchten Proben wurde Si Material, p-dotiert mit einer „*HIREF*“ Oberfläche und einer (100) Kristallorientierung verwendet. Die über die Rauheit spezifizierte Oberflächenqualität bei *HIREF* Material liegt zwischen der von *shiny-etched* und *polished* Material des Herstellers *Siltronic*. Alle Proben wurden vor dem Aufwachsen der dünnen Oxidschichten einer SC1/SC2 Reinigung nach dem Standard des PVTEC am Fraunhofer ISE unterzogen. Vor der gezielten Oxidation der Proben wurde immer sichergestellt, dass keine durch den Vorpro-

zess oder durch Luftexposition (bei der Lagerung) gewachsene Oxidschicht vorliegt, indem ein HF-Dip (1 wt% HF) direkt vor dem gewünschten Oxidationsprozess durchgeführt wurde. Die Proben wurden nach der Oxidation mit N_2 getrocknet und zum Transport bis zur Messung in N_2 Atmosphäre gelagert. Bei der ersten und zweiten Versuchsreihe wurden die Proben bis zur Messung ca. 24 Stunden in N_2 gelagert bis zur Messung. Bei der dritten Versuchsreihe wurden die Proben ebenfalls für ca. 24 Stunden in N_2 gelagert und im Anschluss in eine Hochvakuumapparatur eingeschleust, wo diese für eine weitere Woche gelagert wurden bevor die Messung durchgeführt werden konnte.

3.5.3.3 TEM-Analyse

Für die Präparation der Proben wurde FZ Material mit einer glatten glanzgeätzten (*shiny-etched*) oder einer texturierten Oberfläche verwendet. Alle Proben wurden zunächst einer SC-1/SC-2 Reinigung (Standardrezept Fraunhofer ISE) unterzogen. Nach dem SC-2 Schritt wurden ein Dip in HF (1 wt%, $t = 1$ min) durchgeführt um die beim SC-2 Schritt entstandene Oxidschicht zu entfernen. Im Anschluss wurden die Proben in DI- H_2O gespült, im nächsten Schritt in der gewünschten nasschemischen Lösung oxidiert, erneut gespült und dann von Hand mit N_2 getrocknet. Alle Proben der UV/ O_3 Oxidationsroute, wurden nach dem HF-Dip gespült und mit N_2 getrocknet bevor sie mit der UV Quelle zur Oxidation bestrahlt wurden. Nach abgeschlossener Oxidation wurde der Teil der Proben, die im Zustand direkt nach Oxidation untersucht werden sollte sofort in eine mit N_2 gefüllte, luftdichte Transportbox transferiert und zur weiteren Präparation der Querschliffproben und nachfolgender Analyse ans Fraunhofer CSP versendet. Die Proben wurden direkt nach der Ankunft zum Schutz vor Weiteroxidation mit einer Titan (Ti)-Schicht beschichtet. Da es bei den Prozess- und Handlungsschritten vor und nach Oxidation zu einer wei-

teren ungewollten Oxidation kommen kann, wurden auch hier kritische Wartezeiten so kurz wie möglich gehalten.

Zur Analyse der Grenzfläche von Proben der TOPCon Struktur nach dem Tempern wurden Teilstücke von bereits fertiggestellten iV_{OC} Proben mit glatter und texturierter Oberfläche verwendet. Details zur Probenpräparation der iV_{OC} Proben sind Kapitel 3.5.1 zu entnehmen.

Zur Herstellung der Querschliffproben wurden die Probenstücke mit einer Fadensäge in 2 mm breite Streifen geschnitten und Oberfläche zu Oberfläche zusammengeklebt. Diese wurden im Anschluss in 500 μm dicke Scheiben gesägt und mittels eines Präzisions-Polisher zur halbautomatischen Probenpräparation für Mikroskopie (Allied MultiPrep) einseitig planparallel geschliffen und poliert. Danach wurde die Probe gewendet und unter einem Winkel von $1,2^\circ$ bis kurz vor der Klebefuge in Keilform geschliffen. Die Probe wurde auf einen Ring geklebt und mit Hilfe eines Präzisions-Ionen-Polisher-System des Herstellers Gatan bis in die Klebefuge nachgedünnt, so dass zwei durchstrahlbare Bereiche, die analysiert werden können, entstehen. In **Abbildung 3.10** sind die Mikroskop Aufnahmen der Querschliffe einer planaren Probe mit Ti-Schutzschicht und in **Abbildung 3.11** einer texturierten iV_{OC} Probe dargestellt.

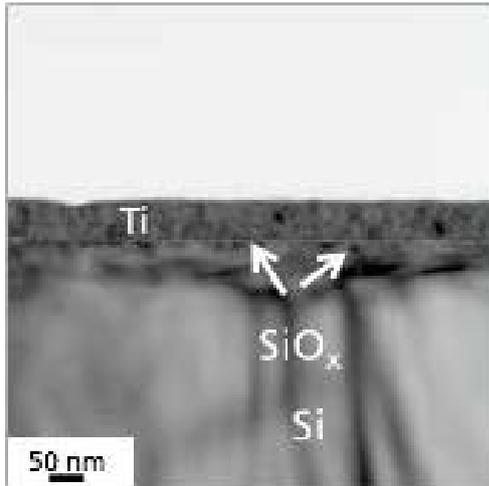


Abbildung 3.10: Mikroskopaufnahme einer Querschliffprobe mit planarer Oberfläche mit Ti-Schutzschicht.

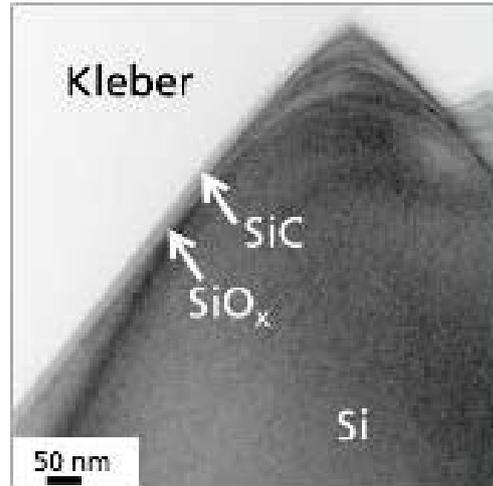


Abbildung 3.11: Mikroskopaufnahme des Querschliffs einer texturierten iV_{OC} Probe.

3.5.3.4 REM Analyse

Zur Analyse der Abrundung der Oberfläche von texturierten Proben, die während dem $O_3+HF+HCl$ Prozess (siehe Kapitel 4.4) stattfindet wurden Querschliffproben mit Hilfe eines Ionenfräsen System *IM4000* der Herstellers *Hitachi* hergestellt. Die Querschliffproben wurden mit einem *AURIGA 60* des Geräteherstellers *Zeiss* analysiert. Für die Analyse wurde eine Beschleunigungsspannung (EHT) von 5 kV und ein Sekundärelektronendetektor (SE2) verwendet. Die Aufnahmen wurden mit 15 K- bzw. 300 K-facher Auflösung gemacht.

4 Ozonbasierte Reinigungsmethoden

Dieses Kapitel fasst teilweise Ergebnisse zusammen, die in [175] veröffentlicht wurden.

4.1 Einleitung

Bei der Herstellung von hocheffizienten Solarzellen ist für eine effektive Passivierung der Siliziumoberfläche die Reinigung und Vorkonditionierung der Oberfläche vor Abscheidung der Passivierschicht von großer Wichtigkeit. Da sich der Photovoltaikmarkt in den letzten Jahren sehr schnell entwickelt hat und an neuen Hocheffizienzkonzepten gearbeitet wird, die auf Defekte und Kontaminationen sensitive Passivierschichten verwenden, wurden die aus der Mikroelektronik bekannten nasschemischen Reinigungsverfahren zunächst übernommen und angepasst. Diese meist mehrstufigen Reinigungsverfahren, die im Labormaßstab bei der Herstellung von Hocheffizienz-Solarzellen verwendet werden, sind jedoch für die Anwendung in der Industrieproduktion zu teuer, da sie mit einem erheblichen Chemikalien- und Wasserverbrauch verbunden und zudem sehr zeitaufwändig sind. In der industriellen Fertigung wird meist eine verkürzte RCA Reinigung (SC-1 + HF/HCl-Dip) oder teilweise nur ein HF- oder HF/HCl-Dip durchgeführt in Abhängigkeit vom verfolgten Zellkonzept und den daran gekoppelten Anforderungen. Diese unterscheiden sich bedingt durch die verwendete Materialqualität, die Prozessabfolge und die daraus resultierende Kontaminationen die entfernt werden müssen. Bevorzugt sind entsprechend Prozesse, die einfach kontrollierbar sind, einen hohen Durchsatz in kurzer Zeit ermöglichen (industrielle Umsetzung) und die sowohl ökologisch wie auch ökonomisch von Vorteile sind. Eine vielversprechende Option hierfür können insbesondere ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsverfahren darstellen,

die in der Mikroelektronik bereits eine Anwendung finden. Details zur Thematik Reinigungsverfahren sind in Kapitel 1.2.10 zu finden

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Entwicklung und Charakterisierung eines neuen ozonbasierten Reinigungsverfahren, das in der kombinierten Anwendung mit HF und HCl auch das Entfernen von metallischen oder ionischen Verunreinigungen und das gezielte Anpassen des Emitterschichtwiderstands durch Rückätzen ermöglicht [161,175,177]. Des Weiteren bietet die Ätzreaktion mittels O_3 gelöst in stark verdünnter HF-Lösung auch die Option die Oberfläche von texturierten Proben abzurunden, so dass die Passivierungsqualität verbessert werden kann [182,183]. In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst darauf eingegangen wie Metallkontaminationen auf der Probenoberfläche analysiert werden können und welche Konzentrationen nach relevanten Prozessen in der Herstellungssequenz von hocheffizienten (PERC-) Solarzellen auf der Probenoberfläche zu finden sind. Im Anschluss wird ein Ansatz zur Bestimmung der Reinigungswirkung (Entfernung von Metallkontaminationen) vorgestellt. Dieser wird dazu verwendet die Reinigungswirkung einer mit gelöstem O_3 versetzten verdünnten HF/HCl Lösung in Abhängigkeit der Konzentrationen der Einzelkomponenten zu untersuchen und mit der Referenzreinigung zu vergleichen. Danach wird der Einfluss der Reinigung auf die Passivierungsqualität anhand von symmetrisch aufgebauten Teststrukturen zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer, die analog zur Rückseite einer TOPAS PERC Solarzelle ohne Metallisierung aufgebaut sind, untersucht. Der Einfluss der Reinigung und des Rückätzens durch die O_3 -basierte Lösung auf den Emitter, der sich auf der Vorderseite der Solarzelle befindet wird an symmetrischen Teststrukturen zur Bestimmung der Emittersättigungsstromdichte J_{oe} bestimmt. Zuletzt wird dargestellt wie die Abrundung von texturierten Proben mit Pyramiden unterschiedlicher Größe mittels der O_3 -basierten Reinigungslösung durchgeführt wer-

den kann und die resultierende Unterschiede der Topographie vor und nach der Reinigung mittels Reflexions-, REM- und AFM-Messungen charakterisiert werden können.

4.2 Nachweis von Metallkontaminationen und Bestimmung der Reinigungswirkung

4.2.1 *Nachweis von Metallkontaminationen/Status nach relevanten Prozessen in (PERC) Solarzellen Herstellungskette*

Der Nachweis von Metallkontaminationen auf der Si-Probenoberfläche wurde mittels AAS in Kombination mit DSE wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben durchgeführt. Die in der Lösung enthaltene Metallkonzentration in $\mu\text{g/l}$ wurde auf die analysierte Probenoberfläche in at/cm^2 umgerechnet.

Die Kenntnis der Ausgangswerte der Kontaminationen nach relevanten nasschemischen Prozessschritten (nach Textur, nach PSG-Ätze und nach Reinigung vor Passivierung) in der Fertigungskette von (PERC-) Solarzellen ist erforderlich um zu wissen welche Anforderungen an den Reinigungsprozess gestellt werden und nach welchen Prozessschritten besonders viele Metallkontaminationen in die Reinigungslösung eingetragen werden. Im Rahmen der Dissertation von Antje Oltersdorf [179] wurde diese Thematik für die Elemente Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Chrom (Cr) untersucht und ergab die in **Abbildung 4.1** dargestellten Oberflächenkonzentrationswerte.

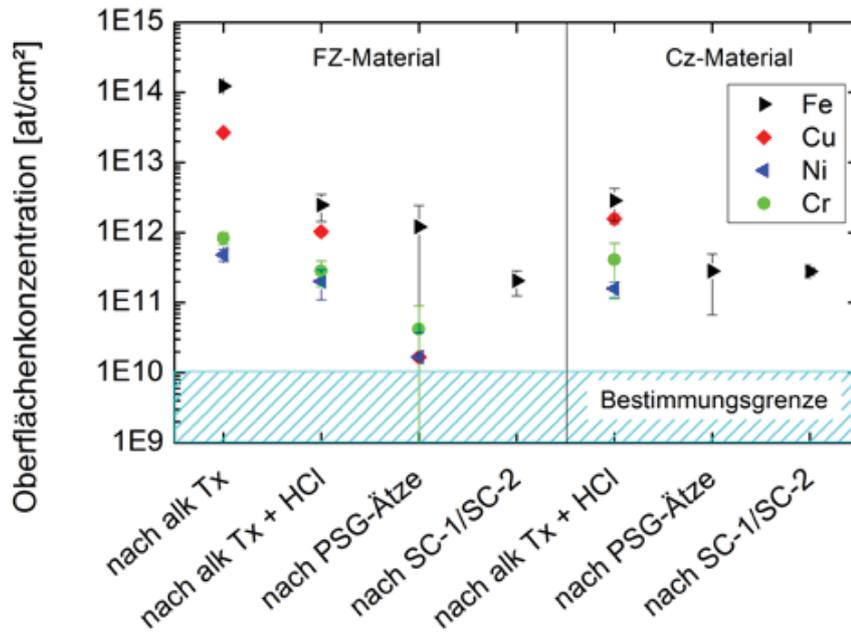


Abbildung 4.1: Oberflächenkonzentration der Metalle Fe, Cu, Ni und Cr nach relevanten nasschemischen Prozessschritten (nach Textur, nach PSG-Ätze und nach Reinigung vor Passivierung) in der Fertigungskette von (PERC) Solarzellen. Mittelwert und Standardabweichung berechnet aus zwei Werten, jeder Wert wurde drei mal gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Im hellblau hinterlegten Bereich befindet sich die Bestimmungsgrenze der analysierten Elemente. Nachgestellt aus [179].

Nach alkalischer Textur liegt eine hohe Metallkonzentration auf der Probenoberfläche vor. Hierbei sind die Werte von Fe und Cu besonders hoch mit Konzentrationswerten $> 10^{13}$ at/cm². Zu Beginn der Fertigungskette befinden sich auf der Probenoberfläche noch größere Mengen an Metallkontaminationen, die aus dem Sägeprozess zur Si Wafer Herstellung resultieren und in den ersten Prozessschritt (Sägeschadenätze oder alkalische Textur) verschleppt werden. Zudem werden Metallkontaminationen kaum in der alkalischen Lösung ohne oxidierende Komponente in Lösung gebracht und werden daher an der Oberfläche adsorbiert. Im nachfolgenden Prozessschritt (HCl) wird ein Teil der Metallkontaminationen komplexiert und in Lösung gebracht, so dass die Oberflächenkonzentration abgesenkt wird. Bei der Ausbildung des pn-Überganges, der in der Regel über eine thermische

Diffusion erfolgt, werden in der Folge über Austauschprozesse mit den Dotieratomen (Gettern) metallische Verunreinigungen aus dem Si-Volumen und von der Oberfläche entfernt, die sich anschließend in der bei der Diffusion entstehenden Glasschicht (PSG oder BSG) sammeln. Bei der nachfolgenden Entfernung dieser Glasschicht geht somit die Oberflächenkonzentration zurück. Werden die Proben im Anschluss gereinigt (SC-1/SC-2) können alle Metalle bis auf Fe vollständig von der Oberfläche entfernt werden. Die verbleibende Fe Oberflächenkonzentration liegt bei $2 \cdot 10^{11}$ at/cm². Die Werte für die anderen Metalle liegen unter der Bestimmungsgrenze.

Besonders kritisch sind Metallkontaminationen wie Eisen (Fe) insbesondere für p-dotiertes Material (Ausbildung von Fe-B Paaren) [216–218] und Kupfer (Cu) insbesondere für n-dotiertes Material (schnelle Eindiffusion und Ausbildung von Präzipitaten in defektreichen Regionen), da es durch die Eindiffusion der Metalle in das Si-Material zur Ausbildung von Rekombinationszentren kommen kann [219,220]. Fe und Cu gelten zudem als häufigste Kontaminationen in der Solarzellenherstellungskette. Der aus der Eindiffusion von Nickel (Ni) und Chrom (Cr) in das Si Material resultierende Einfluss auf die Qualität von Solarzellen ist noch ungeklärt, jedoch ist aus diversen Untersuchungen zu Fe und Cu (die ebenfalls Metalle der 3d Gruppe sind) bekannt, dass die Eindiffusion von Metallen schon in geringen Mengen einen negativen Einfluss auf die Zellqualität haben kann.

4.2.2 *Methode zur Evaluierung der Reinigungswirkung*

Zur Evaluierung der Reinigungswirkung einer Lösung ist es zunächst wichtig Proben mit einer definierten Metallkonzentration wiederholbar herstellen zu können um die Konzentration der Metalle vor und nach dem Reinigungsprozess bestimmen zu können. Während dem gezielten Kontaminationsprozess darf zudem die Probenoberfläche nicht angegriffen werden, da dies einen negativen Einfluss auf die

Passivierungsqualität haben kann, wenn die Proben nicht nur zur Kontaminationsanalyse verwendet werden. Um die Evaluierung durchzuführen wurde wie im Flussdiagramm in **Abbildung 4.2** dargestellt vorgegangen. Für die Untersuchung wurden Si Proben mit glanzgeätzter Oberfläche (wie vom Hersteller *Siltronic* erhalten) verwendet. Zunächst wurden alle Proben einer SC-1/SC-2 Reinigung unterzogen um die vorliegenden Metallkontaminationen zu entfernen. Im Anschluss wurden die Proben einer verdünnten alkalischen Lösung aus KOH (5 wt%) und H₂O₂ (10 g/l), der 1 mg/l Fe und Cu (aus einer zertifizierten Metallstandardlösung mit einer Konzentration von 1 g/l die zur Kalibrierung für AAS Analysen verwendet wird) zugesetzt wurde, für 10 min ausgesetzt. Das H₂O₂ in der Lösung hat die Funktion einen unkontrollierten Ätzangriff durch die KOH der zum Anrauen der Probenoberfläche führt zu unterbinden. Nach der Kontamination in der alkalischen Lösung werden die Proben in DI-H₂O gespült und mit N₂ getrocknet. Als Nächstes kann die Reinigungswirkung der zu untersuchenden Lösung getestet werden. Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten: Zum einen kann die Metallkonzentration auf der Probenoberfläche (nach jedem Prozessschritt) mittels DSE-AAS bestimmt werden. Zum andern können die Proben passiviert und einem Hochtemperaturschritt ausgesetzt werden um die effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} mittels QSSPC zu bestimmen (siehe Kapitel 3.2.1 und 3.4.2). Wird die Metallkonzentration bestimmt, so werden nur die ersten drei Schritte im Flussdiagramm und die dazugehörigen DSE-AAS Analysen durchgeführt. Soll die Passivierungsqualität bestimmt werden so werden alle Prozessschritte im Flussdiagramm durchlaufen, jedoch wird auf die DSE-AAS Analyse Schritte verzichtet.

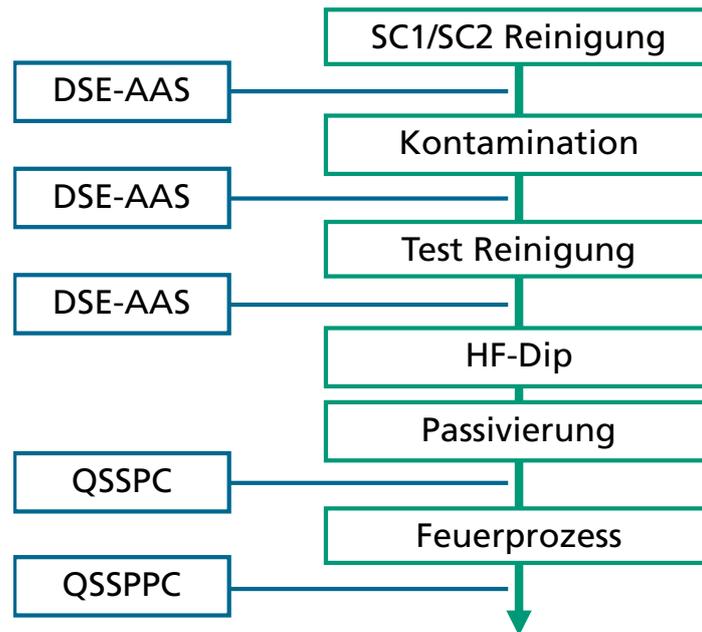


Abbildung 4.2: Vorgehen bei Evaluierung der Reinigungswirkung. In grüner Farbe sind die Prozessschritte dargestellt in blauer Farbe die Analysemethoden die nach den jeweiligen Prozessschritten durchgeführt werden zur Bestimmung der Metallkonzentration oder der Passivierungsqualität.

Um die Eignung der Methode zu prüfen wurde diese mit der SC-1/SC-2 Reinigung als „Test-Reinigung“ durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen wurde das Experiment mehrfach wiederholt. Die Ergebnisse der beiden Experimente sind in **Abbildung 4.3** dargestellt. Wie zunächst zu sehen ist, ist die Reproduzierbarkeit der Methode sehr gut. In beiden unabhängig durchgeführten Experimenten ergeben sich die gleichen Tendenzen und es werden sowohl nach Reinigung wie nach gezielter Kontamination vergleichbare Fe und Cu Oberflächenkonzentrationen gefunden. Nach der ersten SC-1/SC-2 Reinigung liegen die Werte für Fe bei $8,0 \cdot 10^{10}$ bzw. $4,5 \cdot 10^{10}$ at/cm², die für Cu bei $3,8 \cdot 10^{10}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{10}$ at/cm². Die Proben, die mit 0,1 mg/l Metallkonzentration in der Lösung kontaminiert wurden, weisen eine Oberflächenkonzentration von $1,6 \cdot 10^{13}$ bzw. $1,2 \cdot 10^{13}$ at/cm² für Fe und $1,1 \cdot 10^{12}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{12}$ at/cm² für Cu auf. Bei einer Metallkontamination mit 1,0 mg/l lag die Fe Oberflächenkonzentration bei $3,5 \cdot 10^{13}$ bzw. $3,3 \cdot 10^{13}$ at/cm², die von Cu bei $4,0 \cdot 10^{12}$ bzw.

$4,3 \cdot 10^{12}$ at/cm². Nach der zweiten Reinigung („Test Reinigung“) nach Kontamination wurden vergleichbare Werte wie nach der ersten SC-1/SC-2 Reinigung erreicht, bis auf einen leicht erhöhten Fe Wert von $3,4 \cdot 10^{11}$ at/cm² im 1. Experiment nach Kontamination mit 1,0 mg/l Metallen in Lösung. Da im zweiten Experiment die Ausgangswerte nach der zweiten Reinigung wieder erreicht werden ist im 1. Experiment von einem Ausreißer auszugehen. Basierend auf die erhaltenen Ergebnisse kann gefolgert werden, dass die Methode zur Evaluierung der Reinigungswirkung mittels DSE-AAS geeignet ist.

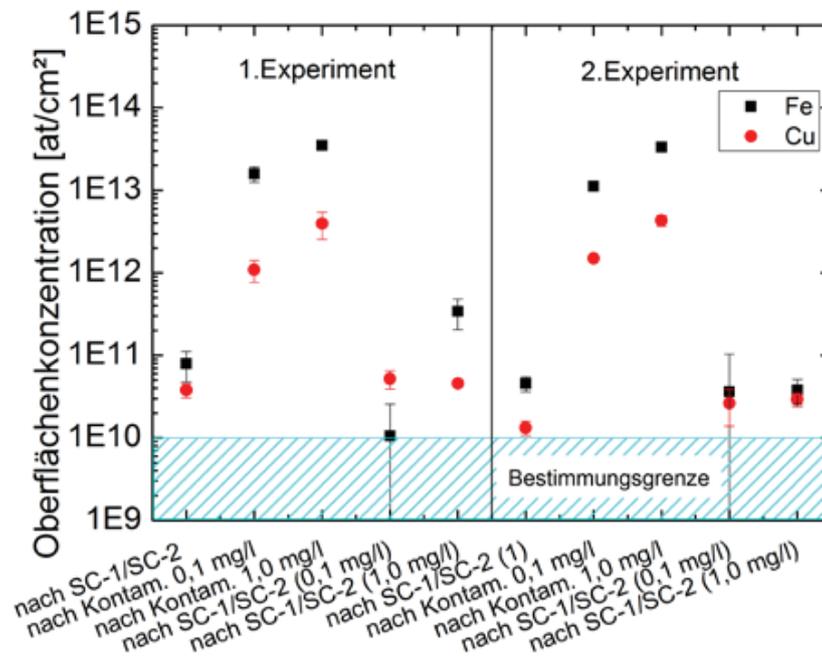


Abbildung 4.3: Oberflächenkonzentration der Metalle Fe und Cu nach Reinigung, nach gezielter Kontamination mit 0,1 und 1,0 mg/l Fe und Cu und nach erneuter Reinigung für zwei unabhängige Experimente. Mittelwert und Standardabweichung berechnet aus zwei Werten, jeder Wert wurde drei mal gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Im hellblau hinterlegten Bereich befindet sich die Bestimmungsgrenze der analysierten Elemente.

Die Evaluierung der Reinigungswirkung über die Bestimmung von τ_{eff} ergibt ebenfalls vergleichbare Werte nach der ersten und der zweiten SC-1/SC-2 Reinigung. Im ersten Experiment werden hohe durchschnittliche τ_{eff} Werte von 620-768 μ s erzielt. Dies ist unabhängig

davon ob die Proben nur gereinigt oder kontaminiert und erneut gereinigt wurden. Im 2. Experiment werden ebenfalls sehr hohe durchschnittliche τ_{eff} Werte von 900-1000 μs erhalten. Die beobachteten Schwankungen der τ_{eff} Werte werden für alle Experimente dieser Art beobachtet. Diese Schwankungen können durch Inhomogenitäten des Passivierungsschichtsystems und dessen Aktivierung resultieren. Liegen die Werte in einem Experiment auf einem vergleichbaren und hohen Niveau mit $\tau_{eff} > 400 \mu\text{s}$, so kann gefolgert werden, dass die Passivierungsqualität nicht durch die Reinigungswirkung beeinflusst wurde.

4.2.3 *Reinigungswirkung $\text{O}_3+\text{HF}+\text{HCl}$*

Nachdem im vorangegangenen Kapitel eine Methode zur Evaluierung der Reinigungswirkung vorgestellt wurde, wurde diese zur Charakterisierung des neuen im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ozonbasierten Reinigungsverfahren angewendet. Details zum Aufbau des Prozessbeckens sind Kapitel 3.1.1 zu entnehmen. Zunächst wurde die Reinigungswirkung anhand der auf der Oberfläche verbleibenden Metallkonzentration (für Fe und Cu) bestimmt. Hierbei wurde untersucht, ob es einen Zusammenhang zwischen der Reinigungswirkung und der Variation der Prozessparameter gibt. Es wurde jeweils ein Prozessparameter variiert und die beiden anderen Prozessparameter konstant belassen um Abhängigkeiten identifizieren zu können. Die Expositionszeit betrug bei allen Prozessen 1 Minute. Im ersten Experiment wurde untersucht, ob es eine Abhängigkeit von der HF-Konzentration in der Lösung gibt. Die Reinigungswirkung wurde für Lösungen mit HF-Konzentrationen von 2,5 und 5,0 g/l, einer konstanten HCl-Konzentration von 0,3 g/l und einer O_3 Konzentration von 15 mg/l analysiert. Wie in **Abbildung 4.4** dargestellt, werden nach beiden Reinigungsprozessen unabhängig von der HF-Konzentration für Fe und Cu vergleichbare Oberflächenkonzentrationen gefunden, wenn die

Abweichung der Einzelwerte berücksichtigt wird. Die Fe Oberflächenkonzentration nach Reinigung bei einer HF Konzentration von 2,5 g/l liegt bei $2,1 \cdot 10^{12}$ at/cm², bei 5,0 g/l bei $1,3 \cdot 10^{12}$ at/cm². Für Cu wurde eine Oberflächenkonzentration von $1,8 \cdot 10^{11}$ at/cm² bei 2,5 g/l HF und eine von $2,9 \cdot 10^{11}$ at/cm² bestimmt.

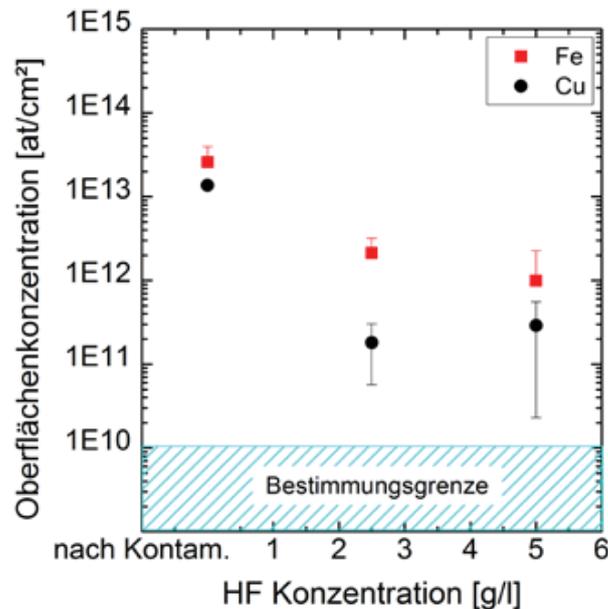


Abbildung 4.4: Fe und Cu Oberflächenkonzentration nach gezielter Kontamination (1 mg/l) und nach Reinigung in einer O₃+HF+HCl Lösung mit konstanter HCl und O₃ Konzentration und variierender HF Konzentration (2,5 und 5,0 g/l). Mittelwert und Standardabweichung berechnet aus zwei Werten, jeder Wert wurde drei mal gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Im hellblau hinterlegten Bereich befindet sich die Bestimmungsgrenze der analysierten Elemente.

Im zweiten Experiment wurde die Reinigungswirkung in Abhängigkeit von der O₃ Konzentration bei 15, 30 und 45 mg/l bestimmt. Die HF-Konzentration lag konstant bei 5,0 g/l und die HCl-Konzentration bei 0,3 g/l. Bei einer O₃ Konzentration von 30 mg/l wurden für Fe und Cu die niedrigsten Werte gemessen. Der Oberflächenkonzentration für Fe lag bei $2,4 \cdot 10^{11}$ at/cm², die für Cu unter der BG. Für O₃ Konzentrationen von 15 und 45 mg/l wurden jedoch höhere Oberflächenkonzentrationen für beide Metalle gemessen, so dass erwartet wird, dass

keine Abhängigkeit der Reinigungswirkung von der O_3 Konzentration vorliegt (siehe **Abbildung 4.5**).

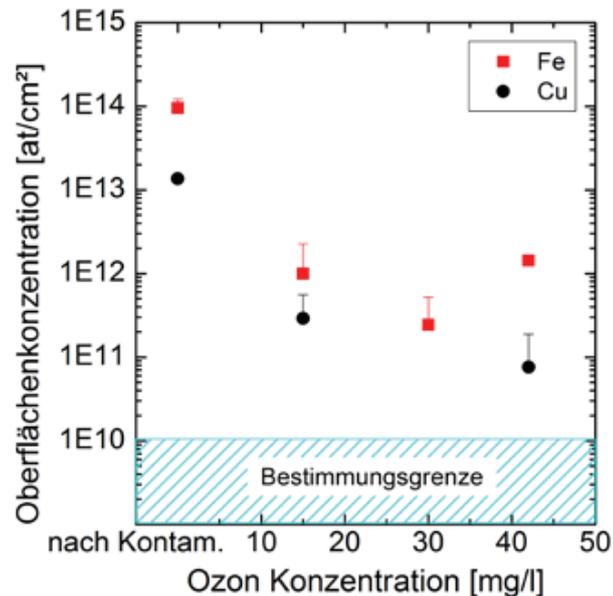


Abbildung 4.5: Fe und Cu Oberflächenkonzentration nach gezielter Kontamination (1 mg/l) und nach Reinigung in einer $O_3+HF+HCl$ Lösung mit konstanter HCl- und HF-Konzentration und variierender O_3 Konzentration (15, 30 und 45 mg/l). Mittelwert und Standardabweichung berechnet aus zwei Werten, jeder Wert wurde drei mal gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Im hellblau hinterlegten Bereich befindet sich die Bestimmungsgrenze der analysierten Elemente.

Im dritten Experiment wurde die Reinigungswirkung in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration für die Konzentrationen 1, 5 und 10 g/l bestimmt. Die HF-Konzentration lag konstant bei 2,5 g/l, die O_3 Konzentration bei 15 mg/l. Mit zunehmender HCl-Konzentration ist eine Abnahme der Fe und Cu Oberflächenkonzentration zu beobachten. Die Cu Oberflächenkonzentration wird bereits bei einer HCl-Konzentration von 1 g/l stark reduziert von einem Ausgangswert von $1,5 \cdot 10^{13}$ auf $3,9 \cdot 10^{10}$ at/cm². Für höhere HCl-Konzentrationen von 5 und 10 g/l liegen die Werte unter der Bestimmungsgrenze. Die Fe Oberflächenkonzentration konnte von $8,2 \cdot 10^{13}$ auf $1,2 \cdot 10^{12}$ at/cm² für eine HCl-Konzentration von 1 g/l reduziert werden. Für höhere Konzentra-

tionen von 5 und 10 g/l gingen die Werte zunächst auf $8,2 \cdot 10^{11}$ at/cm² zurück und lagen schließlich unter der Bestimmungsgrenze. Es kann gefolgert werden, dass eine höhere HCl Konzentration sich positiv auf die Reinigungswirkung der Lösung auswirkt und das im Vergleich zur SC-1/SC-2 Reinigung trotz kürzerer Expositionszeit (1 min gegenüber 10 min) und niedrigerer Prozesstemperatur (30°C gegenüber 65°C) eine vergleichbare oder teilweise verbesserte Reinigungswirkung erzielt werden kann. Durch die kombinierte Wirkung des stark oxidierend wirkenden Ozons mit der komplexierenden Komponente HCl und der SiO₂ ätzenden Komponente HF, können auch Metallkontaminationen mit hohem Redoxpotential (wie beispielweise Cu), die zunächst oxidiert werden müssen, erfolgreich entfernt werden. Zudem wird einer erneuten Adsorption von Metallkontaminationen an der Oberfläche durch die kontinuierlich ablaufende Oxidations-Ätz-Reaktion und die komplexierende und zugleich oxidierende Wirkung der Chlorid-Ionen entgegengewirkt.

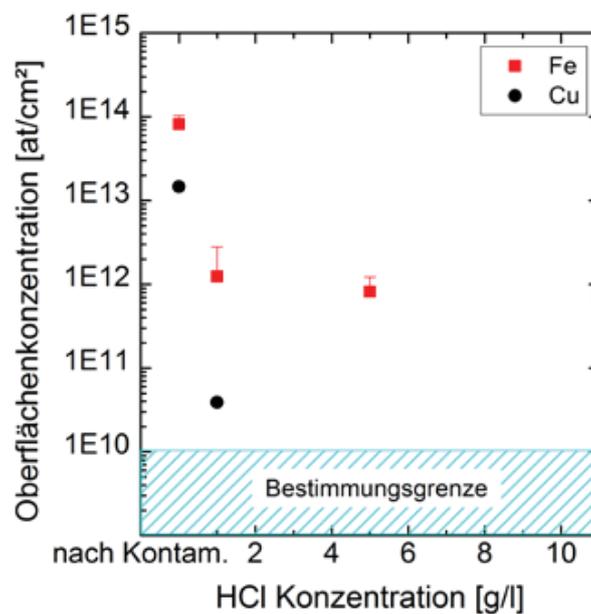


Abbildung 4.6: Fe und Cu Oberflächenkonzentration nach gezielter Kontamination (1 mg/l) und nach Reinigung in einer $O_3+HF+HCl$ Lösung mit konstanter O_3 und HF Konzentration und variierender HCl Konzentration (1, 5 und 10 g/l). Mittelwert und Standardabweichung berechnet aus zwei Werten, jeder Wert wurde drei mal gemessen und daraus der Mittelwert gebildet. Im hellblau hinterlegten Bereich befindet sich die Bestimmungsgrenze der analysierten Elemente.

4.3 Einfluss Reinigung auf Passivierungsqualität

4.3.1 Bestimmung von τ_{eff} an symmetrischen Teststrukturen

In Kapitel 4.2.2 wurde eine Methode zur Evaluierung der Reinigungswirkung vorgestellt. Als erste Option wurde die Reinigungswirkung mittels DSE-AAS untersucht. Als zweite Option sollte die Reinigungswirkung über die Bestimmung der Minoritätsträger-Lebensdauer τ_{eff} an symmetrischen Teststrukturen mit dem strukturellen Aufbau der Rückseite einer TOPAS PERC Solarzelle erfolgen. Der schematische Aufbau einer TOPAS PERC Solarzelle ist in Abbildung 1.6 des Kapitels 1.2.3 dargestellt. Die Proben wurden wie in Kapitel 3.5.2

beschrieben hergestellt. Da im vorangegangenen Kapitel ein Einfluss der HCl-Konzentration der $O_3+HF+HCl$ Lösung auf die Reinigungswirkung beobachtet wurde, wurde untersucht, ob sich dieser auch anhand der resultierenden Passivierungsqualität in der Minoritätladungsträger-Lebensdauer τ_{eff} widerspiegelt. Wie in Abbildung 4.7 dargestellt, wird höchstens ein minimaler Einfluss auf die Passivierungsqualität beobachtet bei den Proben, die in einer Lösung ohne Zugabe von HCl oder mit nur 0,2 g/l HCl gereinigt wurden. Die τ_{eff} Werte dieser Proben sind etwas niedriger als die für höhere HCl-Konzentrationen und den SC-1/SC-2 Referenzprozess. Der höchste Wert $\tau_{eff}= 466 \mu s$ wird für die SC-1/SC-2 gereinigten Proben erzielt. Für die O_3 -basierte Reinigung konnte eine maximale $\tau_{eff}= 447 \mu s$ bei einer HCl-Konzentration von 0,8 g/l gemessen werden. Für fast alle Prozesse lag $\tau_{eff} > 400 \mu s$ und es gab wenig Schwankungen der erzielten Werte untereinander. Es kann somit gefolgert werden, dass die Passivierungsqualität nicht durch die Reinigungswirkung beeinflusst wurde für HCl-Konzentrationen $c_{HCl}>0,5 \text{ g/l}$.

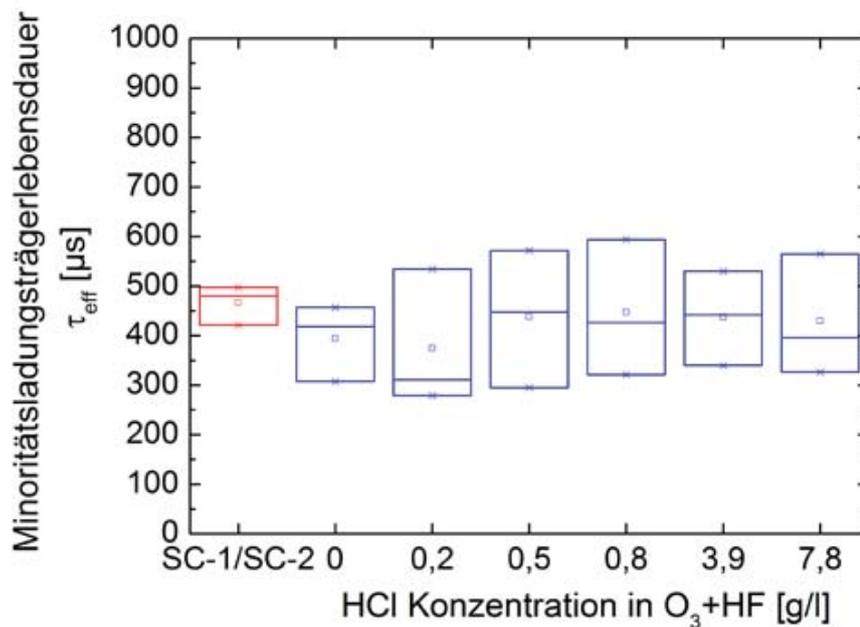


Abbildung 4.7: Minoritätsladungsträgerlebensdauer nach Feuerprozess für symmetrische Teststrukturen die mit einer O₃+HF+HCl Lösung mit konstanter O₃ (15 mg/l) und HF Konzentration (2,5 g/l) und variierender HCl Konzentration (0, 0,2, 0,5, 0,8, 3,9, und 7,8 g/l) 1 min bei 30°C oder mit dem SC-1/SC-2 Referenzprozess gereinigt wurden.

4.3.2 Einfluss der O₃+HF+HCl Reinigungslösung auf Proben mit diffundiertem Emitter

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass während der Durchführung von Reinigungsprozessen ein gewisser Materialabtrag durch nasschemisches Ätzen erfolgen kann. Der resultierende Materialabtrag ist stark von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Beispielweise wird während dem SC-1 Prozess, wie in Kapitel 1.2.10 beschrieben, die Si Oberfläche durch H₂O₂ oxidiert und die entstehende Oxidschicht gleichzeitig wieder durch die OH⁻ Ionen in der Lösung geätzt. Je nachdem was für ein Verhältnis der beiden Komponenten in der Lösung vorliegt, läuft die Ätzreaktion schneller oder langsamer ab. Für die hier untersuchte O₃+HF+HCl Reinigungslösung wird erwartet, dass die Geschwindigkeit der Ätzreaktion ebenfalls abhängig ist von

der Konzentration der oxidierenden Komponente Ozon und der ätzenden Komponente HF. Der Einfluss der dritten Komponente HCl (komplexierende Komponente) wird ebenfalls untersucht, um einen Einfluss dieser auf den Ätzabtrag ausschließen zu können. Auf der Vorderseite einer Solarzelle befindet sich meist der Emitter. Wird dieser während eines nasschemischen Prozesses geätzt, so verändert sich dessen Dotierstoffkonzentration und somit der Schichtwiderstand. Ist das Emitter-Dotierprofil bekannt, so kann über die Messung des Schichtwiderstandes R_{sh} bestimmt werden, wieviel während des Ätz- oder Reinigungsprozesses abgetragen wurde. Für die Auswertung werden die untersuchten Emitterdotierprofile skaliert und der Abtrag wird aus der Differenz der Schichtleitfähigkeit \sum_{sh} (was R_{sh}^{-1} entspricht) vor und nach dem Prozess bestimmt wie von Kimmerle *et al.* beschrieben [221]. Ein gewisser Materialabtrag ist meist erwünscht, da dadurch inaktiver Phosphor entfernt und die Oberflächenkonzentration abgesenkt werden kann. Dies wiederum führt zu einer Absenkung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und der Auger-Rekombination. Es ist jedoch wichtig, dass der Emitter nicht zu stark rückgeätzt wird, so dass er noch ausreichend leitfähig ist und für Industrieanwendungen mit Siebdruckmetallisierung kontaktiert werden kann.

4.3.2.1 Bestimmung des Ätzabtrags und dessen Einfluss auf J_{0e}

Die Bestimmung des Ätzabtrags wurde wie oben beschrieben für Proben mit Emitter mit bekanntem Dotierstoffprofil über den Schichtwiderstand durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung des Ätzabtrags über Wiegen mit einer Feinwaage für längere Prozesszeiten, die bewirken dass der Abtrag messbar ist.

Zunächst werden die Ergebnisse, die durch die Messung des Schichtwiderstands bestimmt wurden, dargestellt. Wie bei der Bestimmung der Reinigungswirkung und τ_{eff} wird der Ätzabtrag in Abhängigkeit von

einer Prozessparametervariation bestimmt, um den Einfluss der einzelnen Komponenten der $O_3+HF+HCl$ Lösung zu bestimmen. Für die Untersuchung wurden symmetrische Proben mit texturierter Oberfläche und dem für TOPAS PERC Zellen verwendeten Emitter mit einem Ausgangsschichtwiderstand von 90 Ohm/sq. hergestellt und bei unterschiedlichen Konzentrationen der Einzelkomponenten der $O_3+HF+HCl$ Lösung ausgesetzt. In jedem Experiment wurden zwei Komponenten unverändert belassen und eine Komponente variiert. Alle Prozesse wurden bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt, wobei zu beachten ist, dass es nach einer gewissen Zeit durch die Abwärme der Rezirkulationspumpe zu einer leichten Erwärmung der Prozesslösung von 30 auf 34°C kam, als das Experiment zur Variation der HCl Konzentration durchgeführt wurde. Die Expositionszeit betrug 1 Minute. Im ersten Experiment wurde untersucht, ob es eine Abhängigkeit von der HF-Konzentration in der Lösung gibt. Die Änderung der Schichtwiderstandsdifferenz wurde für Lösungen mit HF-Konzentrationen von 2,5 und 5,0 g/l, einer konstanten HCl-Konzentration von 0,3 g/l und einer O_3 Konzentration von 15 mg/l bestimmt. Wie Abbildung 4.8 zu entnehmen ist, wurde keine Abhängigkeit der Schichtwiderstandsdifferenz und somit des Abtrags in Abhängigkeit von der HF Konzentration beobachtet.

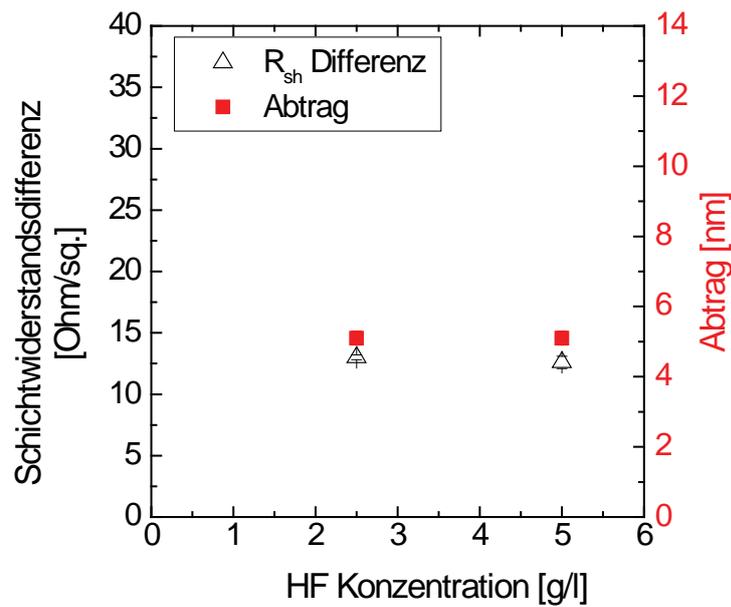


Abbildung 4.8: Schichtwiderstandsdifferenz und Abtrag Werte nach 1-minütiger Expositionszeit in einer Lösung mit einer HF Konzentration von 2,5 und 5,0 g/l.

Im nächsten Schritt des Experiments wurde die Ozonkonzentration der Lösung variiert und die Schichtwiderstandsdifferenz für O_3 Konzentrationen von 15, 30 und 45 mg/l bestimmt. Die HF-Konzentration lag konstant bei 5,0 g/l und die HCl-Konzentration bei 0,3 g/l. Es wurde beobachtet, dass die Schichtwiderstandsdifferenz und somit der Abtrag mit zunehmender O_3 Konzentration in der Lösung (Abbildung 4.9) ansteigt. In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse des dritten Experiments, in dem der Einfluss der HCl Konzentration untersucht wurde, dargestellt. Im Rahmen des Experiments wurde ein leichter Anstieg der Schichtwiderstandsdifferenz um 20% beobachtet. Da es während dem Experiment zu einer Erhöhung der Temperatur der Lösung kam, ist dieser Effekt nicht eindeutig der Steigerung der HCl-Konzentration zuzuordnen, vielmehr wird erwartet, dass eine Steigerung der Ätzrate um bis zu 30% auf die Erhöhung der Temperatur von 4 K zurückzuführen sind.

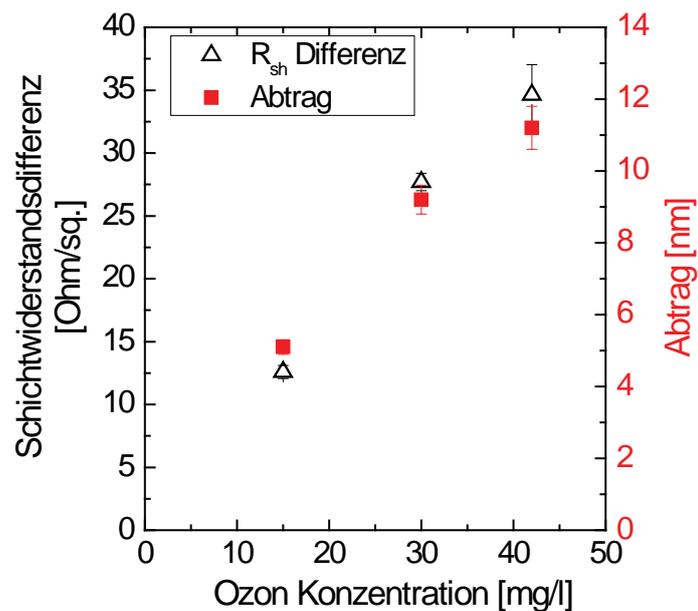


Abbildung 4.9: Schichtwiderstandsdifferenz und Abtrag Werte nach 1-minütiger Expositionszeit in einer Lösung mit einer O₃ Konzentration von 15, 30 und 40 mg/l.

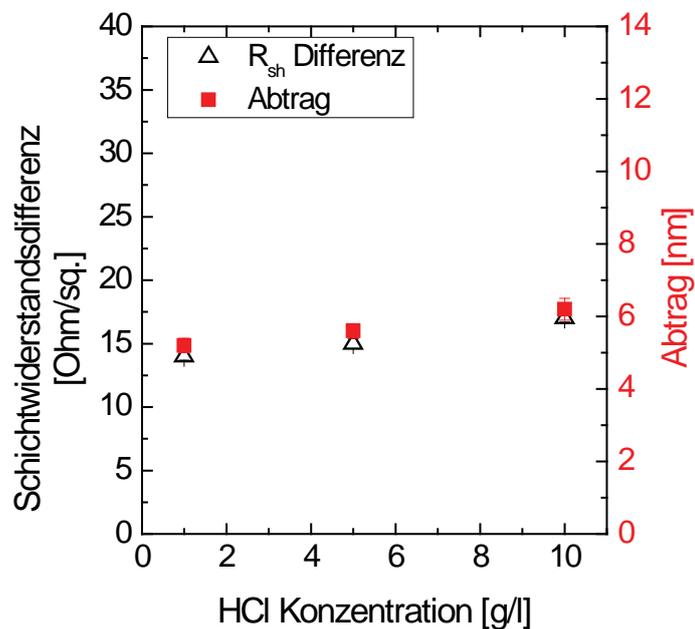


Abbildung 4.10: Schichtwiderstandsdifferenz und Abtrag Werte nach 1-minütiger Expositionszeit in einer Lösung mit einer HCl Konzentration von 0,3, 5,0 und 10,0 g/l.

In einem letzten Experiment zum Abstecken der Prozessparameter mit Einfluss auf die Ätzreaktion wurde die Abhängigkeit von der Expositionszeit betrachtet. Die Konzentrationen der Einzelkomponenten

blieben unverändert während des Experiments ($O_3=15$ mg/l, $HCl=0,3$ g/l, $HF=2,5$ g/l). Es wurde beobachtet, dass wie erwartet der Ätzabtrag mit zunehmender Expositionszeit zunimmt. Für den analysierten Bereich des Emitters wurde ein linearer Anstieg der Schichtwiderstandsdifferenz beobachtet. Des Weiteren wurde beobachtet, dass mit zunehmender Expositionsdauer die Standardabweichung der Mittelwerte der gemessenen Schichtwiderstandswerte größer wird. Daraus ist zu folgern, dass mit zunehmender Expositionsdauer die Prozesshomogenität abnimmt. Die Ergebnisse einer detaillierten Analyse bezüglich der Prozesshomogenität folgen im Laufe dieses Kapitels.

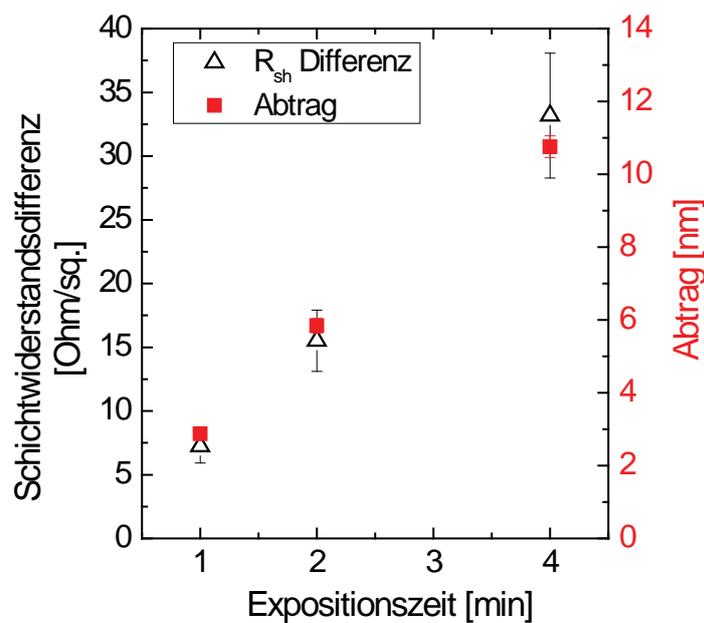


Abbildung 4.11: Schichtwiderstandsdifferenz und Abtrag Werte nach 1-, 3- und 4-minütiger Expositionszeit in einer Lösung mit unveränderten Konzentrationen der Einzelkomponenten.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die $O_3+HF+HCl$ Lösung eine gute Reinigungswirkung aufweist und die Option bietet gleichzeitig den Emitterschichtwiderstand gezielt anpassen zu können, wurden weitere Untersuchungen zum gezielten Rückätzen durchgeführt um den Prozess besser zu charakterisieren.

Für die Rückätzversuche wurden drei Emitter mit unterschiedlichen Ausgangsschichtwiderständen von 50, 75 und 90 Ohm/sq. verwendet. Beim 90 Ohm/sq. Emitter handelte es sich um den bereits im letzten Experiment analysierten, für TOPAS-PERC Solarzellen verwendeten Emitter. Der 75 Ohm/sq. Emitter entsprach dem Standardemitter, der 2011/2012 für Al-BSF Solarzellen verwendet wurde. Der 50 Ohm/sq. Emitter wurde gewählt, da dieser in Verbindung mit selektivem Laserdotieren und der Option auf gezieltes maskierungsfreies Rückätzen [24,181] als vielversprechende Alternative zum 90 Ohm/sq. TOPAS Emitter erwogen wurde. Um das Prozessfenster des Rückätzprozesses zum Erreichen eines Schichtwiderstands von ca. 100-110 Ohm/sq. abzustecken wurde eine Variation der Expositionszeit durchgeführt. Hierbei wurden die Konzentrationen der $O_3+HF+HCl$ Lösung so gewählt, dass eine gute Reinigungswirkung und ein nicht zu schneller Abtrag erfolgt ($O_3=15$ mg/l, $HCl=10$ g/l, $HF=2$ g/l). Der Abtrag für alle Emitter verhält sich für Expositionszeiten von 1 und 4 min gleich für alle Emitter. Nach 1 min werden ca. 5 nm, nach 4 min ca. 20 nm abgetragen. Bei einer Expositionszeit von 10 min variiert der Abtrag zwischen 40 und 45 nm. Der höchste Abtrag wird für den 50 Ohm/sq. Emitter bestimmt, der niedrigste für den 90 Ohm/sq. Emitter. Es wird vermutet, dass dies mit der höheren Dotierstoffkonzentration des 50 Ohm/sq. Emitter und dadurch bedingten Defekten verknüpft sein könnte. Die Schichtwiderstandsdifferenz wird mit zunehmender Prozesszeit größer, die beobachtete Ätzrate steigt mit sinkender Dotierstoffkonzentration. Beim 75 und 90 Ohm/sq. Emitter ist bei einer Prozesszeit von 10 min die Differenz besonders groß, da durch den Abtrag die Dotierstoffkonzentration bereits stark abgesenkt wurde (Abbildung 4.12).

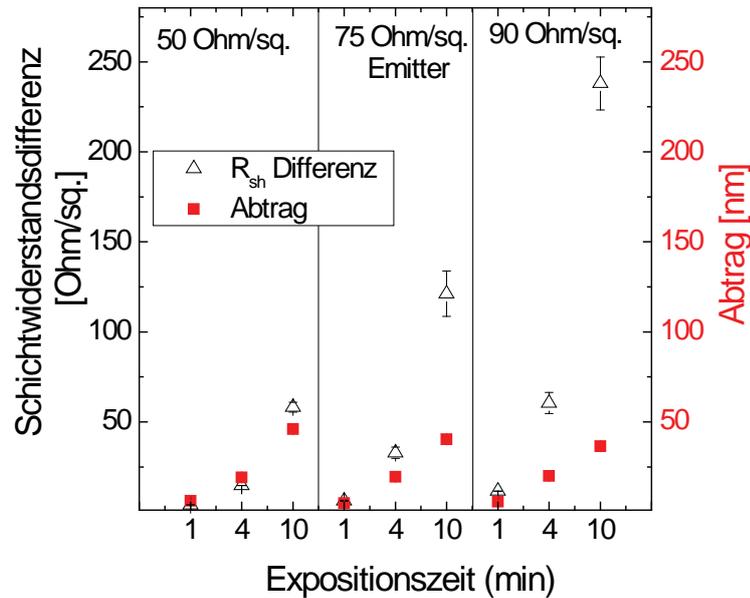


Abbildung 4.12: Schichtwiderstandsdifferenz und Abtrag Werte nach 1-, 4- und 10-minütiger Expositionszeit in einer Lösung mit unveränderten Konzentrationen der Einzelkomponenten.

Da sich während der thermischen Oxidation das Emitter Dotierprofil ändert, wurde der Schichtwiderstand vor (nach Reinigung bzw. Rückätzen) und nach thermischer Oxidation gemessen und die Differenz beider Werte bestimmt. Es ist hierbei von Vorteil, dass nach dem Rückätzen noch eine gewisse Konzentration an inaktivem Phosphor verbleibt, die sich während dem Oxidationsprozess im Emitter umverteilen kann und zu einer Absenkung der Rekombinationsrate führt. Die Schichtwiderstandsmessung nach Oxidation wurde für den 50 und den 90 Ohm/sq. Emitter durchgeführt, da diese für den TOPAS Ansatz untersucht wurden. Der 75 Ohm/sq. Emitter, der für Al-BSF Industriezellen verwendet wird, wurde nicht berücksichtigt, da dieser standardmäßig keine thermische Oxidation durchläuft. Bei allen Prozessen nach denen die Schichtwiderstandsdifferenz nach Oxidation (Balken in Magenta, Abbildung 4.13) negativ war, lag vor dem Oxidationsprozess inaktiver Phosphor vor, der während dem Oxidationsprozess umverteilt werden konnte. Es ist möglich, dass der 50 Ohm/sq. Emitter nach

10-minütiger Prozesszeit zu stark rückgeätzt wurde und somit nicht mehr im optimalen Prozessfenster liegt, um von einer Reduktion der Rekombination zu profitieren (Abbildung 4.13, links). Für den 90 Ohm/sq. Emitter scheint eine Expositionszeit von 1-2 min unter den verwendeten Bedingungen gut geeignet zu sein um einen vergleichbaren Schichtwiderstand von 100-110 Ohm/sq. wie nach SC-1/SC-2 Reinigung und von 80 Ohm/sq. nach Oxidation zu erreichen (Abbildung 4.13, rechts).

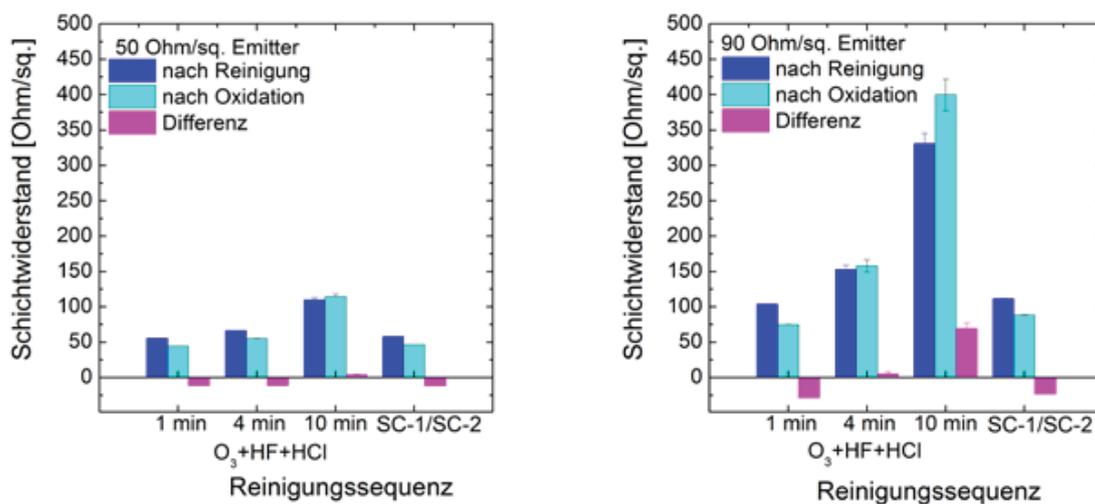


Abbildung 4.13: Schichtwiderstandswerte nach 1-, 4- und 10-minütiger Expositionszeit in einer Lösung mit unveränderten Konzentrationen der Einzelkomponenten und nach thermischer Oxidation. 50 Ohm/sq. Emitter (links), 90 Ohm/sq. Emitter (rechts).

Um zu prüfen, wie sich die J_{0e} Werte der rückgeätzten Proben verhalten, wurden diese einer SC-2 Reinigung (kein weiterer Abtrag) unterzogen. Danach wurden die Proben thermisch oxidiert und beidseitig eine ARC SiN_x Schicht (70 nm) mittels PECVD aufgebracht. Die Passivierung wurde in einem Kontaktfeuerschritt aktiviert und im Anschluss J_{0e} bestimmt wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben. Für den 50 Ohm/sq. Emitter konnten für den 10-minütigen O_3 -basierten Prozess ein Mittelwert für $J_{0e}=195 \text{ fA/cm}^2$ (Cz Material, p-Typ mit einem spezifischen Widerstand der Basis von $2,3 \text{ } \Omega\text{cm}$) erzielt werden. Für die

Proben mit dem 90 Ohm/sq. Emitter wurden mit dem O₃-basierten Prozess fast vergleichbare Ergebnisse wie für den SC1/SC2 Prozess erzielt (Mittelwert $J_{0e}=269 \text{ fA/cm}^2$ O₃+HF+HCl, Mittelwert $J_{0e}=230 \text{ fA/cm}^2$ SC-1/SC-2, Cz Material, p-Typ mit einem spezifischen Widerstand der Basis von 2,3 Ωcm) (Abbildung 4.14). Im Vergleich zum nicht nachbehandelten Emitter konnten die J_{0e} Werte durch den Rückätzprozess stark abgesenkt werden.

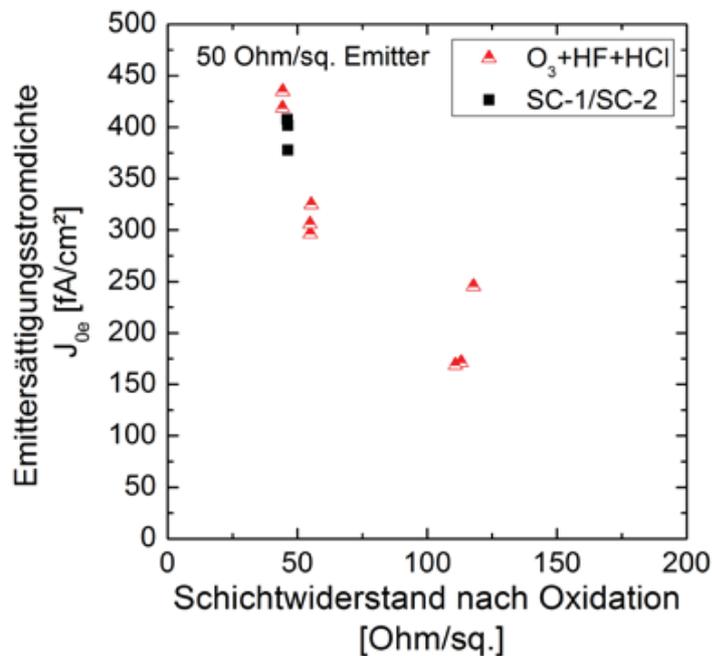


Abbildung 4.14: J_{0e} Werte aufgetragen über den Schichtwiderstand (nach Oxidation) für unterschiedlich rückgeätzte Proben mit 50 Ohm/sq. Ausgangsemitter.

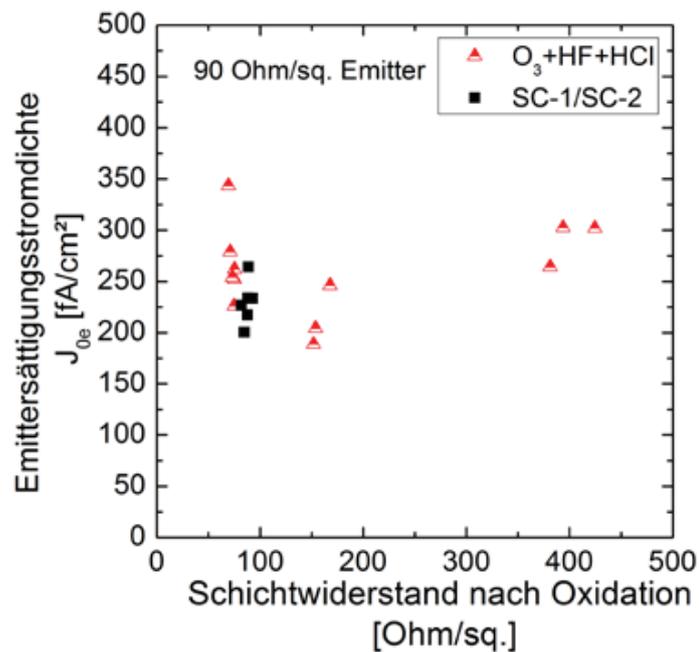


Abbildung 4.15: J_{oe} Werte aufgetragen über den Schichtwiderstand (nach Oxidation) für unterschiedlich rückgeätzte Proben mit 90 Ohm/sq. Ausgangsemitter.

Das Rückätzen des 50 Ohm/sq. Emitters hat funktioniert. Daher wurde dieses an einer Teststruktur mit unterschiedlich stark selektiv (Laser-) dotierten Bereichen getestet. Die Dotierstärke wurde über die Fluenz eingestellt [24,222]. Die Fluenz entspricht der Energie, die pro Fläche aufgebracht wird um den Dotierstoff aus der PSG Schicht in den Emitter einzutreiben. Der Schichtwiderstand der Testfelder mit unterschiedlich starker Dotierung wurde vor und nach Rückätzen mittels 4-Spitzen Messung bestimmt. Je höher die Fluenz, desto mehr und tiefer kann der Dotierstoff eingebracht werden. Für Fluenz Werte ab $0,2 \text{ J/cm}^2$ geht die Dotierung hoch und folglich der Schichtwiderstand zurück (Zustand vor Rückätzen). Betrachtet man die Schichtwiderstandswerte nach Rückätzen, so weisen die Bereiche, die bei einer Fluenz bis $0,25 \text{ J/cm}^2$ dotiert wurden, einen vergleichbaren Schichtwiderstand wie der nicht dotierte Bereich auf. Für Fluenz Werte $> 0,4 \text{ J/cm}^2$ (mit starker, tiefer Dotierung) wird nur eine geringfügige Erhöhung des Schichtwiderstands nach dem Rückätzprozess beobachtet (Abbildung 4.16).

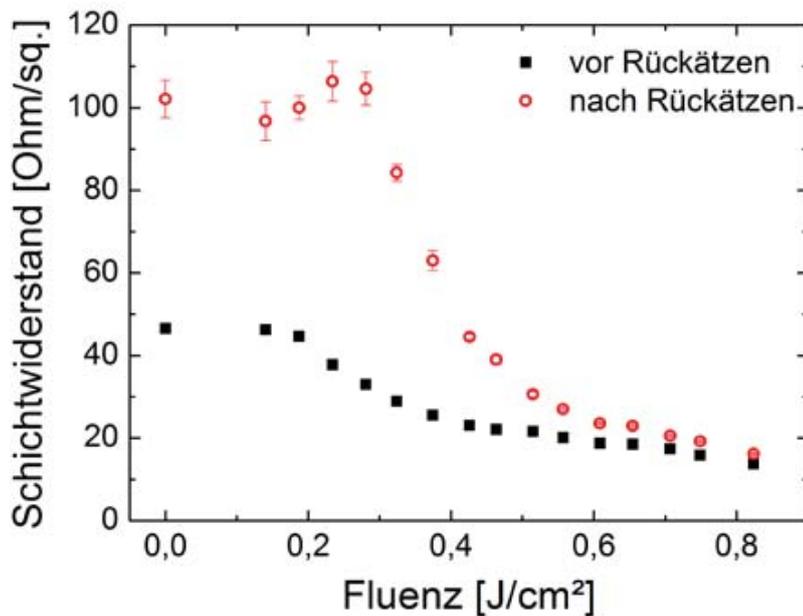


Abbildung 4.16: Auftragung des Schichtwiderstandes vor und nach Rückätzen mit $O_3+HF+HCl$ über die Fluenz.

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass ein mögliches Prozessfenster für das gezielte Einstellen des Schichtwiderstandes gefunden wurde. Des Weiteren konnte an ersten J_{0e} Proben gezeigt werden, dass mit dem O_3 -basierten Prozess fast vergleichbare Ergebnisse wie für den SC1/SC2 Prozess für den 90 Ohm/sq. Emitter erzielt werden konnten ($J_{0e}=269 \text{ fA/cm}^2$ $O_3+HF+HCl$, $J_{0e}=230 \text{ fA/cm}^2$ SC-1/SC-2, Cz Material). Für den 50 Ohm/sq. Emitter konnten für den 10-minütigen O_3 -basierten Prozess ebenfalls niedrige J_{0e} Werte erzielt werden ($J_{0e}=150 \text{ fA/cm}^2$, Cz Material). Zudem wurde gezeigt, dass der O_3 -basierte Prozess kompatibel ist mit einer selektiven Emitter Struktur.

Ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung der Emitterrückätze ist die Homogenität des Emitters über den Wafer. Diese wurde anhand der relativen Standardabweichung der Schichtwiderstände von 4-Spitzenmessungen mit 50x50 Punkten evaluiert. Je niedriger die relative Standardabweichung war, desto homogener war der Schichtwiderstand des Emitters über den Wafer verteilt. Da bei längeren

Expositionszeiten eine höhere Standardabweichung der Messwerte resultierte, wurde eine detaillierte Untersuchung der Homogenität durchgeführt. Hierbei wurde die Homogenität in Abhängigkeit von der Expositionszeit, von der Position im Prozesscarrier und von der Zirkulation (Zirkulationsgeschwindigkeit) bestimmt. Grundsätzlich wurde beobachtet, dass bedingt durch die Strömung im Prozessbecken und Abschattungen durch die Haltestangen des Carriers „Ätzmuster“ entstehen, die Inhomogenitäten bezüglich des Schichtwiderstands entsprechen. Die in blau dargestellten Strukturen haben einen geringeren Schichtwiderstand als der restliche in grün dargestellte Bereich der Probenoberfläche. In **Abbildung 4.17** ist die Position der Probe im Carrier, im Prozessbecken skizziert, an der zu erkennen ist, dass die Ätzmuster mit den Positionen der Haltestangen übereinstimmen.

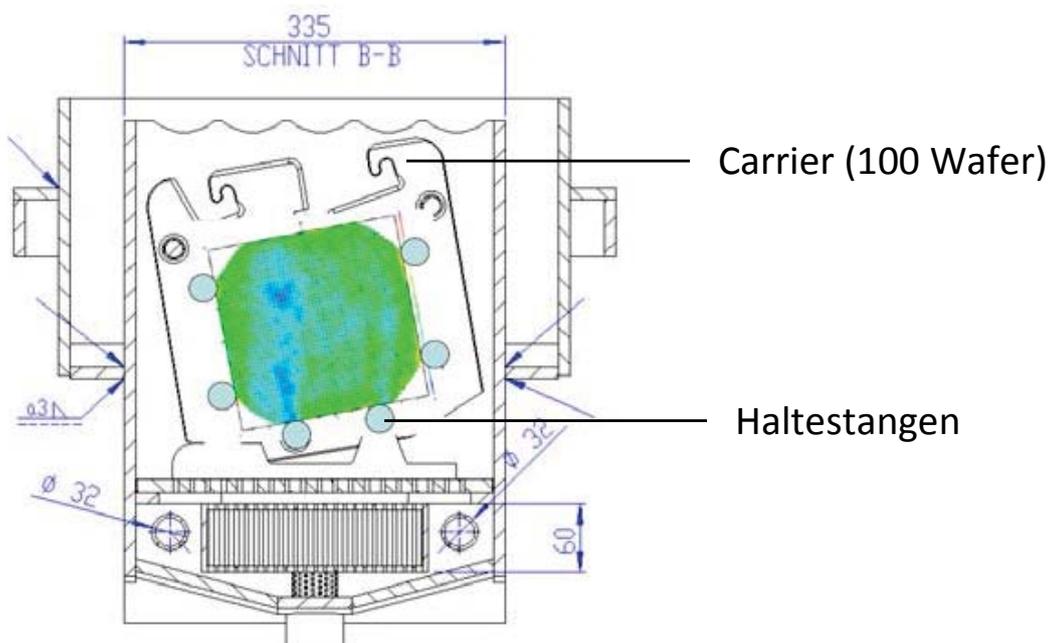


Abbildung 4.17: Position des Wafers im Carrier im Prozessbecken und Emitterhomogenität nach einer Emitterrückätze $O_3+HF+HCl$. Die in blau dargestellten Bereiche haben einen geringeren Schichtwiderstand als die in grün dargestellten Bereiche und wurden somit weniger stark geätzt.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob die Ätzmuster in Abhängigkeit von der Expositionszeit stärker werden. Es wurden hierfür 4-Spit-

zenmessungen nach Prozesszeiten von 3:45, 6:00 und 7:30 Minuten durchgeführt bei unveränderten Konzentrationen der Komponenten in der Prozesslösung ($O_3=30$ mg/l, $HCl=10$ g/l, $HF=2$ g/l). Für das Experiment wurde immer die gleiche Position im Carrier mit der zu analysierenden Probe (Ausgangsemittel mit $R_{sh}=50$ Ohm/sq.) besetzt um weitere Einflussparameter ausschließen zu können. Für längere Expositionszeiten wurde eine Zunahme der Inhomogenität beobachtet, die sich anhand der Ätzmuster und der mit der Prozesszeit höher werdenden Standardabweichung (Uni) erkennen ließ (**Abbildung 4.18**).

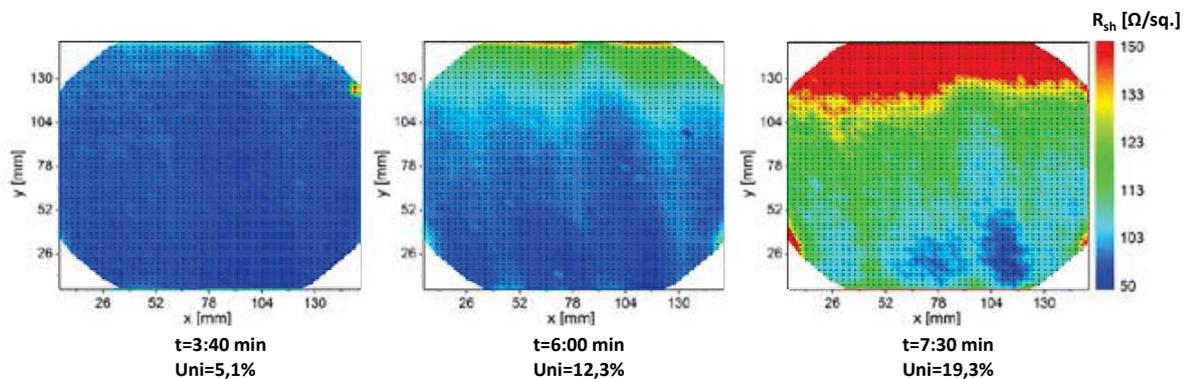


Abbildung 4.18: Homogenität des Schichtwiderstands über die Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Expositionszeit.

Um zu prüfen, ob die Ursache der Inhomogenitäten hauptsächlich durch die Expositionszeit zustande kommt, oder ob die Geschwindigkeit der Abtragsreaktions auch einen Einfluss hat, wurde untersucht, ob bei gleichem Abtrag aber unterschiedlich schnell ablaufenden Reaktionen die Inhomogenitäten im gleichen Maße auftreten. Zum Vergleich wurden zwei Proben mit dem gleichen Ausgangsemittel ($R_{sh}=50$ Ohm/sq., vergleichbarer Homogenität vor dem Rückätzprozess, Uni=1,2%) in einer Lösung mit unveränderter HF (2 g/l) und HCl (10 g/l) Konzentration bei unterschiedlicher O_3 Konzentration ($O_3=15$ und 30 mg/l) und Prozesszeit (t=2:30 und 4:10 min) rückgeätzt, so dass ein vergleichbarer Schichtwiderstand von ca. 100-110 Ohm/sq. erreicht wurde. Wie beim zuvor beschriebenen Experiment wurde

immer die gleiche Position im Carrier mit der zu analysierenden Probe besetzt um weitere Einflussparameter ausschließen zu können. Die 4-Spitzenmessungen der Proben ergeben, dass ähnlich starke Ätzmuster entstehen und eine vergleichbare Homogenität nach beiden Rückätzprozessen resultiert. Es wurden keine Unterschiede in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichem Abtrag beobachtet.

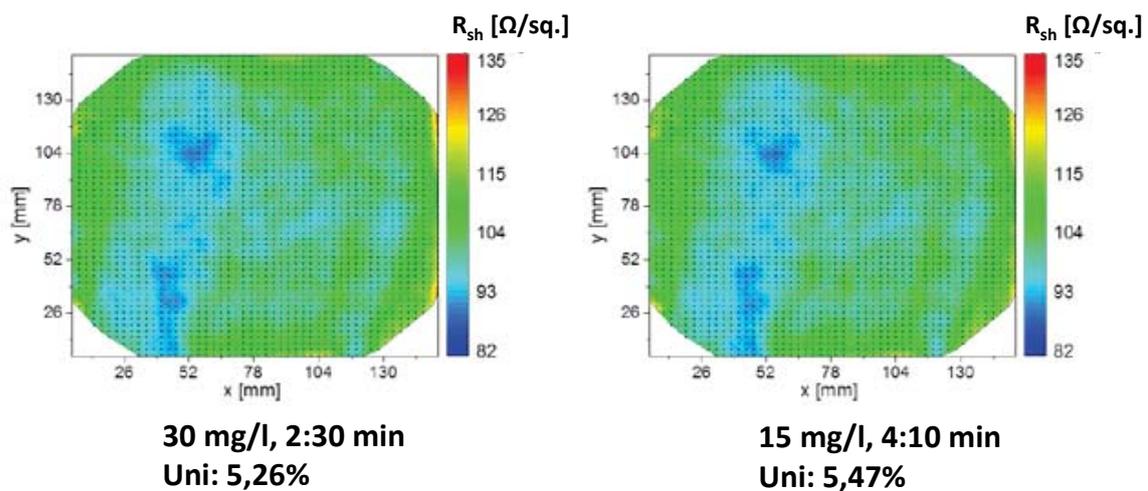


Abbildung 4.19: Homogenität des Schichtwiderstands über den Wafer; Unterschiedliche Ozonkonzentrationen und Prozesszeiten, die zum gleichen Schichtwiderstand nach dem Rückätzprozess führen.

Die Homogenität des Schichtwiderstandes ist nicht nur wichtig über die Probenoberfläche, sondern auch über die Positionen des Carriers hinweg. Deshalb wurde ein Carrier mit Dummy-Proben aufgefüllt und drei Positionen (vorne, mittig, hinten) mit Proben mit vorab bestimmtem Schichtwiderstand besetzt. Die vordere Position des Carriers befindet sich oberhalb des vorderen Teils des Zuflussrohres am Eingang zum Prozessbecken. Die Position in der Mitte liegt entsprechend über der Mitte und die hintere Position oberhalb des Endstücks des Zuflussrohres. Für den Versuch wurde der 90 Ohm/sq. TOPAS Emitter verwendet. Die Konzentrationen der Komponenten der Ätzlösung entsprachen $O_3=30$ mg/l, $HCl=10$ g/l und $HF=2$ g/l, die Prozesszeit betrug 2 Minuten. Der Schichtwiderstand der Probe, die sich an der

Position im vorderen Teil des Carriers befand, lag im Mittel bei 117 Ohm/sq. (Uni: 6,7%), im hinteren Teil des Carriers bei 104 Ohm/sq. (Uni: 4,3%). Die Schichtwiderstandswerte der Positionen, an denen sich die Haltepins des Carriers befinden wurden für die Auswertung der 4-Spitzenmessen herausgenommen, da diese Punkte systematisch abweichende Werte aufweisen und keine Prozessprobleme darstellen. Zusammenfassend lässt sich folgern, dass die Homogenität sich deutlich von der Position im Prozesscarrier unterscheidet und dass dieses Phänomen im Zusammenhang steht mit der Strömung im Becken. Diese ist nicht homogen, bedingt durch die bauliche Struktur des Zuflussrohrs, die überall gleich große Öffnungen hat. An den Positionen am Eingang zum Prozessbecken wurden bedingt durch eine kräftigere Strömung stärker ausgeprägte Ätzmuster beobachtet als auf der Seite des hinteren Teils des Zuflussrohrs wo nur eine schwächere Strömung herrscht (**Abbildung 4.20**). Es lässt sich folgern, dass die resultierende Prozesshomogenität bei geringerer Strömung besser ist, jedoch läuft die Ätzreaktion unter diesen Bedingungen langsamer ab. Um eine möglichst gute Homogenität zu erzielen müssen alle beschriebenen Abhängigkeiten berücksichtigt werden und eine Verbesserung der Konstruktion, die durch Strömungssimulationen begleitet wird, durchgeführt werden.

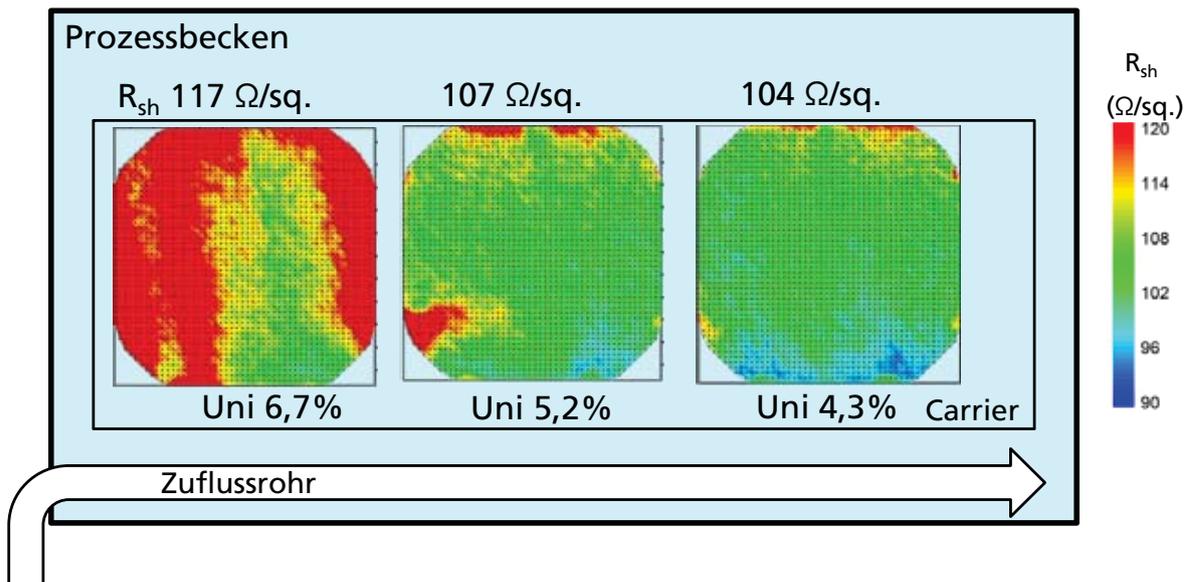


Abbildung 4.20: Homogenität des Schichtwiderstands über den Wafer in Abhängigkeit von der Position der Probe im Carrier. Prozess bei 30 mg/l O_3 für 2 Minuten,

4.4 Abrundung von alkalisch texturierten Oberflächen

Aufgrund des besonderen Ätzverhaltens der $O_3+HF+HCl$ Lösung wird in Abhängigkeit von der Expositionsdauer nicht nur ein Materialabtrag, sondern auch die Abrundung von alkalisch texturierten Oberflächen beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Passivierung von SHJ Solarzellen mit texturierten Oberflächen durch eine Abrundung (bzw. Glättung) verbessert werden kann [182,183]. Desweiteren steht unter Diskussion wie groß die Pyramiden sein sollen um eine optimale Passivierung erzielen zu können. Bei der Abrundung muss beachtet werden, dass die Reflexion nicht stark zunimmt, da sonst der positive Effekt der Abrundung, der zu einer Verbesserung der Passivierungsqualität führt, durch eine Verschlechterung der optischen Eigenschaften aufgehoben wird.

Um die Abrundung durch die $O_3+HF+HCl$ Lösung in einem ersten Experiment zu charakterisieren, wurden texturierte Proben (FZ-Material, n-Typ) mit Pyramiden unterschiedlicher Größen (3-6 und 8-12 μm) der Lösung für unterschiedliche Prozesszeiten (1, 4 und 10 min) ausge-

setzt und im Anschluss die Reflexion und Oberflächenbeschaffenheit analysiert. Für die Abrundung wurde eine $O_3+HF+HCl$ Lösung mit einer HF Konzentration von 2,5 g/l, einer HCl Konzentration von 5 g/l und einer O_3 Konzentration von 30 mg/l bei einer Prozesstemperatur von 30°C verwendet.

4.4.1 Einfluss auf Reflexion

Mit zunehmender Expositionszeit wurde, wie erwartet, ein Anstieg der Reflexionswerte beobachtet, da sich vermehrt Strukturen ausbilden, die eine Mehrfachreflexion nicht mehr gewährleisten. Vergleichend war der Anstieg der Reflexionswerte bei den Proben mit größeren Pyramiden nicht so stark ausgeprägt wie bei den Proben mit kleineren Pyramiden. Ausgehend von einer kleinen Pyramidengröße (Ausgangsreflexionswert 11,7 %) steigt die Reflexion nach 1 Minute auf 12,1 % über 13,3 % nach 4-minütiger Expositionszeit auf 15,6 % nach 10 Minuten. Für große Pyramiden (Ausgangsreflexionswert 11,1 %) wurde zunächst nach 1 Minute eine Reflexion von 11,3 % gemessen, nach 4 Minuten lag die Reflexion bei 11,8 % und nach 10 Minuten bei 12,4 % (**Abbildung 4.21**). Es zeigt sich, dass bereits der geringe Abtrag, der zum Abrunden notwendig ist einen Einfluss auf Reflexionsverluste in der Zelle haben kann. Um für die reale Teststruktur die Reflexionsverluste bestimmen zu können müssen zusätzlich Reflexionsmessungen nach Passivierung und TCO Abscheidung durchgeführt werden.

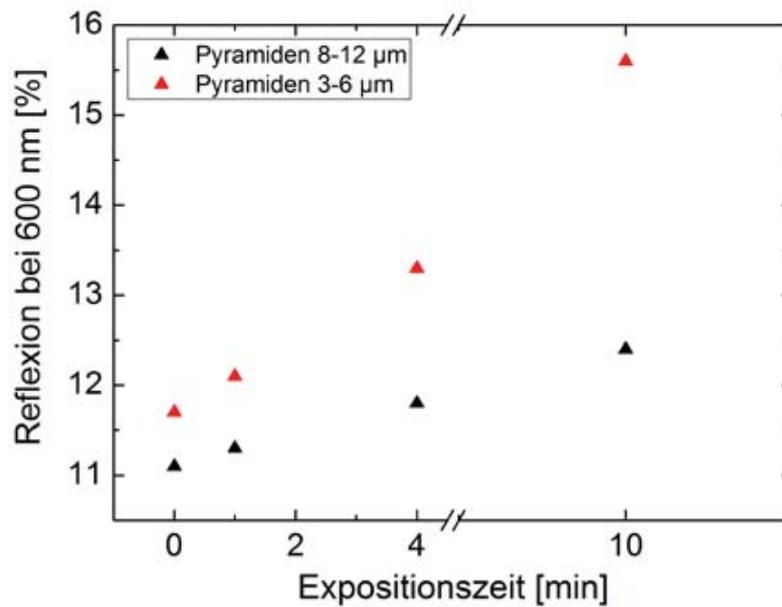
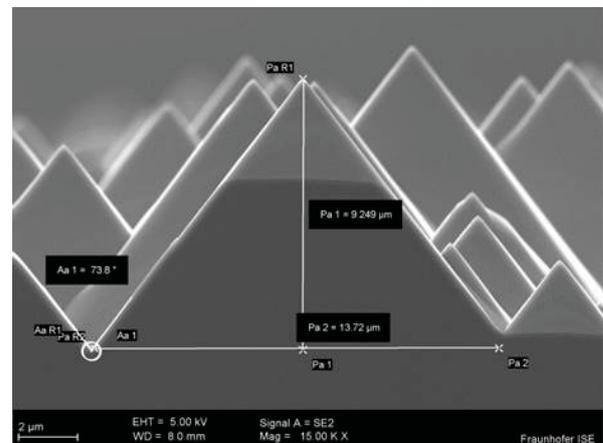
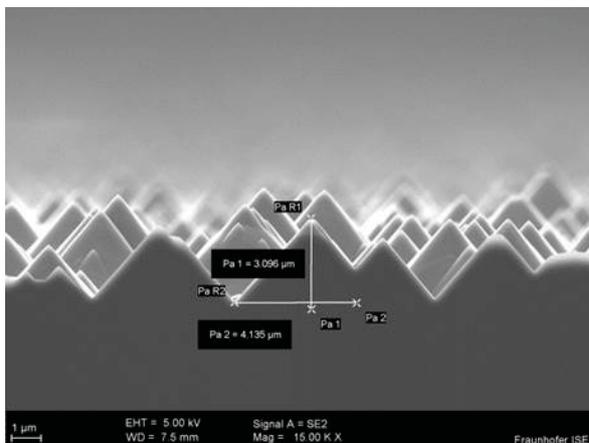


Abbildung 4.21: Gesamtreflexionswerte (bestimmt bei 600 nm) der texturierten Proben nach unterschiedlichen Expositionszeiten für große und kleine Pyramiden.

4.4.2 Analyse der Oberfläche nach Abrundung

In **Abbildung 4.22** sind die mittels REM analysierten Querschliffproben der kleinen und großen Pyramiden nach den jeweiligen Expositionszeiten gegenübergestellt. Die Querschliffproben wurden wie in Kapitel 3.3.4 und 3.5.3.3 beschrieben hergestellt und analysiert.



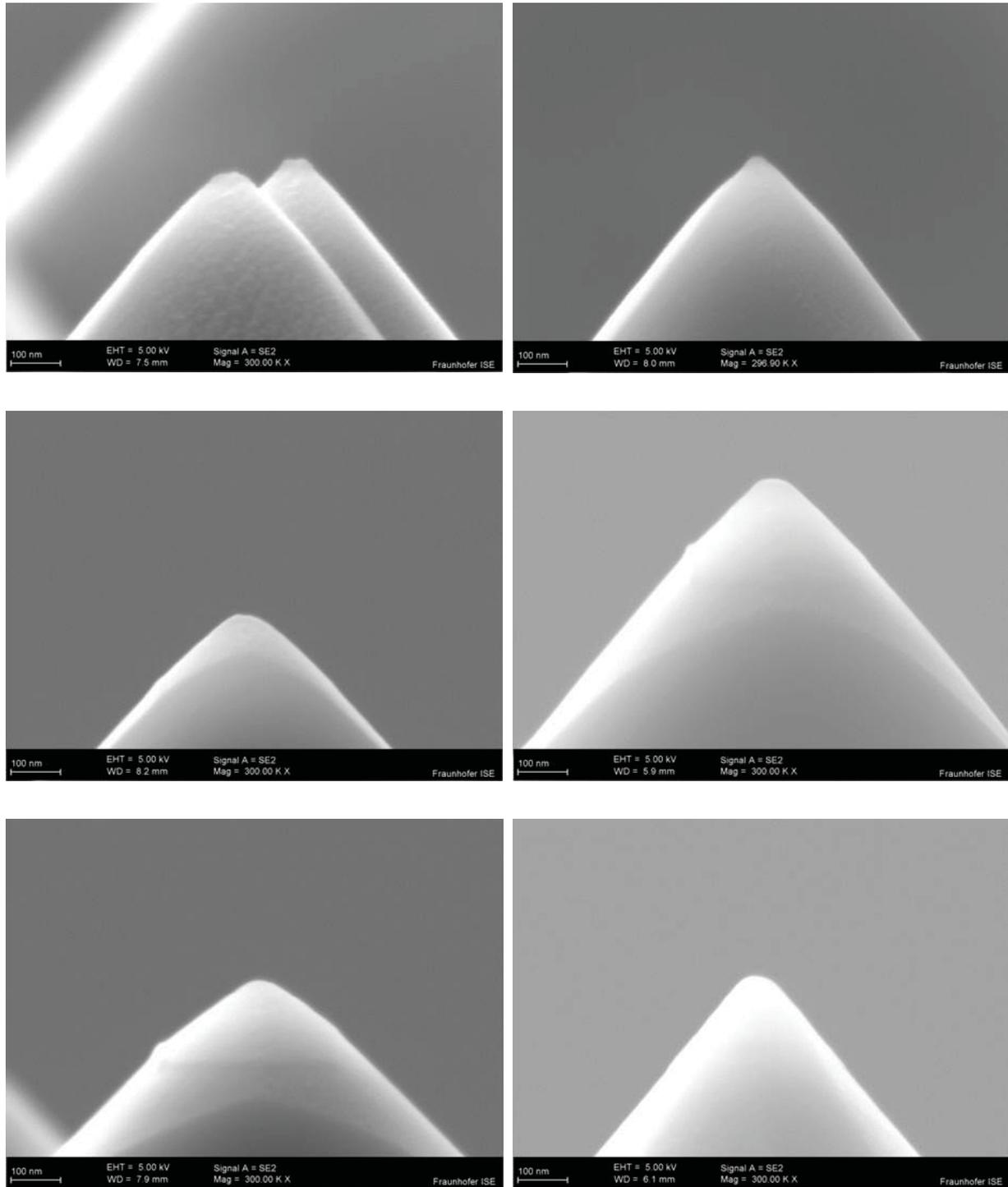


Abbildung 4.22: Abbildungen der kleineren Pyramiden mit einer Höhe von 3-6 μm (links) und der Pyramiden mit einer größeren Höhe von 8-12 μm (rechts); In oberster Zeile ist jeweils eine Übersichtsaufnahme dargestellt, darunter die Aufnahmen der Pyramidenspitzen nach Expositionszeiten von 1 min (2.Zeile), 4 min (3.Zeile) und 10 min (4.Zeile).

Wie bereits anhand der Reflexionswerten beobachtet, ist in den REM Aufnahmen der Querschliffproben bei den Proben mit kleinen Pyramiden (Abbildung 4.22, links) die Abrundung der Pyramiden deutlicher zu sehen wie bei den Proben mit großen Pyramiden (Abbildung 4.22, rechts). Anhand der AFM Aufnahmen der texturierten Oberflächen ist der unterschiedliche Abrundungsgrad gut darstellbar. An den Spitzen und Flanken treten mit zunehmender Abrundung zusätzliche Facetten auf. Anhand der Aufnahmen in Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 ließ sich jedoch nicht unterscheiden, ob die Abrundung bei den kleineren oder größeren Pyramiden stärker ausfällt. Beim Erstellen der Aufnahmen von Oberflächen mit größeren Pyramiden war es teilweise nicht möglich die Pyramiden vollständig abzubilden, da die Auslenkung der Messvorrichtung in Richtung der z-Achse limitiert ist.

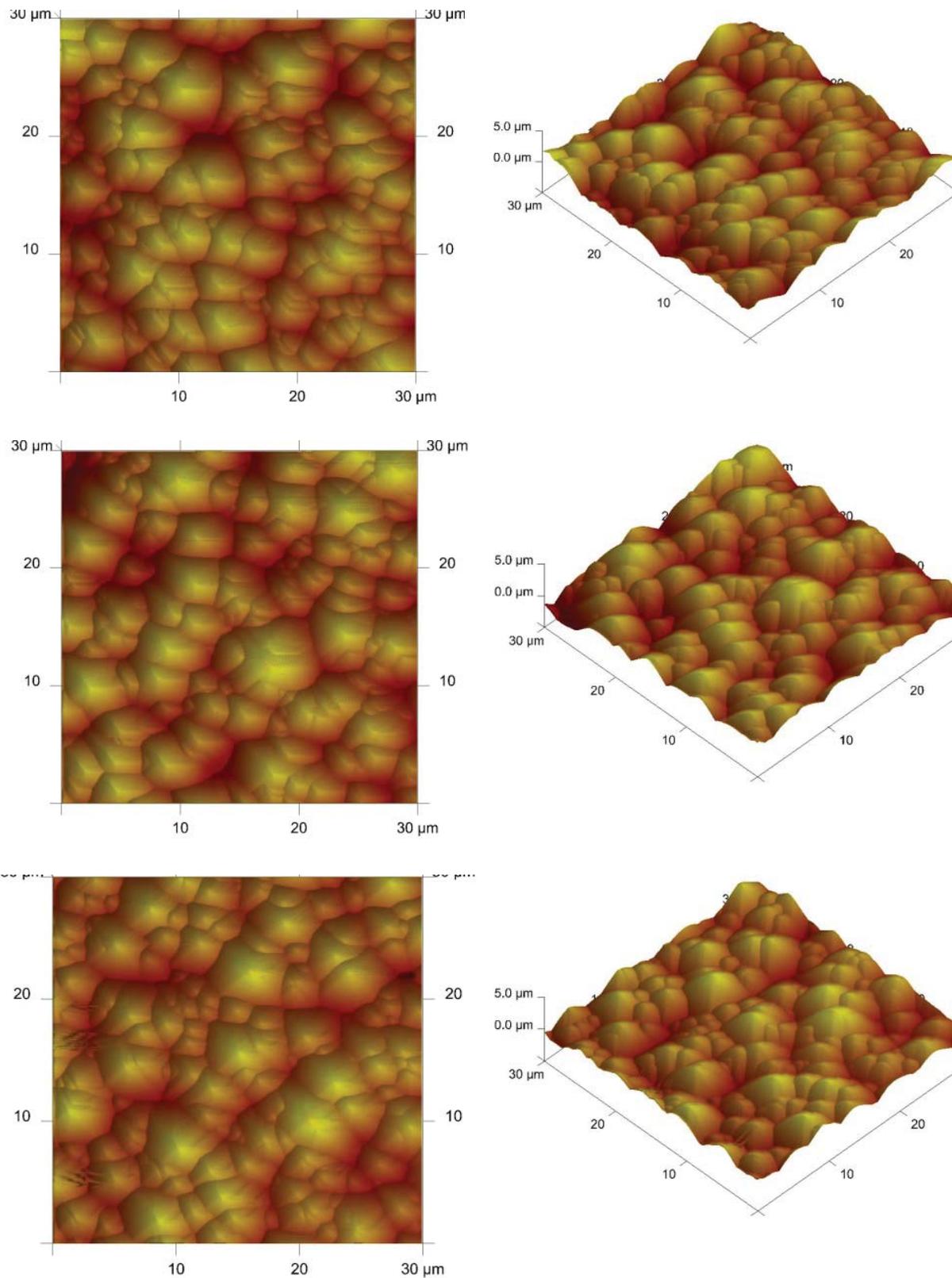


Abbildung 4.23: AFM Aufnahmen der abgerundeten Pyramidenspitzen (kleinere Pyramiden 3-6 μm) nach Expositionszeiten von 1 min (1.Zeile), 4 min (2.Zeile) und 10 min (3.Zeile).

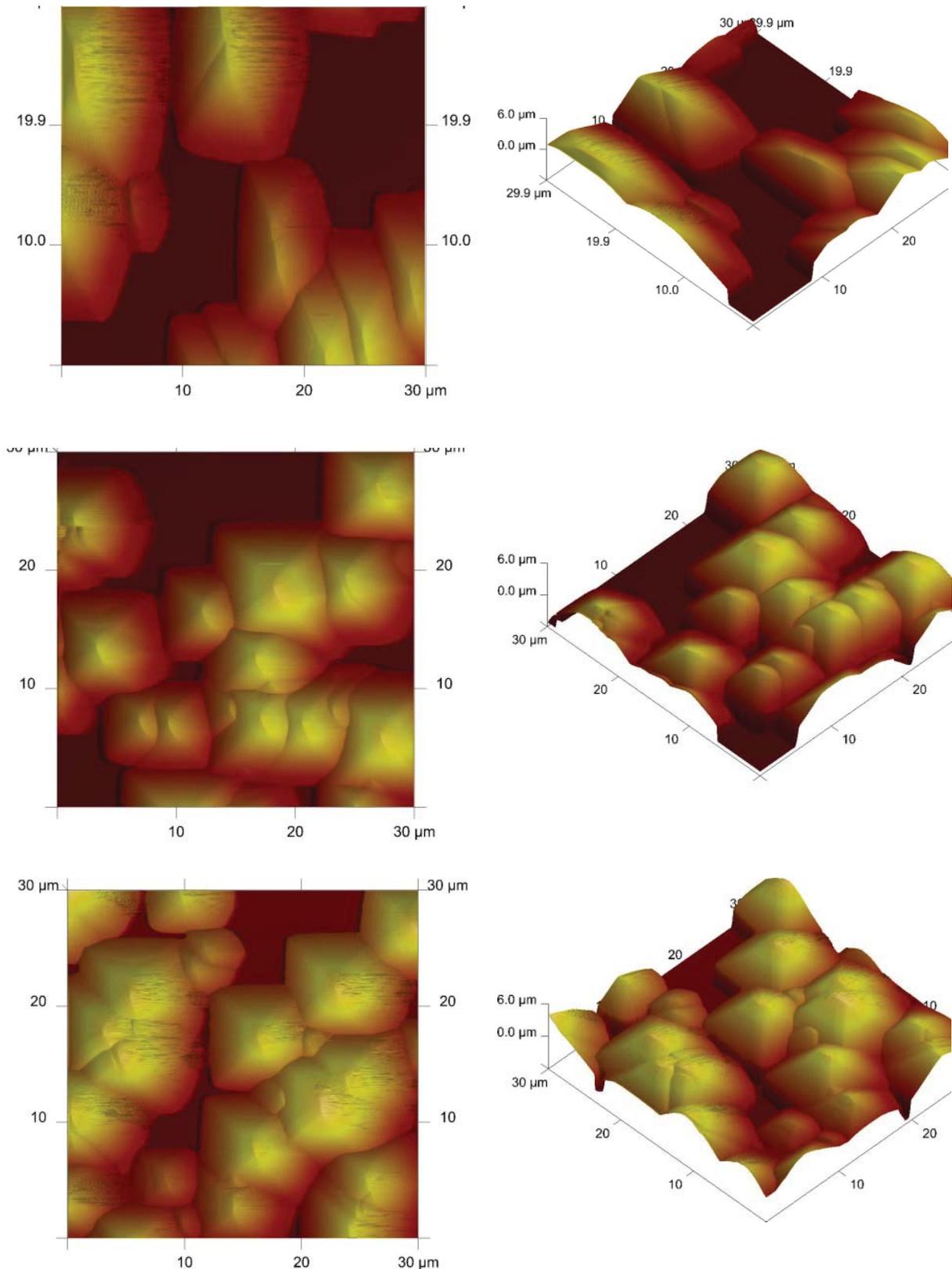


Abbildung 4.24: AFM Aufnahmen der abgerundeten Pyramidenspitzen (größere Pyramiden 8-12 μm) nach Expositionszeiten von 1 min (1.Zeile), 4 min (2.Zeile) und 10 min (3.Zeile).

Die beim Emitterrückätzprozess beobachteten Inhomogenitäten können auch beim Abrunden der Pyramiden auftreten. Sieht man ab von den Inhomogenitäten, ist der Prozess gut geeignet um gezielt eine Abrundung der Pyramiden zu realisieren. Vorteile bieten zudem die kurze Prozesszeit und die Verwendung von verdünnten Lösungen.

4.5 Diskussion

Wie in den Ergebnissen dargestellt, konnte mittels der ozonbasierten Lösung $O_3+HF+HCl$ eine gute Reinigungswirkung von Metallkontaminationen, die vergleichbar zum Referenzprozess (SC-1/SC-2) ist, erzielt werden. Die Metalloberflächenkonzentration konnte während einem 1-minütigen Prozess auf Werte unter der Bestimmungsgrenze abgesenkt werden. Durch die stark oxidierende Wirkung des Ozons ($E_0 = 2,07 \text{ V}$) können alle für Solarzellen kritischen Metalle wie beispielweise Fe oder Cu oxidiert werden. Eine Zugabe von HCl verbessert die Reinigungswirkung und verhindert eine erneute Absorption von Metallen aus der Lösung durch ihre komplexierende Wirkung wie auch von Buchholz *et al.* [174] beschrieben wird. Des Weiteren unterstützt die fast simultan ablaufende HF-Ätzreaktion die Reinigungswirkung der Lösung indem die entstehende SiO_2 Schicht und darin inkorporierte Kontaminationen entfernt werden. Aus der Untersuchung der Reinigungswirkung anhand von symmetrisch aufgebauten Teststrukturen zur Bestimmung der Minoritätsladungsträger-lebensdauer ergibt sich, dass für HCl-Konzentrationen, die größer sind als $0,5 \text{ g/l}$ die Passivierungsqualität nicht durch die Reinigungswirkung beeinflusst wird. In diesem Konzentrationsbereich werden vergleichbare Minoritätsladungsträgerlebensdauern τ_{eff} wie für den Referenzprozess (SC-1/SC-2) erzielt.

Das gezielte Rückätzen von Teststrukturen mit Emitter in der $O_3+HF+HCl$ Lösung ist ebenfalls realisierbar und ermöglicht somit die

Kombination von Reinigung und Rückätzen in einem Prozessschritt. Dies ermöglicht, dass künftig weniger Prozessschritte erforderlich sind und bietet Potential zur Einsparung von Kosten. Die Geschwindigkeit der Rückätzreaktion wird hierbei von der O_3 Konzentration in der Lösung bestimmt, wenn ausreichend HF in der Lösung vorliegt. Die ozonbasierte Prozesslösung verhält sich somit ähnlich wie eine HF+HNO₃ Lösung, wenn die oxidierende Komponente (HNO₃) im Überschuss vorliegt und es findet eine isotrope Ätzreaktion statt, die zu einer Verrundung von alkalisch texturierten Oberflächen führt [223].

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die J_{0e} Werte der Teststrukturen durch den gezielten Rückätzprozess abgesenkt werden können. Der Prozess ist auch in Verbindung mit einem selektiven Emitter vielversprechend.

In der aktuellen Anlagenkonfiguration ist der Rückätzprozess jedoch nur bedingt homogen realisierbar. Um einen homogenen Prozess zu gewährleisten, kann der Prozess behelfsweise ohne Zirkulation durchgeführt werden, was jedoch dazu führt, dass die O_3 Konzentration während dem Prozess nicht konstant bleibt. Alternativ müssen bauliche Veränderungen zu Verbesserung der Strömungshomogenität am Zuflussrohr und am Carrier durchgeführt werden um die beobachteten Ätzmuster reduzieren zu können.

Während dem isotropen Rückätzprozess erfolgt auch die Abrundung der Pyramidenstrukturen von texturierten Oberflächen, was einen positiven Einfluss auf die Passivierung haben kann. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Rückätzprozess nur für ein definiertes Prozessfenster sinnvoll ist, da durch die Abrundung die Reflexionseigenschaften der Oberfläche beeinflusst werden. Zudem ändert sich die Reflexion auch durch das Aufbringen einer Passivierschicht und den

Einbau der Zellen ins Modul, so dass geprüft werden muss wie stark der finale Einfluss ist.

Zusammenfassend bietet der $O_3+HF+HCl$ Prozess für verschiedene Hocheffizienzzellkonzepte eine vielversprechende Möglichkeit zur Reinigung und Konditionierung der Oberfläche vor Passivierung. Um ein optimales Ergebnis erzielen zu können müssen jedoch die Prozessparameter an die spezifische Applikation angepasst werden.

5 Tunneloxid Passivierte Kontakte basierend auf ultra-dünnen SiO_x -Schichten

Dieses Kapitel fasst teilweise Ergebnisse zusammen, die in [129,130,224,225] veröffentlicht wurden. Die in Unterkapitel 5.6 und 5.8 dargestellten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Frank Feldmann (Fraunhofer ISE) entstanden, der die Herstellung und Charakterisierung der dotierten SiC Schicht und die Applikation dieser in der TOPCon Struktur auf Zellebene untersucht hat. Die injektionsabhängige Füllfaktoranalyse in Unterkapitel 5.8 wurde in Zusammenarbeit mit Ino Geisemeyer (Fraunhofer ISE) durchgeführt. Die Untersuchungen bezüglich der temperaturabhängigen Stabilität der Oxidschichten während dem Tempern im Hochvakuum und die Analyse der Grenzflächendefektdichte erfolgten in Zusammenarbeit mit Martin Liebhaber und Heike Angermann (HZB Berlin). Die Stöchiometrie und Morphologie der Si-SiO_x Grenzfläche wurde in Zusammenarbeit mit Kai Kaufmann und Martina Werner (Fraunhofer CSP) analysiert.

5.1 Einleitung

Ein alternativer Ansatz zur Realisierung von passivierten Kontakten als „Tunneloxid Passivierte Kontakte“ wird im Rahmen der Dissertation [64] und mehreren Veröffentlichungen [11,12,65,71,72,226] von Frank Feldmann detailliert beschrieben. Eine Einleitung in die Thematik „Tunneloxidschichten in TOPCon Solarzellen“ ist in Unterkapitel 1.2.7 zu finden. Wie dort beschrieben, ist die dünne SiO_x -Schicht für den TOPCon Kontakt erforderlich, um eine gute Passivierung zu erzielen [65]. In der TOPCon Ausgangsstruktur wird die Tunneloxidschicht mittels nasschemischer Oxidation in HNO_3 hergestellt und zeigt Stabilitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wird detailliert auf die Herstellung und Charakterisierung von Tunneloxidschichten für die TOPCon Struktur eingegangen. Hierbei werden zwei neue ozonbasierte Verfahren zur Herstellung der Tunneloxidschicht als Alternative zur Oxidation in HNO₃ auf ihre Anwendbarkeit und Eigenschaften untersucht:

- Die Oxidation mittels einer UV-Excimer Strahlungsquelle in Umgebungsluft (Bezeichnung als UV/O₃), Variation der Strahlungsintensität über den Abstand zum Probensubstrat und der Prozesszeit)
- Die Oxidation in ozonisiertem DI-H₂O (DIO₃) bei 30°C, Variation der O₃ Konzentration in der Lösung und der Prozesszeit

Das Ziel der Untersuchung ist, zu ermitteln welche Eigenschaften der SiO_x Schichten wie beispielsweise die Stöchiometrie, die Schichtdicke, die Grenzflächendefektdichte, die elektrische Eigenschaften und die strukturelle Eigenschaften der Grenzfläche einen Einfluss auf die Passivierungsqualität haben. Des Weiteren soll herausgearbeitet werden, ob strukturelle Unterschiede mit dem Oxidationsmechanismus korreliert werden können. Da es sich um sehr dünne 1-2 nm dicke SiO_x-Schichten handelt, muss zudem geprüft werden mit welcher Methode die genannten Eigenschaften mit ausreichender Genauigkeit analysiert werden können. In **Tabelle 5-1** sind die Methoden, die zur Analyse von sehr dünnen Schichten verwendet wurden und die aus der Analyse resultierenden Parameter bzw. Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 5-1: Methoden zur Analyse von sehr dünnen (SiO_x)-Schichten und die aus der Analyse resultierenden Parameter bzw. Eigenschaften.

Methode	Parameter/Eigenschaften
SE	Schichtdicke
SPV	Grenzflächendefektdichte
XPS	Stöchiometrie, Schichtdicke, temperaturabhängige Stabilität der Oxidschicht
TEM	Struktur der Grenzfläche, Schichtdicke

5.2 Bestimmung der Oxidschichtdicke

Die aus den unterschiedlichen Oxidationsprozessen resultierenden SiO_x Schichten wurden mit Hilfe von unterschiedlichen Analysemethoden wie der Spektralen Ellipsometrie (SE), der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und der Transmissionselektronen-mikroskopie (TEM) untersucht. Details zu den verwendeten Analysemethoden, Probenpräparation und Messparametern sind in Kapiteln 3.3.1, 3.3.4 und 3.4.1 zu finden.

5.2.1 Methodenentwicklung zur Bestimmung der Oxidschichtdicke mittels SE

Für die untersuchten Oxide wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Expositionsdauer, Konzentration der oxidierenden Spezies und der Temperatur bestimmt. Die Konzentration der oxidierenden Spezies ist bei der UV-Oxidation abhängig von der Strahlungsintensität und somit dem Abstand der Probe von der verwendeten Strahlungsquelle. In **Tabelle 5-2** ist eine Übersicht gegeben für welche Oxidationsmethode die Schichtdicke in Abhängigkeit von welchen Parametern bestimmt wurde.

Tabelle 5-2: Übersicht Parametervariation für alle untersuchten Oxidationsmethoden

Oxid	Expositionsdauer	Konzentration	Temperatur
HNO ₃ Oxid	ja	nein	ja
UV Oxid	ja	ja	nein
DIO ₃ Oxid	ja	ja	nein

Die Auswertung der mittels SE bestimmten Daten erfolgt mit Hilfe von Modellen, die die spezifischen optischen Eigenschaften der analysierten Schichten berücksichtigen. Um zu ermitteln welches Modell zur Auswertung der in dieser Arbeit analysierten SiO_x Schichten gut geeignet ist, wurden in einer Vorabuntersuchung drei in Frage kommende Modelle anhand ihrer mittleren quadratische Abweichung (engl. *mean square error* MSE) zwischen gemessenen Daten und den auf Basis des Modells berechneten Daten verglichen. Im ersten Modell (a) liegt eine SiO_x Schicht aus nativem (an der Grenzfläche nicht vollständig oxidiertem) Oxid „native jaw“ auf Si-Substrat vor. Das zweite Modell (b) beschreibt eine SiO_x Schicht aus stöchiometrischen amorphen SiO₂ „a-SiO₂“ auf Si-Substrat. Das dritte Modell (c) verwendet ein Bruggeman *Effective Medium Approximation* („EMA“) basiertes Modell für stöchiometrisches amorphes SiO₂ auf Si-Substrat, das eine Vermischung von Si mit SiO₂ an der Grenzfläche berücksichtigt. Die Modelle sind in Abbildung 5.1 skizziert. In Modell (a) und (c) wird an der Grenzfläche zwischen Si und SiO₂ ein Gradient der Zusammensetzung mit substöchiometrischem SiO_x angenommen. Für Modell (c) ist der Gradient an der Grenzfläche je nach Anteil der Einzelkomponenten Si und SiO₂ unterschiedlich steil. Bei Modell (b) geht man von einem abrupten Übergang zwischen Si und SiO₂ aus (siehe schematische Darstellung in **Abbildung 5.2**).

a.)	b.)	c.)
natives $\text{SiO}_{2/x}$ d=1,1-1,5 nm n=1,75	a- SiO_2 d=1,1-1,5 nm n=1,46	EMA $\text{Si/SiO}_2(10:90)$ d=1,1-1,5 nm n=1,73 $k_{\min}=2,4e^{-005}$ $k_{\max}=0,24$
Si Substrat d=1 mm n=3,87-i0,016	Si Substrat d=1 mm n=3,87-i0,016	Si Substrat d=1 mm n=3,87-i0,016

Abbildung 5.1: Schichtsystemmodelle zur Auswertung der mittels SE bestimmten Schichtdickedaten für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten (Tunnel) Oxidschichten.

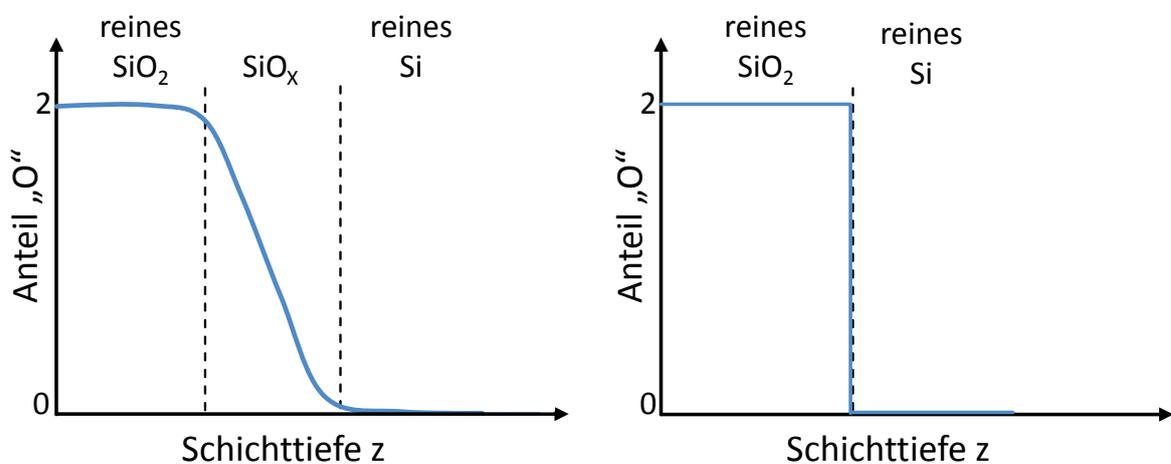


Abbildung 5.2: Zusammensetzung der Proben im Bereich der Grenzfläche aufgetragen über die Schichttiefe z in Abhängigkeit vom zur Auswertung verwendeten Modell. (links) für Modell (a) und (c) wird an der Grenzfläche zwischen Si und SiO_2 ein Gradient der Zusammensetzung mit substöchiometrischem SiO_x angenommen; (rechts) für Modell (c) ein abrupter Übergang zwischen Si und SiO_2 .

Das Modell für natives Oxid auf Si Substrat (a) beinhaltet die Annahme, dass die Grenzfläche transparent ist und eine vergleichbare

Dispersion aufweist wie SiO₂. Beispielweise verhält sich natives Oxid auf c-Si ähnlich wie das Material an der Si-SiO₂ Grenzfläche, in der beide Komponenten eine nicht vollständige Oxidation aufweisen. Die nicht vollständige Oxidation resultiert in einem höheren Brechungsindex n der Grenzflächen Schicht, da der Brechungsindex n von amorphem nicht stöchiometrischen SiO_x höher ist, als der von amorphem stöchiometrischen SiO₂. Wurde dieses Modell zur Auswertung verwendet, so stimmten das Modell und die gemessenen Daten gut überein und es resultierte ein niedriger MSE im Bereich von 1,9 bis 3,2 %. Der MSE wird in einem Bereich angegeben, da für eine gute Abschätzung ohne systematischen Fehler die Auswertung der Daten mehrerer Proben mit unterschiedlich hergestellten und unterschiedlich dicken Oxidschichten verwendet wurden. Wurden die Daten mit dem Modell für a-SiO₂ auf Si-Substrat (b) ausgewertet, so ergab sich aufgrund des niedrigeren Brechungsindex eine größere Schichtdicke (z.B. 1,49 vs. 1,26 nm) als bei der Auswertung mit dem Modell für natives Oxid. Der MSE lag im Bereich von 3,7-4,7 %. Bei der Auswertung der Daten mit dem EMA Modell musste zunächst das prozentuale Verhältnis der Komponenten Si zu a-SiO₂ ermittelt werden, bei dem der niedrigste MSE resultiert. Hierzu wurde das prozentuale Verhältnis der Komponenten für die Auswertung in 10%-Schritten von 10:90 bis 90:10 variiert. In Abhängigkeit vom Verhältnis der Einzelkomponenten wurden eine Variation der Schichtdicke, der n und k Werte und des MSE beobachtet. Der niedrigste MSE in einem Bereich von 1,9-3,2 % wurde bei einem Verhältnis von Si 10 % zu a-SiO₂ 90 % bestimmt. Der Brechungsindex dieser Schicht lag bei 1,73 und somit bei einem vergleichbaren Wert wie der der nativen Oxidschicht ($n=1,75$). In **Abbildung 5.3** sind die experimentell bestimmten und die Modell basierten Daten für alle drei Modelle gegenübergestellt. Zudem sind für das EMA Modell als Beispiel zwei Modell basierte Datensätze mit einem Verhältnis von Si 50 % zu a-SiO₂ 50 % und von Si 80 %

zu a-SiO₂ 20 % dargestellt, um die Unterschiede bezüglich der Fits und der MSE Werte zu verdeutlichen.

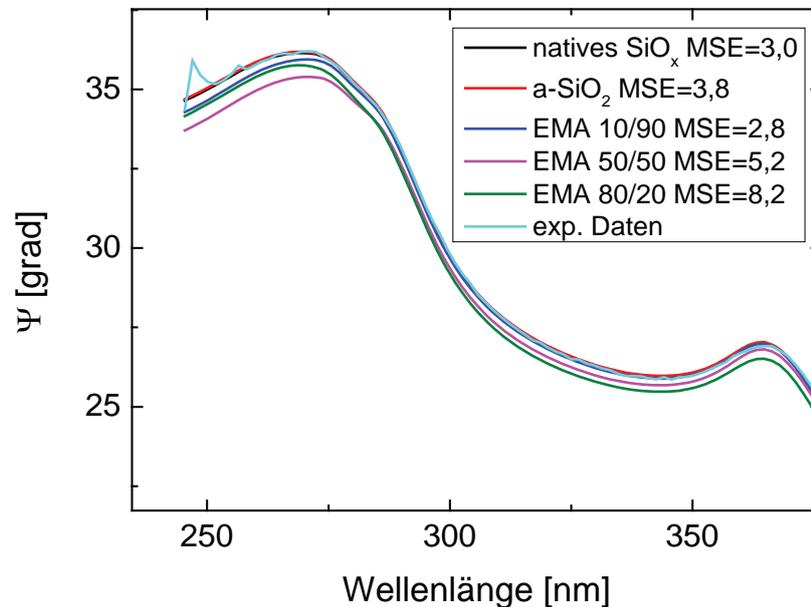


Abbildung 5.3: Gegenüberstellung der gemessenen und Modell-basierten SE Daten zur Bestimmung der Schichtdicke mit drei unterschiedlichen Modellen (gemessene Probe: UV/O₃ Oxid, $t=1$ min, $d=0,5$ cm).

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass der MSE für das Modell für natives Oxid und das EMA Modell bei optimierten Bedingungen (10/90) in einem vergleichbaren Bereich lag. Wurde das EMA Modell für andere Verhältnisse der Komponenten Si zu a-SiO₂ verwendet, so stimmten die experimentell bestimmten und die Modell-daten nicht mehr gut überein und der MSE Wert wurde größer. Der MSE für das a-SiO₂ Modell lag etwas höher als der für das Modell für natives Oxid oder das optimierte EMA Modell. Da das Modell für natives Oxid weniger komplex ist, wurde dieses dem EMA Modell vorgezogen und für die Auswertung der Schichtdicken aller untersuchten Proben verwendet. Generell wird bei einer Modell-abhängigen Da-

tenanalyse das einfache Modell dem komplizierten vorgezogen, wenn die Qualität der Modellberechnung dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Zur Abschätzung der Abweichung der Messwerte unabhängig von dem zur Auswertung verwendeten Modell wurde die Oxidschichtdicke an 25 Punkten innerhalb einer Fläche von 0,8 cm² für 6 Proben, jeweils an zwei Positionen auf der Probenoberfläche bestimmt. Im Anschluss wurde die Standardabweichung der 25 Datenpunkte bestimmt und aus dem Mittelwert der Standardabweichung der 12 Messungen die „grundsätzliche“ Abweichung der Messwerte abgeschätzt. Diese lag in der Größenordnung zwischen 0,02-0,2 nm, wobei 0,2 nm ungefähr einer Monolage SiO_x entspricht.

Bei der beschriebenen Analyse konnte zudem ermittelt werden, dass die Größe der Abweichung nicht abhängig ist vom Oxidationsverfahren oder der Position auf der Probe.

5.2.2 Bestimmung der Oxidschichtdicke für Oxidation in HNO₃

Die Oxiddicke der Proben wurde in Abhängigkeit von der Expositionsdauer und der Prozesstemperatur bestimmt. Für alle Oxidationsprozesse wurde eine 68 wt% HNO₃ Lösung verwendet. Das Experiment zur Variation der Expositionsdauer wurde bei einer Prozesstemperatur von 110°C durchgeführt. Die Bestimmung der Oxiddicke in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur erfolgte jeweils für eine Prozessdauer von 10 Minuten.

Wie in Abbildung 5.4 (links) dargestellt wurde eine Zunahme der Oxiddicke in Abhängigkeit von der Expositionsdauer beobachtet. Die Zunahme von 5 zu 10 min Expositionszeit war hierbei deutlicher ausgeprägt als von 10 zu 15 min und lässt vermuten, dass das Oxidwachstum langsam in Sättigung übergeht.

Neben der Zunahme der Oxiddicke in Abhängigkeit von der Expositionszeit war eine Zunahme der Oxiddicke in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur zu beobachten (Abbildung 5.4, rechts). Für den Referenzprozess, die HNO_3 Oxidation für $t=10$ min bei $T=110^\circ\text{C}$ ergab sich wie im ersten Experiment eine Oxiddicke von ca. 1,45 nm, was für eine gute Reproduzierbarkeit dieses Prozesses spricht.

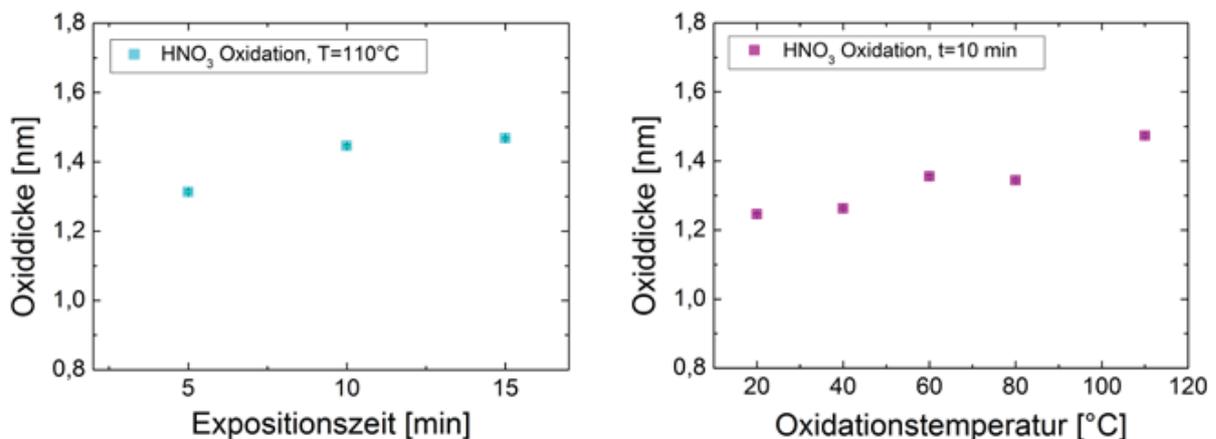


Abbildung 5.4: HNO_3 Oxidation bei 110°C mit Variation der Expositionsdauer. Auftragung der Oxiddicke (gemessen mit SE) gegen die Expositionszeit, $n=3$ für $t=5$ und 15 min, $n=6$ für $t=10$ min (links). HNO_3 Oxidation mit Variation der Oxidationstemperatur. Auftragung der Oxiddicke gegen die Oxidationstemperatur. Expositionszeit $t=10$ min bei jeder Temperatur (rechts).

5.2.3 Bestimmung der Oxidschichtdicke für UV/O_3 Oxidation

Die Oxiddicke der Proben wurde in Abhängigkeit von der Expositionsdauer ($t=15$ - 180 s) und dem Abstand zwischen Probe und Strahler ($d=0,5$ cm, $1,5$ cm und $2,5$ cm) bestimmt. Wird eine größere Entfernung zum Strahler gewählt, so wird erwartet, dass die Oxidation etwas langsamer erfolgt, da die Strahlungsintensität geringer ist und somit weniger reaktive Sauerstoffspezies an der Si-Oberfläche vorhanden sind (**Abbildung 5.5**).

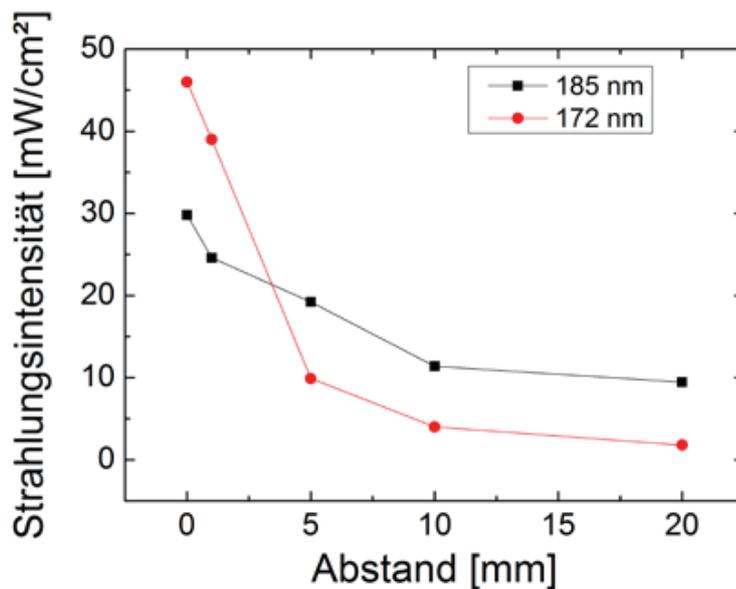


Abbildung 5.5: Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche. Vergleich von zwei UV Quellen mit unterschiedlicher Emissionswellenlänge ($\lambda=172$ und 185 nm). Die Strahlungsintensität ist abhängig von der verwendeten Strahlungsquelle und dem Abstand zwischen der Strahlungsquelle und der Probenoberfläche. Dargestellt nach [227]

Wie erwartet wurde sowohl eine Abhängigkeit von der Expositionsdauer als auch vom Abstand zwischen Probe und Strahler gefunden. Je größer der Abstand zwischen der Probe und dem Strahler, desto mehr Strahlung wird durch die Luft absorbiert und umso langsamer läuft die Oxidationsreaktion ab. In **Abbildung 5.6** sind die bei der Oxidation mit der Excimer Strahlungsquelle ($\lambda=172$ nm) resultierenden Oxiddicken für die untersuchten Abstände und Expositionzeiten dargestellt. Im Zeitintervall zwischen 15 und 180 s nahm die Oxiddicke bei allen Abständen zu. Es gab jedoch Auffälligkeiten, die nicht ins erwartete Schema passten: Beim Abstand $d=0,5$ cm lagen bei den Expositionzeiten von 90 und 120 s die gemessenen Oxiddicke Werte unter denen, die bei Expositionzeiten von 45 und 60 s bestimmt wurden. Ähnliches trat bei einem Abstand $d=1,5$ cm auf, hier wurden niedrigere Oxiddicken bei Expositionzeiten von 120 und 150 s gemessen. Des Weiteren war die bei einem Abstand von 1,5 cm erhal-

tene Oxiddicke nach 180 s Expositionsdauer größer als die bei einem Abstand von 0,5 cm. Die beobachteten Abweichungen der Oxidschichtdicke Werte lagen jedoch im Rahmen von möglichen Prozessschwankungen bis zu 0,2 nm betragen können.

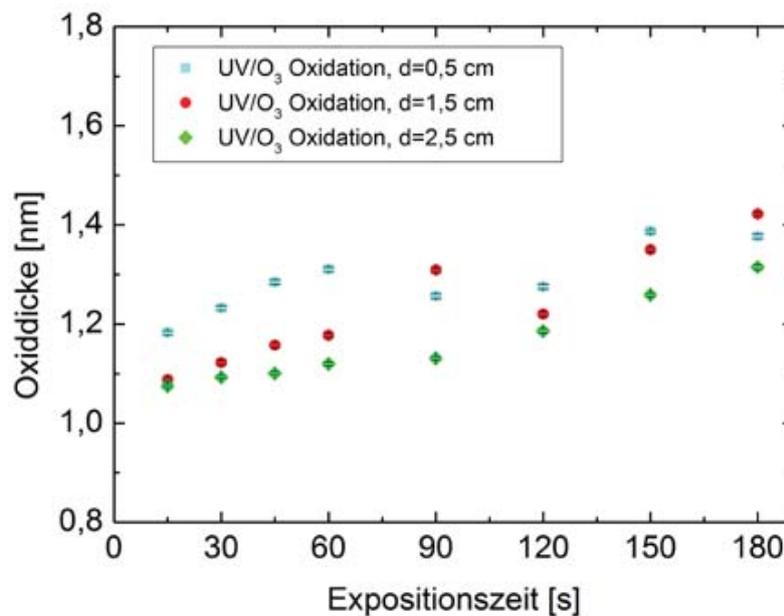


Abbildung 5.6: Oxidation mit Eximerstrahler ($\lambda=172$ nm) bei drei unterschiedlichen Abständen zum Probensubstrat ($d=0,5$ cm, $1,5$ cm und $2,5$ cm) für Expositionszeiten von 15 bis 180 s.

5.2.4 Bestimmung der Oxidschichtdicke für die Oxidation in DIO_3

Die Oxiddicke wurde in Abhängigkeit von der Expositionsdauer ($t=2$ bis 25 min) und der O_3 Konzentration ($c(O_3)=10$ bzw. 30 mg/l) in Lösung bestimmt. Im Gegensatz zu der UV Oxidation wurde hier kein ein Einfluss von der O_3 Konzentration auf die resultierende SiO_2 Schichtdicke beobachtet.

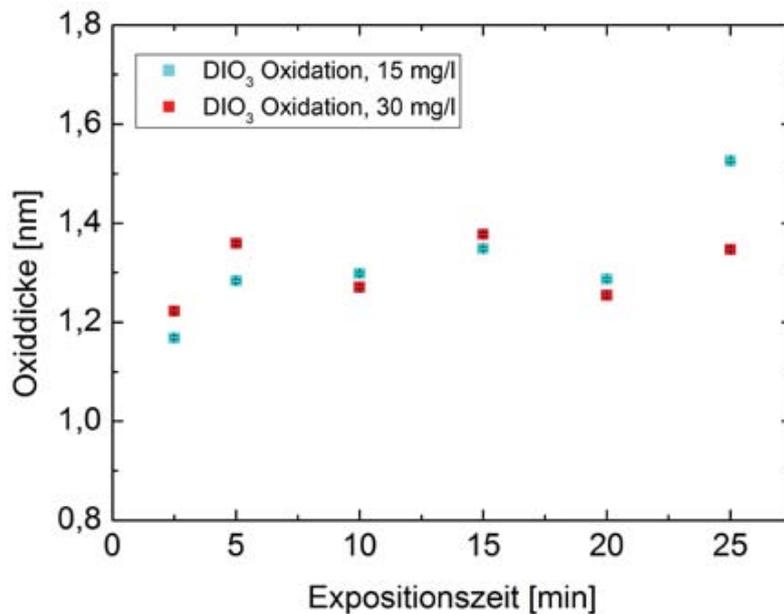


Abbildung 5.7: Oxidation mit DIO₃ bei O₃ Konzentrationen von 15 und 30 mg/l mit Variation der Expositionszeit.

Mit allen hier untersuchten nass- und trockenchemischen Oxidationsprozessen ließen sich Oxide mit einer Dicke von ca. 1,2-1,5 nm herstellen. Nach einer gewissen Expositionszeit wurde eine Sättigung des Oxidwachstums (bei ca. 1,4-1,5 nm) erreicht, die typisch für diese Art von Oxidschichten ist [85]. Die stattfindende Oxidationsreaktion an der Si-SiO₂ Grenzfläche ist diffusionskontrolliert und läuft umso langsamer ab je dicker die bereits vorhandene Oxidschicht ist. Bis zum Erreichen dieser Schichtdicke wurde eine Abhängigkeit des Oxidwachstums von der Expositionszeit beobachtet. Für die Oxidationsprozesse in HNO₃ und mittels UV/O₃ wurde neben einer Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Expositionszeit zudem eine Abhängigkeit von der Temperatur (am Beispiel der HNO₃ Oxidation untersucht) oder der Strahlungsintensität (beim UV/O₃ Oxidationsprozess) beobachtet.

5.2.5 Schichtdickenbestimmung mittels XPS

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, kann die Schichtdicke einer dünnen SiO₂ Schicht mittels XPS über folgende Gleichung bestimmt werden

$$d = L_{SiO_2} \cos\theta \times \ln \left[1 + \frac{I_{SiO_2} + 0.75 I_{Si_2O_3} + 0.5 I_{SiO} + 0.25 I_{Si_2O}}{R_0 (I_{Si} + 0.75 I_{Si_2O} + 0.5 I_{SiO} + 0.25 I_{Si_2O_3})} \right] \quad 5.1$$

Der Gleichung ist zu entnehmen, dass der Emissionswinkel θ der detektierten Elektronen zur Oberflächennormalen in die Bestimmung der SiO_x-Schichtdicke d eingeht und die Anteile aller Oxidspezies berücksichtigt werden. Zur Auswertung der Daten wurde für L_{SiO_2} ein Wert von 3,485 und für R_0 ein Wert von 0,9329 verwendet, die der Literaturquelle [204] entnommen sind.

Sollen sehr dünne SiO_x-Schichten (1-2 nm), wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, mittels XPS analysiert werden, ist es wichtig die Probenorientierung zum Detektor passend für die jeweilige Si Kristallorientierung des Basissubstrats zu wählen, um die Schichtdicke genau bestimmen zu können. Für Proben mit (100) Kristallorientierung wird der Analysator in einem Winkel von 34° zur Oberflächennormalen der (quadratischen) Probe ausgerichtet. Bezogen auf eine der Ecken ist die Probe im Azimuth um 22,5° gedreht. Für planare Proben mit (111) Kristallorientierung wird der Analysator in einem Winkel von 25,5° zur Oberflächennormalen der (dreieckigen) Probe ausgerichtet. Der Azimuth befindet sich in der Oberfläche der Probe und ist parallel zu einer der drei Ecken ausgerichtet. In **Abbildung 5.8** ist die Geometrie der XPS Referenzbedingungen für die (100) und (111) Kristallorientierung nach Seah *et al.* [202,204] dargestellt.

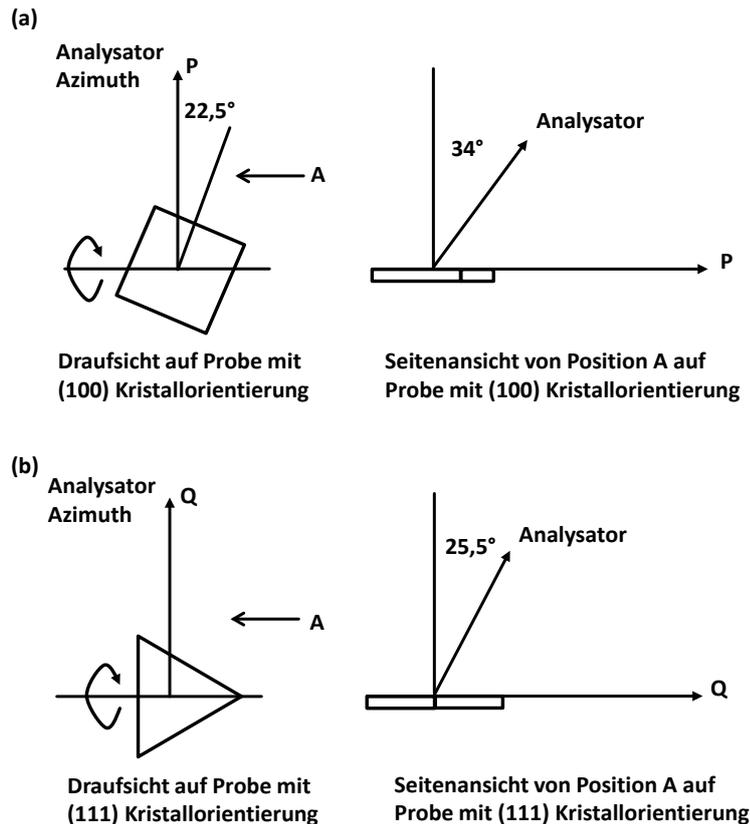


Abbildung 5.8: Geometrie der XPS Referenzbedingungen: (a) Si (100) Oberfläche, (b) Si (111) Oberfläche. Draufsicht links, Seitenansicht rechts, dargestellt nach [204].

Im Rahmen der durchgeführten Messung wurde die Oxidschichtdicke der Proben mit Si (100) Kristallorientierung bei einem Emissionswinkel von 0° bestimmt. Die resultierenden Schichtdicken sind untereinander vergleichbar, jedoch ist für die erhaltenen Werte eine Abweichung (Unterschätzung) von ca. 25 % zu den Werten, die bei Referenzbedingungen resultieren würden, zu erwarten.

Die SiO_x Schichtdicke wurde für alle relevanten Oxidationsverfahren zur Erzeugung der dünnen Tunneloxidschicht für den TOPCon Ansatz in Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern bestimmt. Für die Oxidation in HNO₃ wurde die Schichtdicke nur für den Referenzprozess mit einer Prozesszeit von 10 min, bei einer Prozesstemperatur von 110°C gemessen. Für den UV/O₃ Oxidationsprozess wurde die Expositionszeit ($t=1$ oder 3 min) und der Abstand von der Strahlungs-

quelle zur Probe ($d= 0,2, 0,5$ oder $1,5$ cm) variiert und die resultierende Schichtdicke bestimmt. Für die in HNO_3 oxidierten Proben wurde eine Schichtdicke von durchschnittlich $0,5 \pm 0,01$ nm ($n=3$) mittels XPS gemessen. Für die mittels UV/O_3 oxidierten Proben lag die Schichtdicke bei Werten zwischen $0,5$ und $0,65$ nm. Des Weiteren war eine Abhängigkeit der Oxidschichtdicke von der Expositionszeit und der Strahlungsintensität (die aus dem Abstand zwischen Probe und Strahler resultiert) zu beobachten. Je höher die Strahlungsintensität und länger die Expositionszeit, desto dicker war die nach dem Oxidationsprozess erhaltene Schichtdicke (**Abbildung 5.8**).

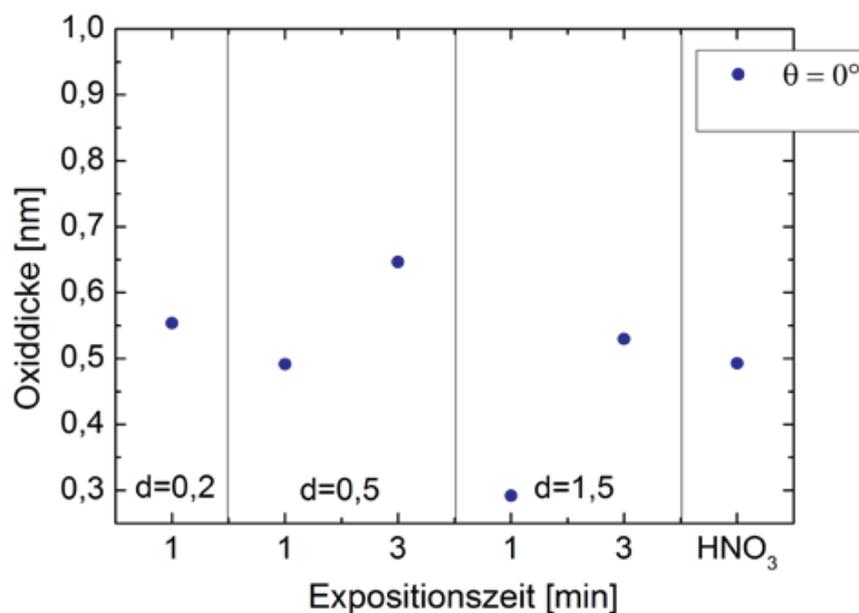


Abbildung 5.9: Oxiddicke nach UV/O_3 Oxidation mit Variation der Expositionszeit und des Abstands d (in cm) zwischen Probe und Strahler; Vergleich zu Oxiddicke nach HNO_3 Oxidation bei Standardbedingungen.

Als Drittes wurde für die Oxidation in DIO_3 die Schichtdicke bestimmt. Hierbei wurde für Proben mit einer (100) Kristallorientierung eine Prozesszeitvariation (5, 10, 15, 20, 25 min) bei einer Ozonkonzentration von 30 mg/l durchgeführt. Die erhaltenen Schichtdicken wurden mit denen nach HNO_3 Oxidation (Referenzprozess) und nach UV/O_3

Oxidation ($t=3$ min, $d=0,5$ cm) gegenübergestellt (**Abbildung 5.10**). Es wurde beobachtet, dass mit zunehmender Expositionszeit die Dicke der SiO_x Schicht zunimmt. Die etwas geringere Schichtdicke nach einer Expositionszeit von 20 Minuten resultierte bedingt durch einen Prozessfehler (Ausfall des O₃ Generators, der zu einer Abnahme der O₃ Konzentration und somit zu einer langsameren Oxidation führte). Nach einer Expositionszeit von 25 min in der DIO₃ Lösung wurde eine vergleichbare Schichtdicke wie nach UV/O₃ oder HNO₃ Oxidation erreicht.

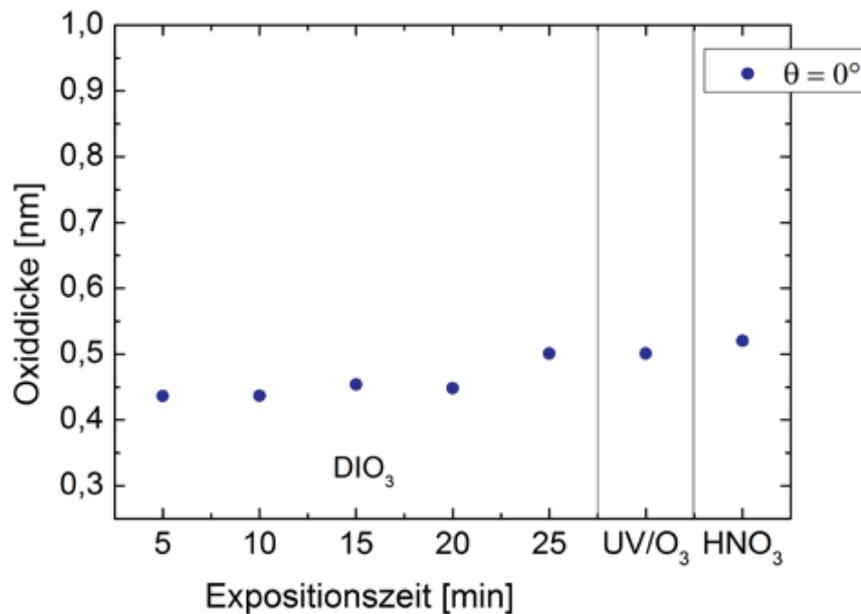


Abbildung 5.10: Oxidation thickness after DIO₃ oxidation in dependence of the exposure time (O₃ concentration 30 mg/l); Comparison to oxidation thickness after UV/O₃ ($d=5$ cm, $t=3$ min) and HNO₃ ($t=10$ min, $T=110^\circ$).

The determination of the layer thickness of thin oxides by XPS is based on various parameters, which contain a certain uncertainty and are not always fully quantitative. A significant influence has here the parameter „inelastic mean free path“ (engl. inelastic mean free path (IMPF)) of the relevant photoelectrons, for which an uncertainty of 17,4-20,4 % is given [203]. Furthermore, it also adds to the difficulty, that

im Falle genauer IMPF-Werte der Parameter „Abschwächungslänge“ L_{SiO_2} (engl. attenuation length), der von IMPF abgeleitet wird, nicht konstant ist für alle Schichtdicken. Zusätzlich kann es bedingt durch die Geometrie des gewählten Messwinkel zu Streuungseffekten der Si 2p Photoelektronen kommen. Infolge dessen kann die Schichtdicke d_{ox} im Bereich von 20 % variieren, wenn diese nach Gleichung 3.16 mit einem festen R_0 Wert für alle Geometrien bestimmt wird. Weitere Fehler können auch durch ungenaues Fitten (beispielweise durch „Überglätten“ der Peaks) der Daten und nicht berücksichtigen der substöchiometrischen Oxidspezies an der Grenzfläche auftreten.

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels XPS bestimmten Schichtdicken sind deutlich niedriger (ca. 0,4-0,8 nm) als die mittels SE gemessenen Werte (ca. 1,1-1,5 nm). Die Bestimmung der Schichtdicke von dünnen Oxiden, wie im vorangegangenen Absatz beschrieben beinhaltet, meist eine gewisse Unsicherheit und ist stark von der Geometrie des gewählten Messwinkels abhängig. Es wird daher angenommen, dass die beobachtete Abweichung auf Grund der verwendeten Näherungen bei den Parameter R_0 und L_{SiO_2} (diese wurden aus einer Literaturquelle [204] übernommen und nicht direkt bestimmt) und einer für die Schichtdickenbestimmung nicht ideal gewählten Geometrie des Emissionswinkels (siehe in **Abbildung 5.8** dargestellte Referenzgeometrie [203]) resultiert. Wird beispielweise anstelle des verwendeten R_0 Werts von 0,9329 ein R_0 Wert von 0,531 verwendet, der auch der Literaturquelle [204] entnommen wurde, so ändert sich die Schichtdicke um ca. 30 %. Wird anstelle der Referenzgeometrie ein Emissionswinkel von 0° für die Messung gewählt, so ist eine Abweichung der Schichtdicke von bis zu 25 % zu erwarten. Zusammenfassend ist daher nur eine semi-quantitative Bestimmung der Schichtdicke mittels XPS im Rahmen der hier gewählten Analyseparameter möglich.

5.2.6 Schichtdickenbestimmung mittels TEM

Die Analyse der Grenzfläche mittels TEM gibt Aufschluss über viele wichtige Details bzgl. der Beschaffenheit und Struktur, aber auch eine auf Sub-Nanometer genaue Auflösung, aus der sich die Dicke der Oxidschicht bestimmen lässt. Im Rahmen der Analyse der Struktur konnte entsprechend für zwei der untersuchten Tunneloxidschichten (HNO₃ und UV/O₃ Oxid) die Schichtdicke dieser an mehreren Stellen der Probe ermittelt und mit den Ergebnissen, die aus den Messungen mit den anderen Methoden resultieren, verglichen werden.

Die Schichtdickenbestimmung mittels TEM ist sehr präzise, jedoch ist eine genaue Betrachtung bei der Untersuchung von Bereichen mit Mischphasen erforderlich wie sie sich an der direkten Grenzfläche zwischen Si und SiO₂ befinden. Des Weiteren kann sich die initiale Si-SiO₂ Grenzfläche beispielweise durch einen Hochtemperaturprozess signifikant verändern. Die Probenpräparation und Details zur Analyse-methode sind Kapitel 3.3.4 und 3.5.3.3 zu entnehmen.

Für die Proben mit UV/O₃ Oxid wurde eine durchschnittliche Schichtdicke von 1,1 bis 1,3 nm auf planarer und texturierter Oberfläche gemessen. Diese war nicht abhängig vom Zustand der Probe (vor oder nach Tempern). Bei der planaren Probe, die mit einer Ti-Schutzschicht beschichtet wurde und vor dem Tempern analysiert wurde, ist eine Sauerstoff enthaltende Si Mischphase an der Grenzfläche zu beobachten (**Abbildung 5.11**). Diese wurde bei der Schichtdickenbestimmung nur dann berücksichtigt, wenn sie der SiO₂ Schicht basierend auf ihre Struktur zugeordnet werden konnte.

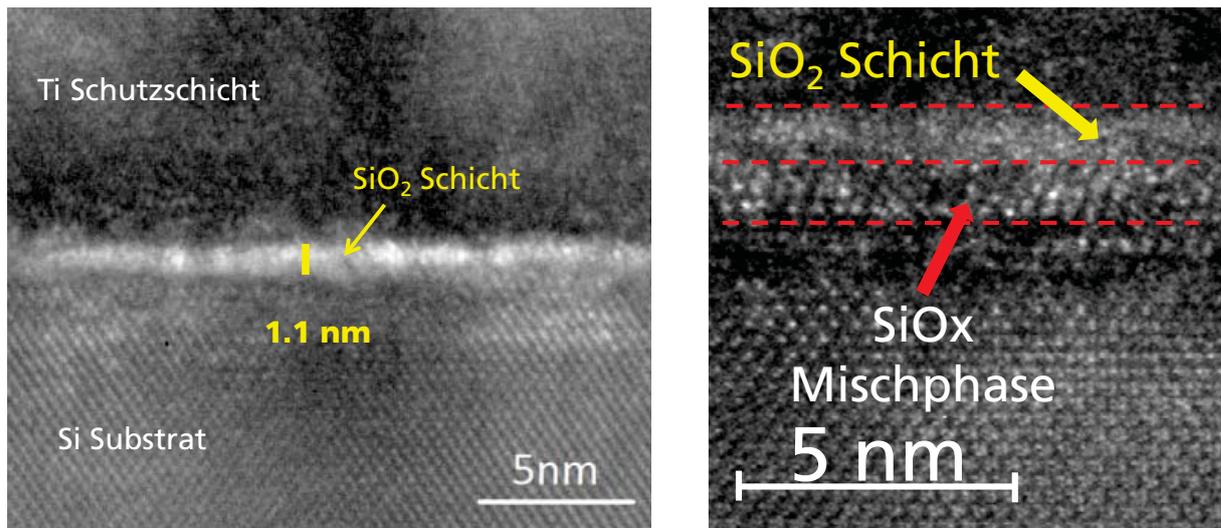


Abbildung 5.11: (links) TEM Querschliff einer planaren Probe mit UV/O₃ Oxid vor Tempern; (rechts) Vergrößerung der Grenzfläche, die SiO₂ Schicht und O enthaltende Si Mischphase zeigt [220].

Bei den planaren und texturierten Proben mit UV/O₃ Oxid, die nach Tempern analysiert wurden ist eine kontinuierliche, definierte Grenzfläche vorhanden, die eine präzise Bestimmung der Schichtdicke ermöglichte (siehe Abbildung 5.30 in Kapitel 5.6). Bei den Proben mit HNO₃ Oxid wurde eine Schichtdicke von 1,1-1,3 nm auf planarer und texturierter Oberfläche gemessen. Bei der texturierten Probe die bei einer Temperatur von 900°C getempert wurde, lag keine vollständig geschlossene Oxidschicht mehr vor, die Schichtdicke konnte jedoch gut bestimmt werden (siehe Abbildung 5.30 in Kapitel 5.6). Aus den TEM Aufnahmen kann zudem die Fluktuation der Schichtdicke ermitteln und bei einer sehr hohen Auflösung die Dicke der SiO_x Mischphase bestimmen.

Die mittels TEM bestimmten Oxidschichtdicken liegen zwischen denen der SE und XPS Messung. Im Rahmen der Fehler, die für die einzelnen Methoden berücksichtigt werden müssen, passen die erhaltenen Werte der TEM und SE Messung zusammen, die der SE Messung weichen stärker ab. Zudem können Abhängigkeiten von den Prozessparametern sowohl mit SE als auch mit XPS identifiziert werden. Es ist

zu erwarten, dass vergleichbare Ergebnisse bei der TEM Analyse resultieren würden, jedoch ist dieses Verfahren zu aufwendig und kostenintensiv um alleine nur Informationen über die Schichtdicke zu erhalten.

5.3 Stöchiometrie der Oxidschicht an der Grenzfläche

Wird eine Si-SiO₂ Probe mittels XPS analysiert, so betrachtet man insbesondere den Bereich der kinetischen Energie zwischen 99 und 105 eV (**Abbildung 5.12**). Der für Bulk-Si charakteristische Si 2p Peak ist aufgrund der Spin-Bahn Kopplung in zwei Signale (Si 2p 3/2 und Si 2p 1/2) aufgespalten, wobei der Si 2p 1/2 Peak um 0,6 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Bei ca. 104 eV findet man das typische Signal für stöchiometrisches SiO₂, den Si 2p⁴⁺ Peak. Dieser ist um ca. 3,3 bis 4,8 eV zum Si 2p 3/2 Peak verschoben. Zwischen dem Si 2p 1/2 und dem Si 2p⁴⁺ Peak sind die substöchiometrischen SiO_x Verbindungen (Si₂O, SiO, Si₂O₃) mit den Si 2p¹⁺, Si 2p²⁺ und Si 2p³⁺ Peaks angesiedelt, die in den nachfolgenden Untersuchungen genauer betrachtet werden. Die Verschiebung dieser Peaks zum Si 2p 3/2 Peak liegt bei 0,95, 1,75 und 2,48 eV. Die Verschiebung der Peaks wurde aus [86] entnommen.

Im Folgenden werden durch einen Vergleich der Peakintensitäten die Unterschiede der untersuchten Oxidschichten bezüglich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung dargestellt. Hierbei werden zum einen die Intensitäten (der prozentuale Anteil) der einzelnen Peaks wie auch das Verhältnis (der prozentualen Anteile) der Si-reichen (Si¹⁺) zu O-reichen (Si²⁺ und Si³⁺) substöchiometrischen Spezies betrachtet (Formel 5.2).

$$X_{SiO_x} = \frac{[Si^{1+}]}{[[Si^{2+}] + [Si^{3+}]]} \quad 5.2$$

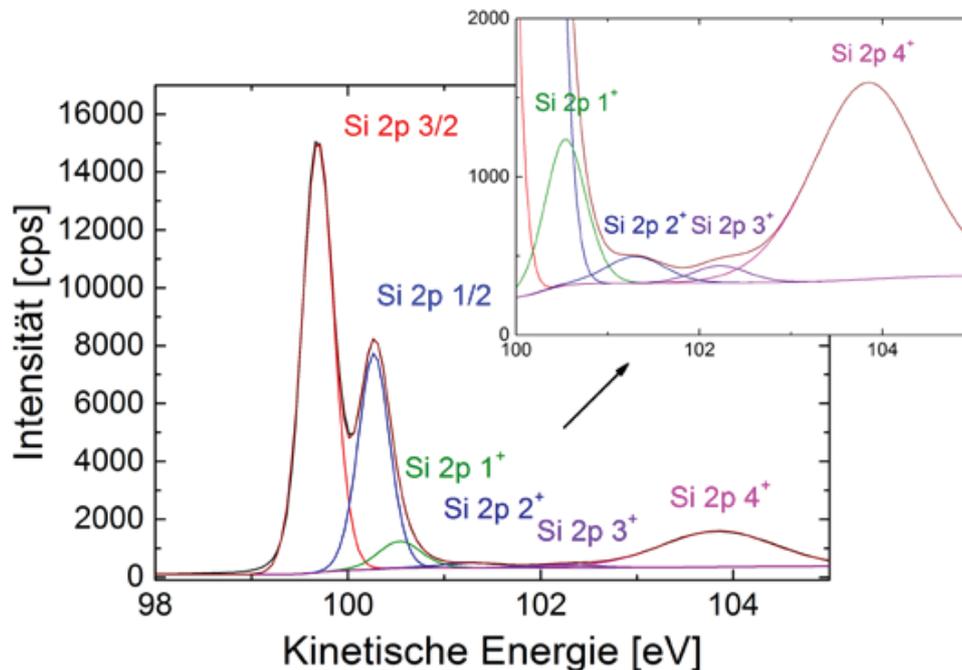
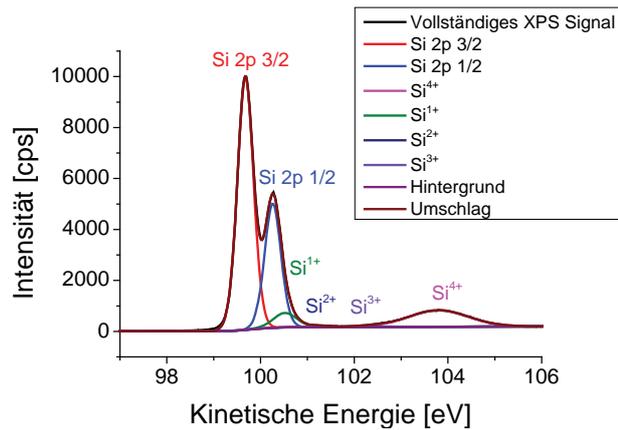


Abbildung 5.12: XPS Spektrum einer Si-SiO₂ Probe (UV/O₃ t=3 min, d=0,5 cm); Darstellung aller Si 2p Peaks und Vergrößerung der Peaks der substöchiometrischen/stöchiometrischen SiO_x/SiO₂ Spezies.

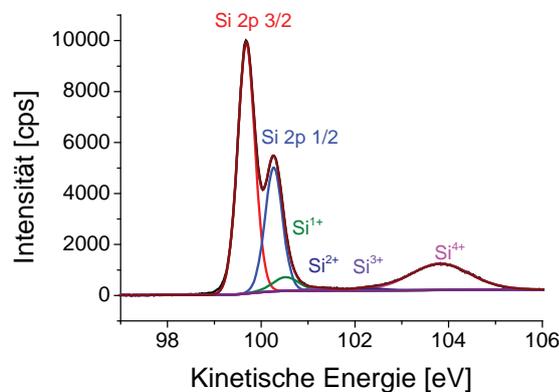
Im ersten Teil der Untersuchung der stöchiometrischen Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Oxidschichten wurden zunächst die Intensitäten der einzelnen SiO_x Spezies bei einem Emissionswinkel Θ von 0° analysiert. In weiterführenden Untersuchungen wurden auch Messungen bei einem Emissionswinkel Θ von 70° und für einzelne Proben auch eine Serie von Winkeln (0°, 70°, 84° oder 0°, 40°, 70°, 80°, 85°) durchgeführt um Informationen über die Tiefenverteilung der SiO_x Spezies zu erhalten. Für die Analyse der Oxidschichten wurden Si Proben mit einer (100) Kristallorientierung verwendet. Grundsätzlich ist bei den XPS Analysen zu beachten, dass der Anteil bzw. das Verhältnis der SiO_x Spezies, von der Kristallorientierung, dem Oxidationsprozess und der zur Messung verwendeten Photonenenergie abhängig ist [86]. Beispielsweise führt die Oxidation bei RT, in trockenem Sauerstoff oder in oxidierenden nasschemischen Lösungen (z.B.

HNO₃) zu Oxidschichten, die eine Peakverteilung mit höheren Anteilen an niedrigeren Oxidationsstufen aufweisen [86]. Die in der Literatur beschriebenen Tendenzen wurden bei den im Rahmen dieser Arbeit analysierten Oxidschichten wiedergefunden. Zudem wurde beobachtet, dass der Anteil der SiO_x Spezies in Abhängigkeit vom zur Analyse verwendeten Emissionswinkel θ variiert (**Abbildung 5.13**).

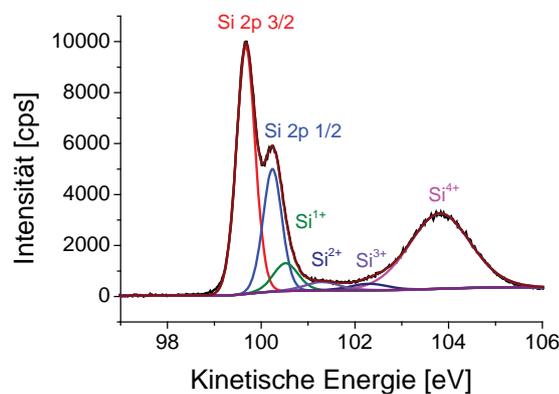


Emissionswinkel θ

0°



40°



70°

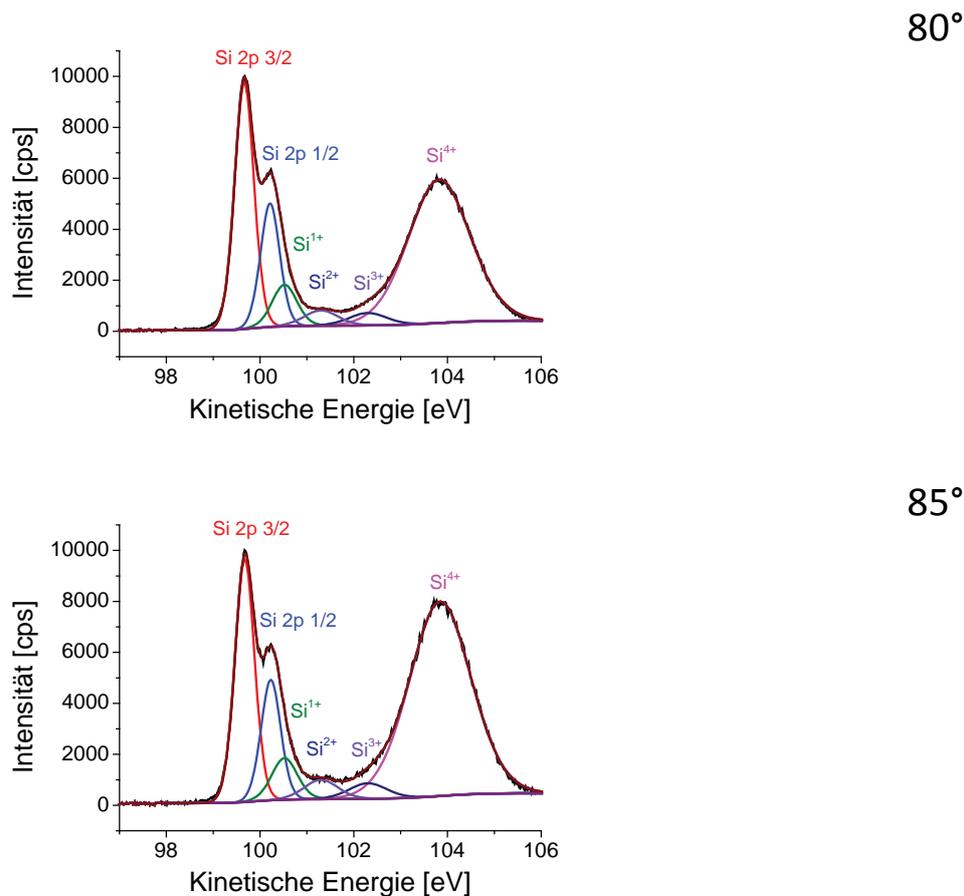


Abbildung 5.13: Winkelaufgelöste XPS Messung; Peak Intensitäten der SiO_x Peaks nehmen mit dem zur Analyse gewählten Emissionswinkel zu.

Je größer der zur Analyse gewählte Emissionswinkel θ , desto kleiner ist die Informationstiefe und mehr Informationen werden über die Verteilung der Si und SiO_x Spezies in der Nähe der Oberfläche erhalten. Für einen großen Emissionswinkel θ ist der Anteil der SiO_x Spezies größer als der der Si Spezies. Besonders stark steigt der Anteil des Si^{4+} Peaks und der substöchiometrischen Spezies Si^{2+} und Si^{3+} an. Der Anteil des Si^{1+} Peaks nimmt ebenfalls zu, jedoch nur zu einem geringeren Maß. Von einem Emissionswinkel θ von 80° zu 85° ist eine geringfügige Abnahme des Anteils dieses Peaks zu beobachten und somit davon auszugehen, dass an der Oberfläche kaum noch Si^{1+} Spezies mit nur einer Sauerstoffbindung vorliegen. Für einen kleinen Emissionswinkel θ (größere Informationstiefe, näher an der Si- SiO_x Grenzfläche) ist der Anteil der Si Peaks (Si 2p 3/2 und Si 2p 1/2) größer und der

Anteil der SiO_x Spezies geringer. Betrachtet man an dieser Stelle den Anteil der einzelnen SiO_x Spezies, so liegen weniger Suboxidspezies in hoher Oxidationsstufe oder stöchiometrisches SiO₂ (Si⁴⁺) vor (**Abbildung 5.14**).

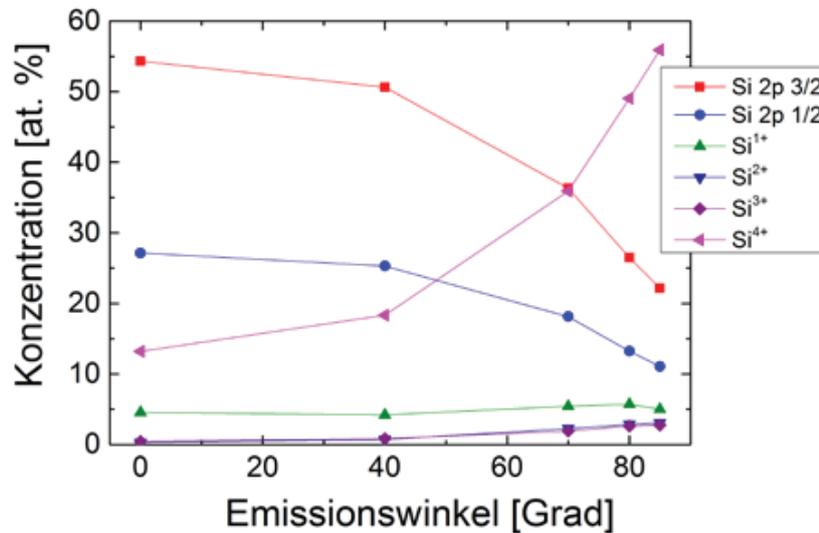


Abbildung 5.14: Zusammensetzung der Si und SiO_x Spezies in Abhängigkeit vom Emissionswinkel θ und der damit verbundenen Informationstiefe. (UV/O₃ Oxid, $t=3$ min, $d=0,5$ cm).

Für einen Vergleich der Stöchiometrie der Oxide untereinander wurden bevorzugt die Peak Verhältnisse bei einem Emissionswinkel θ von 0° verwendet, da die resultierenden Werte deutliche Unterschiede aufweisen. Bei einigen der Experimente wurden die Peakverhältnisse bei $\theta=0^\circ$ und 70° verglichen. Dies ist interessant und sollte für Vergleiche besser geeignet sein, da der Anteil der Oxidspezies und somit die Peakintensitäten größer werden. Hierbei wurde jedoch beobachtet, dass sich die Intensität der einzelnen Peaks nicht zu gleichem Maße mit dem Winkel verändert. Dies hat zur Folge, dass eine gewisse Unsicherheit besteht und dadurch möglicherweise ein fehlerbehaftetes Ergebnis resultiert. Grundsätzlich ergeben sich die gleichen Tendenzen für beide Winkel, jedoch gibt es bei 70° mehr Werte, die nicht zu den erwarteten Tendenzen passen. Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Effekt könnten elastische Streuungseffekte sein, die bei

Emissionswinkeln θ größer als 60° auftreten können. Es ist bisher jedoch noch nicht geklärt, ob es weitere Einflussparameter gibt.

Zunächst werden die Ergebnisse der XPS Vergleichsmessung (Emissionswinkel $\theta = 0^\circ$) von in HNO_3 (Referenzprozess 10 min, 110°C) und mittels UV/O_3 oxidierten Proben (Variation der Strahlungsintensität und Expositionszeit) dargestellt. Der Vergleich der Peakintensitäten zeigt, dass beim HNO_3 Oxid der $\text{Si } 2\text{p}^{1+}$ -Peak meist stärker ausgeprägt ist als bei den UV/O_3 Oxiden (**Abbildung 5.15**). Beim UV/O_3 Oxid hat hingegen insbesondere der $\text{Si } 2\text{p}^{3+}$ -Peak eine stärkere Intensität und somit liegt ein höherer Anteil an sauerstoffreichen SiO_x Spezies, die näher an der Struktur von stöchiometrischem SiO_2 liegen vor (**Abbildung 5.16**). Der $\text{Si } 2\text{p}^{4+}$ -Peak ist bei beiden Oxiden vergleichbar wie auch die aus den Peakintensitäten berechnete Oxiddicke.

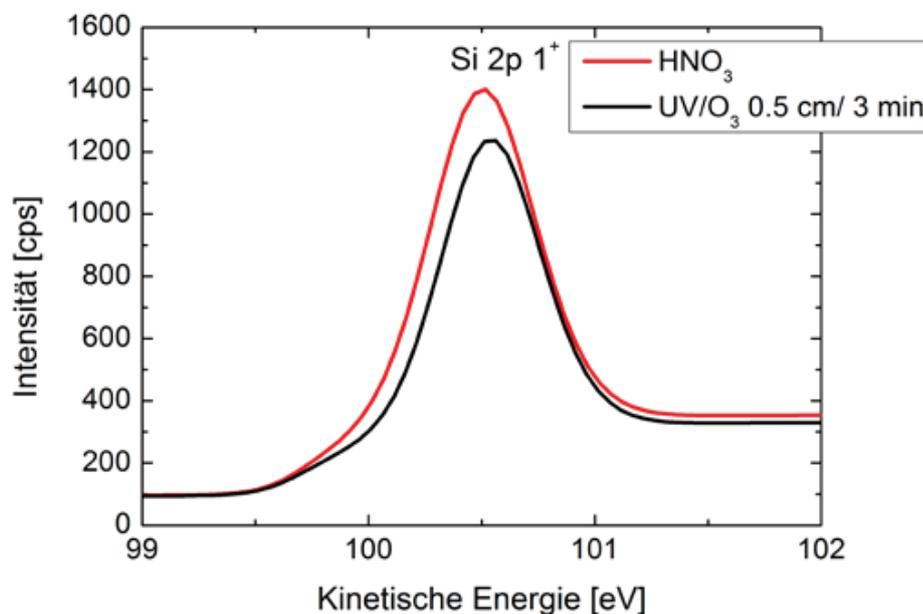


Abbildung 5.15: Vergleich der Peakintensitäten der Si^{1+} Peaks nach HNO_3 und UV/O_3 ($t=0,5$ min, $d=0,5$ cm) Oxidation.

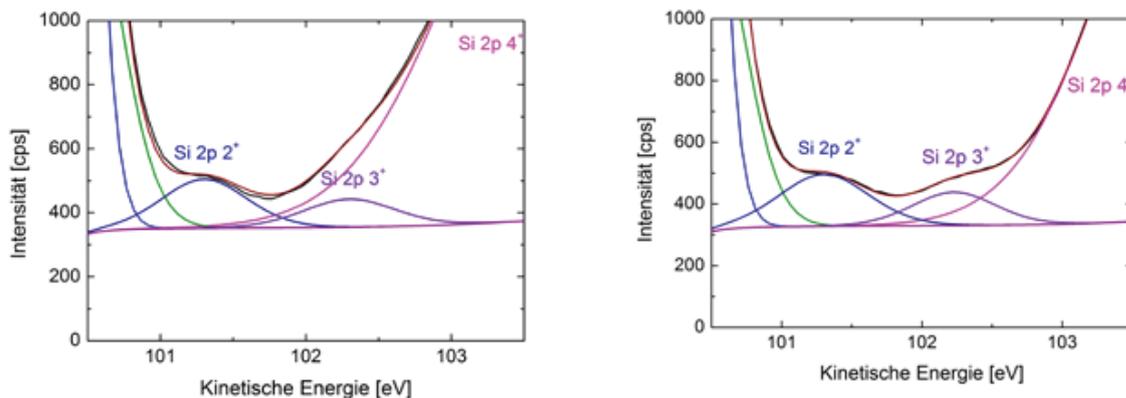


Abbildung 5.16: Vergleich der Peakintensitäten der Si^{2+} und Si^{3+} Peaks nach HNO_3 (links) und UV/O_3 ($t=0,5$ min, $d=0,5$ cm) Oxidation (rechts). Der Si^{3+} Peak ist nach UV/O_3 Oxidation größer

Aus der Analyse der Oxidschichten resultiert, dass die Stöchiometrie der UV/O_3 Oxide eine Abhängigkeit von den Prozessparametern während der Oxidation (Abstand zur Strahlungsquelle d , Expositionszeit t) aufweist. Wurde der Abstand des Strahlers konstant bei 0,5 cm belassen und die Expositionsdauer variiert, so blieb der Anteil des Si^{2+} -Peaks nahezu gleich (Abbildung 5.17). Mit zunehmender Expositionsdauer nahm der Anteil des Si^{3+} -Peaks zu (Abbildung 5.18). Für den Anteil des Si^{2+} -Peaks wurden keine eindeutigen Veränderungen in Abhängigkeit von den Prozessparametern beobachtet. Der Si^{4+} -Peak und die Oxiddicke nahmen in Abhängigkeit von der Expositionszeit (Abbildung 5.19) und vom Abstand zur Strahlungsquelle zu (Abbildung 5.20). Je länger die Expositionsdauer und stärker die Strahlungsintensität, desto schneller lief die Oxidationsreaktion ab. Folglich war der Anteil an O-reichen SiO_x Spezies höher und spiegelte sich im Wert, der aus dem Verhältnis der Intensitäten (bzw. des prozentualen Anteils) der Peaks $[\text{Si}^{1+}]/[[\text{Si}^{2+}]+[\text{Si}^{3+}]]$ resultiert, wieder. Je näher die Struktur an derjenigen von stöchiometrischem SiO_2 ist, desto niedriger der Wert der aus dem Verhältnis der Intensitäten der Peaks resultiert (Abbildung 5.21).

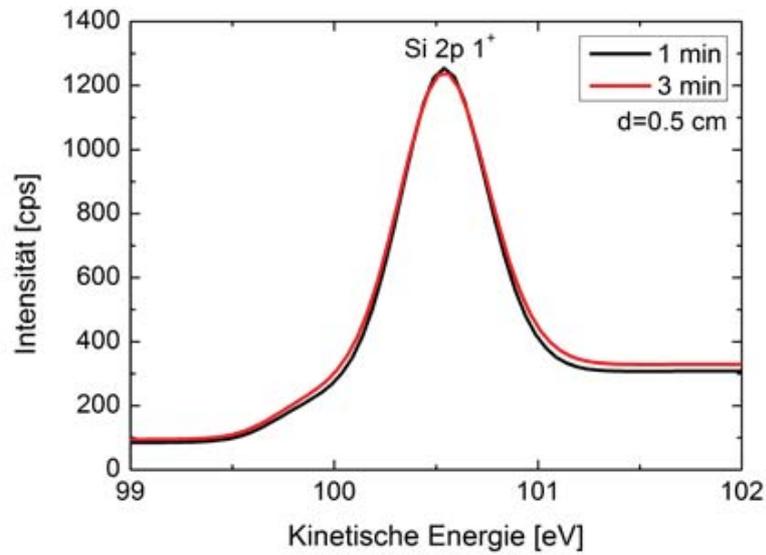


Abbildung 5.17: Vergleich der Intensität des Si^{1+} -Peaks nach 1 bzw. 3 min Expositionszeit bei $d=0,5$ cm (UV/ O_3 Oxidation).

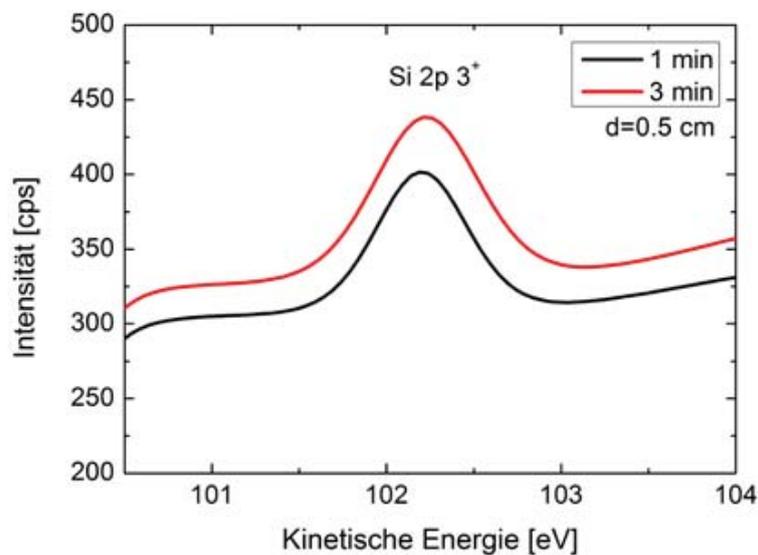


Abbildung 5.18: Vergleich der Intensität des Si^{3+} -Peaks nach 1 bzw. 3 min Expositionszeit bei $d=0,5$ cm (UV/ O_3 Oxidation).

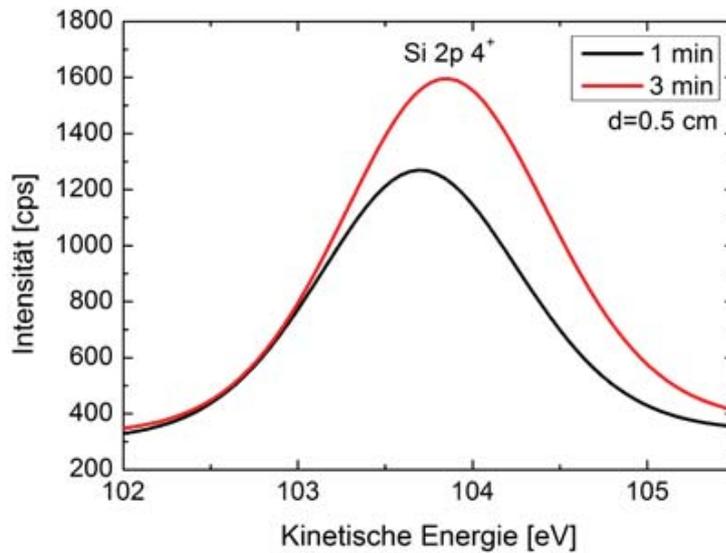


Abbildung 5.19: Vergleich der Intensität des Si^{4+} -Peaks nach 1 bzw. 3 min Expositionszeit bei $d=0,5$ cm (UV/O₃ Oxidation).

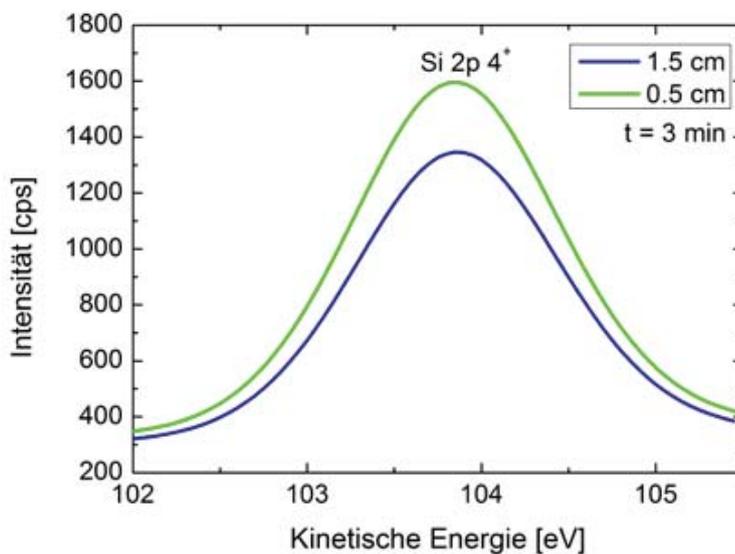


Abbildung 5.20: Vergleich der Intensität des Si^{4+} -Peaks nach 3 min Expositionszeit bei $d=0,5$ cm und 1,5 cm (UV/O₃ Oxidation).

Die beobachteten Tendenzen bezüglich des Verhältnisses der Intensitäten der Peaks waren von Experiment zu Experiment übertragbar, jedoch resultierten im Rahmen zweier Messungen meist nicht die

gleichen Zahlenwerte, sondern nur die gleichen Abhängigkeiten (bedingt durch Unterschiede der Signalintensität bei jeder der XPS Messungen) (Abbildung 5.22). Eine Normalisierung der Messwerte wurde in Betracht gezogen um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen, diese ist jedoch bedingt durch die Unterschiede der Signalintensitäten bei jeder Messung nicht möglich.

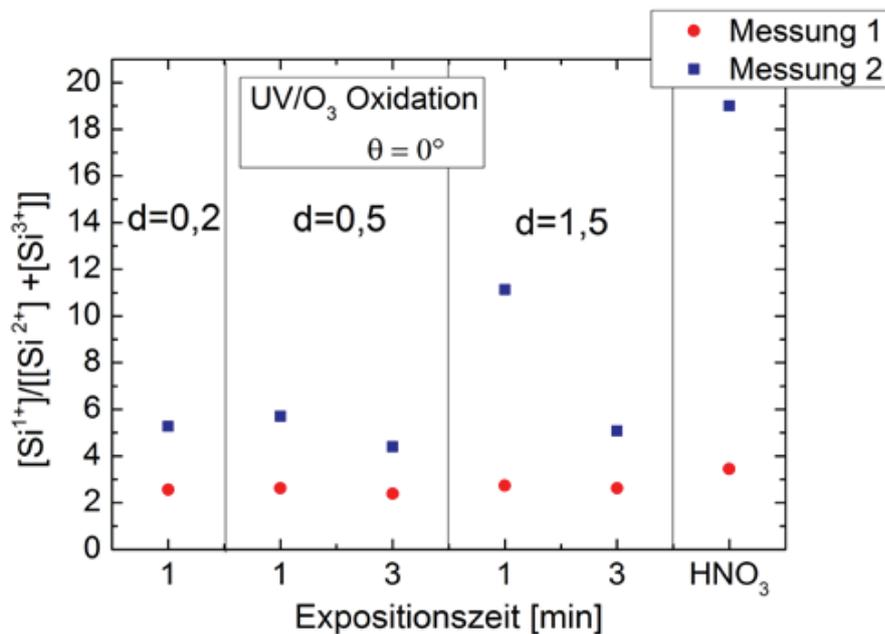


Abbildung 5.21: Werte die aus dem Verhältnis der Intensitäten der Peaks $[Si^{1+}]/([Si^{2+}]+[Si^{3+}])$ resultieren im Rahmen von zwei Messungen (Experimenten) für UV/O₃ in Abhängigkeit von Prozessparametern (t und d) und HNO₃ Referenzprozess als Vergleich.

Werden die Werte, die nach der Messung bei einem Emissionswinkel Θ von 0° und 70° aus dem Verhältnis der Peakintensitäten resultieren verglichen, so sind die Werte der 70° Messung deutlich niedriger und die Unterschiede zwischen den Versuchspunkten weniger stark ausgeprägt. Grundsätzlich ergeben sich die gleichen Tendenzen für beide Winkel, jedoch gibt es bei der 70° Messung mehr Werte, die nicht zu den erwarteten Tendenzen passen wie bereits weiter oben in diesem Abschnitt beschrieben. Beispielsweise müssten die Werte, die sich aus

dem Verhältnis der Intensitäten der Peaks ergeben bei den Abständen $d=0,5$ und $1,5$ cm für eine Expositionszeit $t=1$ min höher liegen so dass sich die zu erwartenden Tendenzen ergeben. (Abbildung 5.23). Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Effekt könnten elastische Streuungseffekte sein, die bei Emissionswinkeln größer als 60° auftreten können.

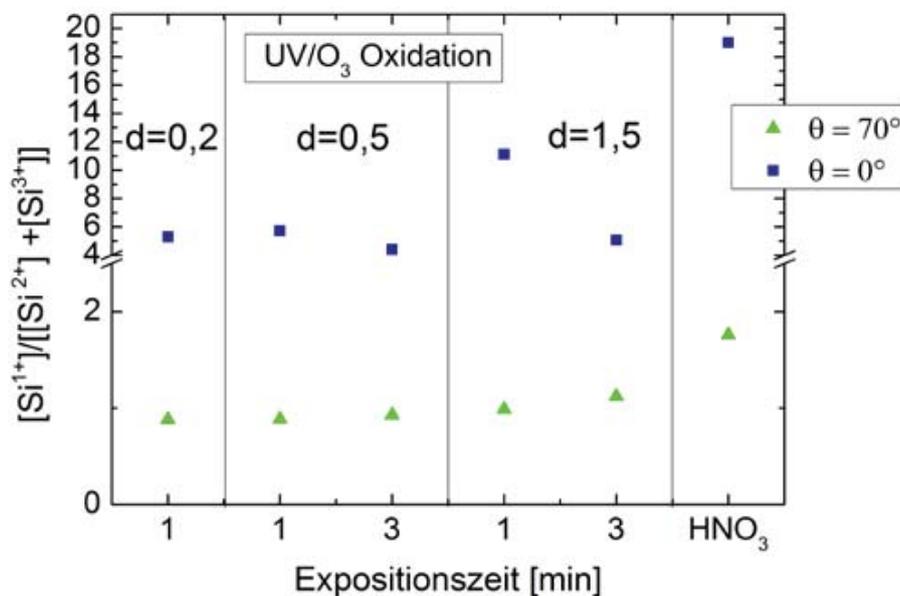


Abbildung 5.22: Werte die aus dem Verhältnis der Peaks $[Si^{1+}]/([Si^{2+}]+[Si^{3+}])$ resultieren bei einer Messung bei den Winkeln von 0° und 70° für UV/O₃ in Abhängigkeit von Prozessparametern (t und d) und HNO₃ Referenzprozess als Vergleich.

Ähnlich wie bei der UV/O₃ Oxidation wurde bei der DIO₃ Oxidation eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Intensitäten der Peaks von der Prozesszeit beobachtet. Mit zunehmender Expositionszeit ging der Anteil der Si-reichen substöchiometrischen Spezies zurück und die entstehende Oxidschicht wurde sauerstoffreicher und somit stöchiometrischer. Bei einer Expositionszeit von 20 min wurde ein erhöhter Wert, der aus dem Verhältnis der Intensitäten der Peaks resultiert erhalten. Dieser lässt sich bedingt durch einen Prozessfehler (Ausfall

des Ozongenerators und die damit verbundene Abnahme der O_3 Konzentration in der Lösung) erklären. Der Vergleich mit den Peak Verhältnissen nach HNO_3 und UV/O_3 Oxidation zeigte, dass die Oxidschichten nach DIO_3 Oxidation (für Expositionszeiten von 15 bis 25 min) ähnliche Werte aufwiesen wie nach UV/O_3 Oxidation (Abbildung 5.23, Ergebnisse der Analyse bei einem Emissionswinkel von 0° , blaue Symbole).

Wie bei der Untersuchung der mittels UV/O_3 Oxidation hergestellten Oxidschichten wurden die Verhältnisse der Peakintensitäten auch für die Oxidation in DIO_3 bei einem Emissionswinkel von 70° bestimmt. Die erhaltenen Werte waren niedriger und die Unterschiede zwischen den Versuchspunkten somit weniger stark ausgeprägt. Des Weiteren wurde anstelle einer Abnahme der Werte, die aus dem Verhältnis der Peak Intensitäten resultieren mit zunehmender Prozesszeit, partiell eine Zunahme beobachtet. Die Werte der Peak Verhältnisse für UV/O_3 und HNO_3 Oxidation zeigten die erwarteten Tendenzen. Der Wert für UV/O_3 war am niedrigsten, der für HNO_3 am höchsten (Abbildung 5.23, Ergebnisse der Analyse bei einem Emissionswinkel von 70° , grüne Symbole).

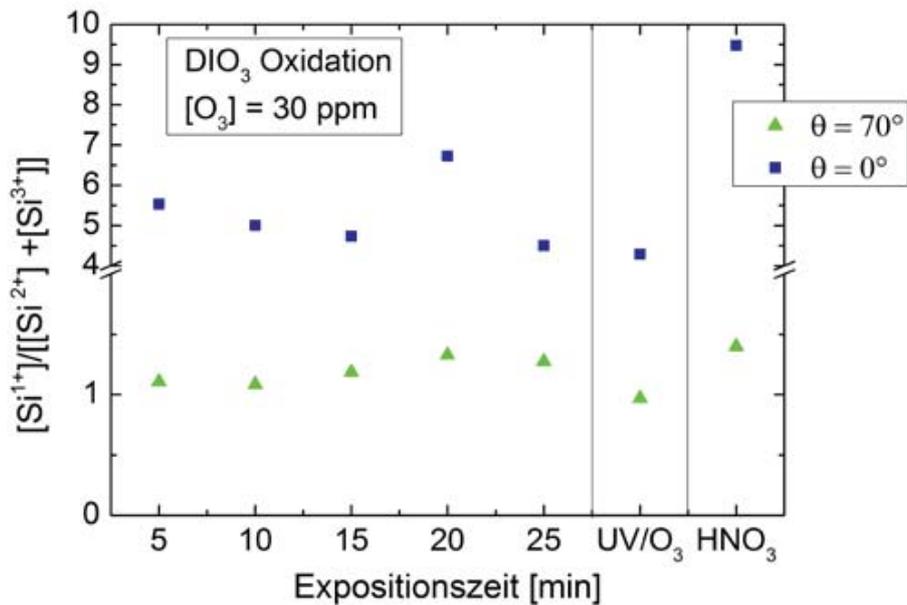


Abbildung 5.23: Werte die aus dem Verhältnis der Peaks $[Si^{1+}]/([Si^{2+}]+[Si^{3+}])$ resultieren bei einer Messung bei den Winkeln von 0° und 70° für DIO_3 in Abhängigkeit von Expositionszeit; UV/O_3 ($d=0,5$ cm, $t=3$ min) und HNO_3 Referenzprozess als Vergleich.

5.4 Temperaturabhängige Stabilität der Oxidschicht

Die temperaturabhängige Stabilität der Oxidschicht ohne SiC Capping und ohne mögliche Weiteroxidation kann in einer Hochvakuumapparatur (UHV), die mit einem XPS Analysegerät und einem Heizungssystem ausgestattet ist, untersucht werden. Hierbei erfolgt die Analyse und das Tempern in einem System mit zwei Kammern, die über ein Vakuum-Transportsystem miteinander verbunden sind. Diese Analyse wurde mit einer XPS Apparatur durchgeführt, die eine geringere Energieauflösung ermöglicht, als die für die Detailuntersuchungen bezüglich der Stöchiometrie der Oxidschichten verwendet wurde. Zur Auswertung der temperaturabhängigen Daten konnten daher die Peaks der substöchiometrischen Spezies nicht ausreichend aufgelöst werden, um Veränderungen der einzelnen Peaks bedingt durch das Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen abbilden zu

können. Es wurden daher nur die Si-Substrat Peaks (Si 2p 3/2 und 1/2) und der Peak für SiO_2 (Si^{4+}) für den Fit der Datenkurve berücksichtigt. Dennoch ist eine adäquate Interpretation der temperaturabhängigen Stabilität der Oxidschichten möglich wie im Folgenden den Ergebnissen zu entnehmen ist. Details bezüglich der Analyseverfahren sind Kapitel 3.4.1 zu entnehmen.

Im Rahmen des Experiments wurde die thermische Stabilität der mittels HNO_3 (Referenzprozess) und UV/ O_3 ($d=0,5$ cm, $t=3$ min) Oxidation hergestellten Oxidschichten verglichen. Die Proben wurden nach der Oxidation und nach den jeweiligen Temper Schritten (mit einer Dauer von 10 min) bei Temperaturen von 750° , 775° , 800° und 825°C (bestimmt mit einem Pyrometer auf der Probenoberfläche) mittels XPS analysiert. Wie in Abbildung 5.24 dargestellt wurden ausgeprägte Unterschiede bezüglich der temperaturabhängigen Stabilität der beiden Oxidschichten beobachtet. Bis zu einer Temperatur von 750°C waren beide Oxidschichten stabil, was an der gleichbleibenden Intensität des SiO_2 (Si^{4+}) Peaks zu erkennen war (Abbildung 5.24, rote Kurve). Bei einer Temperatur von 775°C wurde für das UV/ O_3 Oxid keine Veränderung der Intensität des SiO_2 (Si^{4+}) Peaks beobachtet. Das HNO_3 Oxid hingegen begann sich bereits bei 775°C zu zersetzen, was sich in einer Abnahme der Intensität des SiO_2 (Si^{4+}) Peaks und des normalisierten SiO_2/Si Verhältnisses widerspiegelt (Abbildung 5.24, grüne Kurve und normalisiertes SiO_2/Si Verhältnis in Abbildung 5.25, schwarze Datenpunkte). Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 800°C setzte die Zersetzung beider Oxidschichten ein. Diese war für die HNO_3 Oxidschicht jedoch weiter fortgeschritten (Abbildung 5.24, orange Kurve und normalisiertes SiO_2/Si Verhältnis in Abbildung 5.25). Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 825°C resultierte in einer vollständigen Zersetzung beider Oxidschichten. Dies wurde daran erkannt, dass die SiO_2 (Si^{4+}) Peaks nicht mehr im Spektrum gefunden werden konnten (Abbildung 5.24, blaue

Kurve) und das SiO₂/Si Verhältnis einen Wert von Null erreicht hatte (Abbildung 5.25). Die hier beschriebene temperaturabhängige Stabilität der Oxidschichten ohne Capping ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen in der Literatur [228]. Dort wird eine Desorption von sehr dünnen Oxidschichten auf Si Substrat ab einer Temperatur von ca. 780°C beobachtet (SiO₂ + Si desorbiert zu 2 SiO (und dieses ist flüchtig)). Basierend auf die erhaltenen Ergebnisse kann gefolgert werden, dass die Stabilität der Oxidschicht mit der Stöchiometrie der Oxidschicht im Ausgangszustand zusammenhängt. Die Oxidschicht mit dem höheren Anteil an sauerstoffreichen Suboxidspezies (UV/O₃) weist eine bessere Temperaturstabilität auf, da die Zersetzung der Oxidschicht, die mehr gesättigte Bindungen enthält erst später einsetzt.

Neben diesen grundsätzlichen Tendenzen wurde zudem eine geringe Verschiebung des Si 2p Peaks um ca. 300 meV zu höheren Energiewerten nach dem Tempern bei T=750°C für beide Oxide und bei T=775°C für das UV/O₃ Oxid beobachtet (Abbildung 5.24). Diese kann wahrscheinlich durch das Ausheilen von Defekten während der thermischen Behandlung, die zunächst stattfindet, bevor es zur Zersetzung der Oxidschicht bei höheren Temperaturen kommt [228] und somit Änderung der festen Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche erklärt werden. Daraus resultiert eine Verschiebung des Fermi Energieniveaus und entsprechend die Verschiebung der Position des Si 2p Peaks („core level shift“).

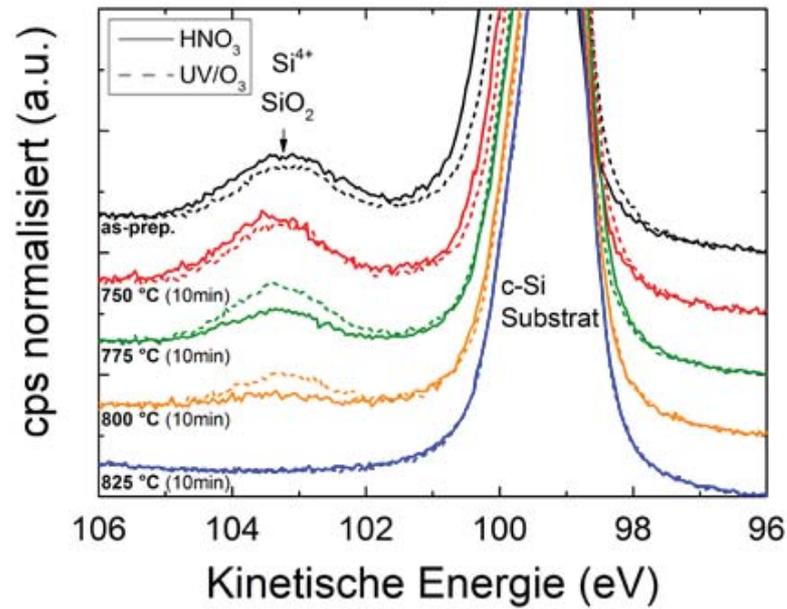


Abbildung 5.24: XPS Daten der normalisierten Si 2p Peaks für Proben mit HNO₃ und UV/O₃ Oxid vor und nach Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen.

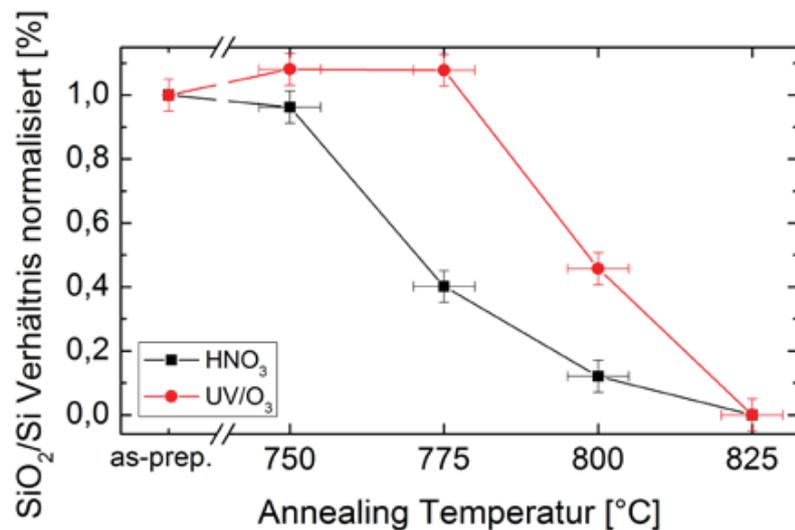


Abbildung 5.25: Aus den XPS Daten in Abbildung 5.24 berechnetes normalisiertes SiO₂/Si Verhältnis für Proben mit HNO₃ und UV/O₃ Oxid vor und nach Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen.

5.5 Defekte an der Grenzfläche

Die Grenzflächendefektdichte D_{it} einer Probenoberfläche kann mittels Oberflächenphotospannung (engl. surface photo voltage SPV) Messungen bestimmt werden. Details zur Messmethode, Probenpräparation und Datenauswertung sind in Kapitel 3.2.3 zu finden.

Im Rahmen der Versuchsreihe wurden bei der UV/O₃ Oxidation (Eximer Strahler $\lambda=172$ nm des Herstellers Heraeus) erhaltene SiO_x Schichten mit Hilfe von Oberflächenphotospannungsmessungen analysiert und mit in HNO₃ hergestellten Oxidschichten verglichen. Hierbei wurde untersucht, ob es bei den mittels UV/O₃ Oxidation hergestellten Oxidschichten eine Abhängigkeit der D_{it} von der Expositionszeit ($t= 1, 3$ und 10 min) oder vom Abstand d zwischen der Probe und der Strahlungsquelle und somit der Strahlungsintensität gibt ($d=0,2$ cm und $0,5$ cm). Als Referenz wurde eine in HNO₃ ($t=10$ min, $T=110^\circ\text{C}$) oxidierte Probe betrachtet.

Die Messung der Oberflächenphotospannung bei 0 V Feldspannung U_F zeigte keine systematische Änderung der Oberflächenphotospannung bei den mittels UV/O₃ oxidierten Proben in Abhängigkeit von der Änderung der Prozessparameter. Der höchste Absolutwert bei dieser Messung wurde für die in HNO₃ oxidierte Referenzprobe erhalten (Abbildung 5.26). Bei der UF abhängigen Oberflächenphotospannungsmessung ergab sich insbesondere für die UV/O₃ oxidierten Proben bei $d=0,5$ cm eine geringe Änderung, so dass aufgrund des nicht ausreichenden Anstiegs des Kurvenverlaufs die Berechnung der energetischen Verteilung nicht möglich war. Die Energetische Verteilung der Grenzflächenzustandsdichte $D_{it}(E)$ konnte nur in einem sehr schmalen Bereich der Bandlücke an zwei Proben nach UV/O₃ Oxidation bei einem Abstand $d=0,2$ cm für Expositionszeiten $t= 3$ und 10 min und nach HNO₃ Oxidation bestimmt werden. Für die UV/O₃ Probe, die für 3 min oxidiert wurde resultierte ein D_{it} Wert von ca. $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

Für die UV/O₃ Probe mit t=10 min lag der erhaltene D_{it} Wert bei ca. $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Die Messung der HNO₃ Referenzprobe ergab einen D_{it} Wert von $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (Abbildung 5.27).

Die Defektdichte einer Referenzprobe nach einem HF-Dip liegt bei ca. $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ und die aus den Datenpunkten erhaltene Kurve weist einen typische U-förmigen Verlauf auf [195].

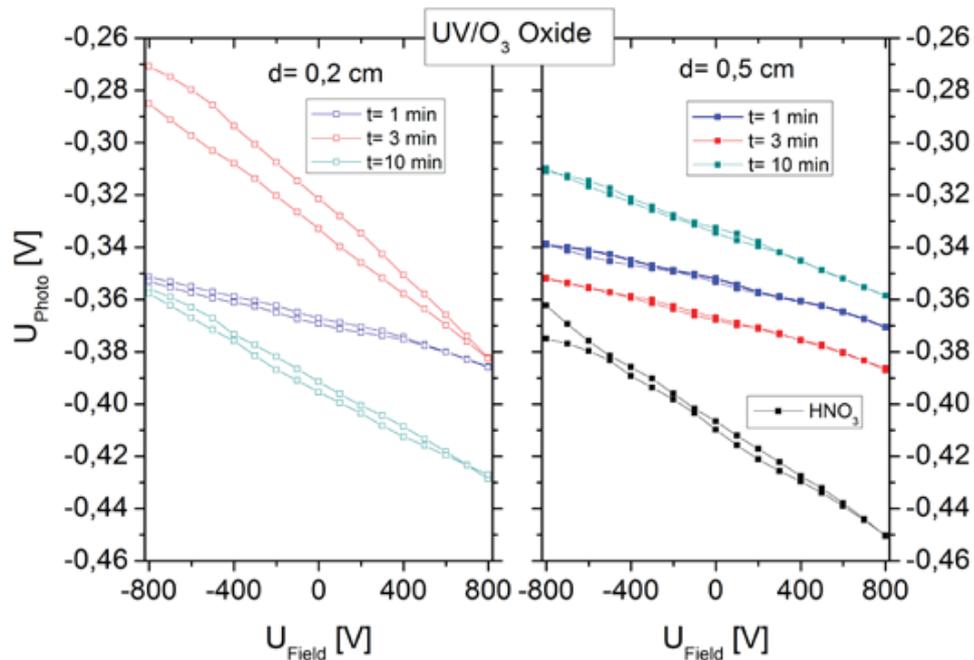


Abbildung 5.26: Oberflächenphotspannung als Funktion der Feldspannung gemessen an UV/O₃ oxidierten Proben (Expositionszeit t=1, 3, 10 min) mit unterschiedlichem Abstand d zur Strahlungsquelle; Ergebnisse für d=0,2 cm links, für d=0,5 und HNO₃ Referenz rechts.

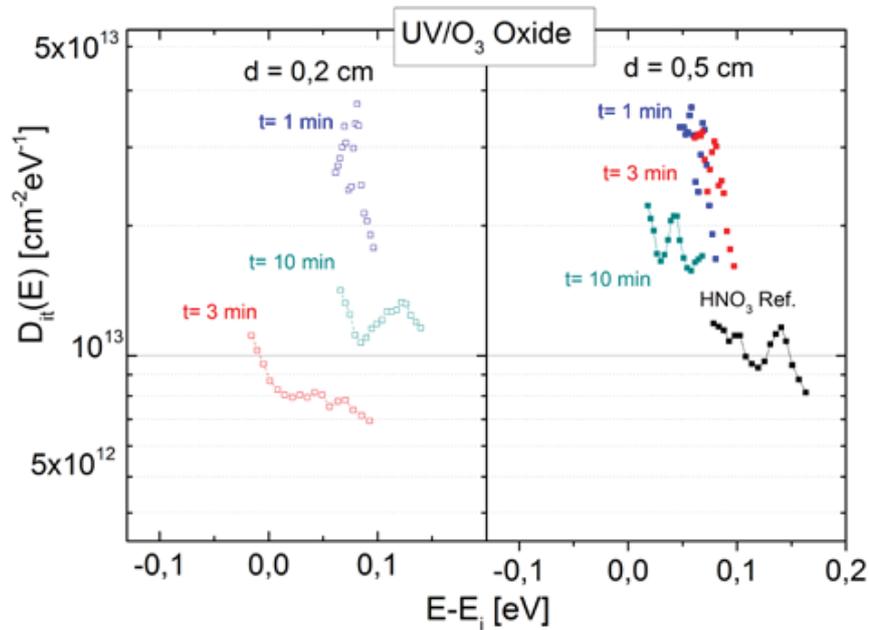


Abbildung 5.27: Energetische Verteilung der Grenzflächenzustandsdichte $D_{it}(E)$ an UV/O₃ oxidierten Proben (Expositionszeit $t=1, 3, 10$ min) mit unterschiedlichem Abstand d zur Strahlungsquelle; Ergebnisse für $d=0,2$ cm (links), $d=0,5$ cm (rechts) und HNO₃ Referenz.

Im Rahmen der Untersuchung wäre zu erwarten gewesen, dass es eine Korrelation zwischen der D_{it} und dem Anteil der substöchiometrischen SiO_x Spezies gibt. Da es aber schwer definierbar ist, wie weit die Grenzfläche reicht bzw. ob nur die direkte Grenzfläche oder die Grenzflächenübergangsschicht analysiert wird, ist es möglich, dass die beiden Parameter nicht korreliert werden können. Es muss zudem beachtet werden, dass Si-Dangling Bonds nicht mittels XPS bestimmt werden können, da keine Bindung zu einem Sauerstoffatom vorliegt. Hieraus können zusätzlich Abweichungen resultieren. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Oxidschichten mittels SPV ließen keine eindeutigen Aussagen über die Qualitätsunterschiede der Oxidschicht in Abhängigkeit von den Prozessparametern zu.

5.6 Korrelation der Oxideigenschaften mit der Passivierungsqualität

Nach einer detaillierten Analyse der Oxideigenschaften in den vorangegangenen Kapiteln 5.2 bis 5.5 wird in diesem Kapitel eine Korrelation der Oxideigenschaften zur Passivierungsqualität hergestellt. Wie aus der Literatur bekannt (1.2.8 und 1.2.9) und wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, werden die Eigenschaften der Tunneloxidschicht sowohl durch den Oxidationsmechanismus wie auch die Variation bestimmter Prozessparameter beeinflusst.

In den zur Untersuchung durchgeführten Experimenten wurden der HNO_3 Referenzprozess mit alternativen ozonbasierten Oxidationsverfahren (UV/O_3 und DIO_3) anhand von n-TOPCon iV_{OC} Proben verglichen. Hierbei wurden die Prozessparameter der ozonbasierten Oxidationsverfahren variiert, um zu verstehen welche Parameter einen Einfluss auf die Passivierungsqualität haben können und um einen möglichst optimalen Prozess zu finden.

Im ersten Teil der Experimente wurde ein Vergleich zwischen HNO_3 Oxidation und UV/O_3 Photooxidation durchgeführt. Bei der UV/O_3 Oxidation wurde die Strahlungsintensität (durch Variation des Abstandes zwischen Strahlungsquelle und Probe, $d=0,2, 0,5$ und $1,5$ cm) und die Expositionszeit ($t= 1, 3$ und 5 min) variiert. Die Probenpräparation der iV_{OC} Proben erfolgte wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben. Es wurden Proben mit planarer und texturierter Oberfläche hergestellt. Aus vorangegangenen Experimenten ist bekannt, dass mit HNO_3 Tunneloxidschicht auf planarer Probenfläche eine sehr gute Passivierungsqualität erzielt werden kann, insbesondere bei Temperaturen von 800 und 900°C . Da für eine mögliche Anwendung der TOPCon Struktur auf der Vorderseite der Solarzelle eine gute Passivierungsqualität auf texturierter Oberfläche wichtig ist, wurde im Rah-

men dieses Experiments untersucht welche der Oxidschichten hierfür geeignet sind.

In Abbildung 5.28 und Abbildung 5.29 sind die im ersten Teil der Experimente erhaltenen iV_{OC} Werte dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse in zwei Abbildungen aufgeteilt. In Abbildung 5.28 wird die Abhängigkeit vom Abstand bei gleichbleibender Expositionsdauer für die UV/O₃ und HNO₃ Oxidation gegenübergestellt. Abbildung 5.29 zeigt die Abhängigkeit von der Expositionszeit bei einem Abstand von 0,5 und 1,5 cm für UV/O₃ im Vergleich zu HNO₃.

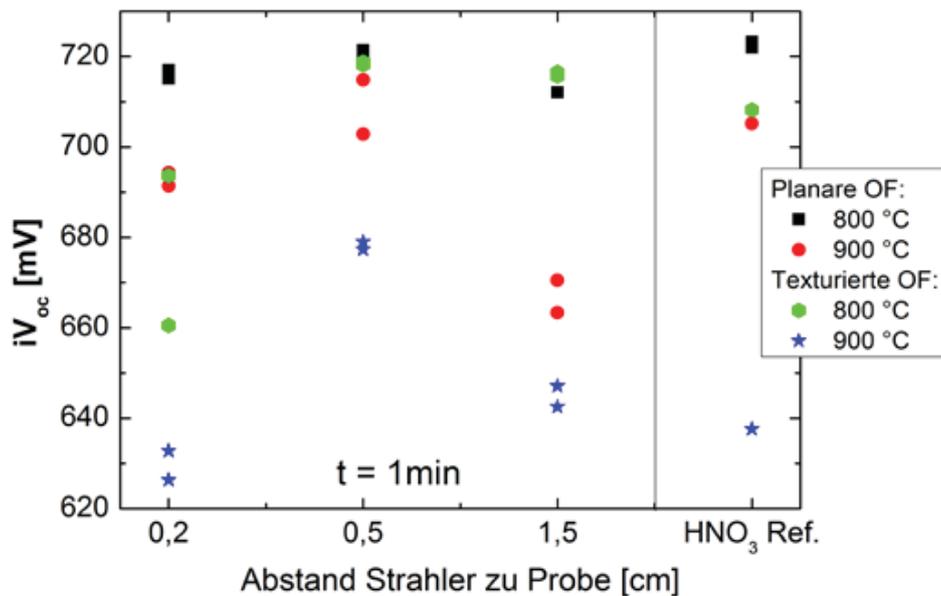


Abbildung 5.28: Gegenüberstellung der iV_{OC} Werte von Proben mit planarer und texturierter Oberfläche nach UV/O₃ (Variation des Abstand d zwischen Probe und Strahlungsquelle, Expositionszeit $t = 1 \text{ min}$) und HNO₃ (Referenzprozess) Oxidation und nachfolgenden Tempern bei $T_{temp} = 800^\circ$ oder 900°C .

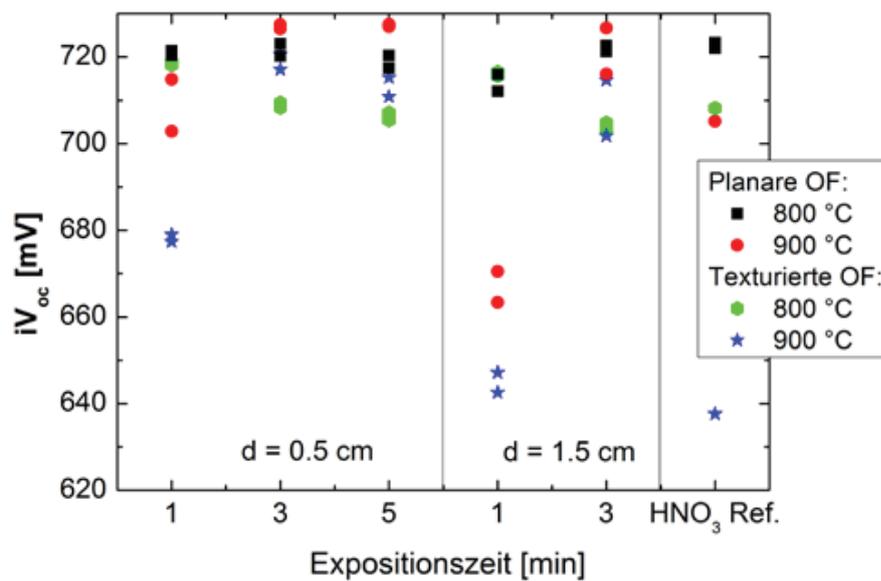


Abbildung 5.29: Gegenüberstellung der iV_{OC} Werte von Proben mit planarer und texturierter Oberfläche nach UV/O₃ (Variation des Abstand d zwischen Probe und Strahlungsquelle und der Expositionszeit $t = 1, 3, 5$ min) und HNO₃ (Referenzprozess) Oxidation und nachfolgenden Tempern bei $T_{temp} = 800^\circ$ oder 900°C .

Bei einer Temper Temperatur von 800°C wurde für alle Proben mit planarer Oberfläche eine gute Passivierungsqualität erreicht. Unabhängig von den gewählten Prozessparametern konnten für den UV/O₃ Oxidationsprozess sehr hohe iV_{OC} Werte > 710 mV und somit eine vergleichbare Passivierung wie für den HNO₃ Referenzprozess erzielt werden. Bei einer Temper Temperatur von 900°C ergaben sich Unterschiede bezüglich der Passivierungsqualität. Eine stark degradierte Passivierung wurde beim UV/O₃ Prozess bei einem Abstand von $0,2$ cm und $1,5$ cm bei einer Expositionsdauer von 1 min beobachtet. Eine leichte Degradation wurde für den HNO₃ und für den UV/O₃ Prozess einem Abstand von $0,5$ cm und einer Expositionszeit von 1 min beobachtet (Abbildung 5.28). Für längere Expositionsauern von 3 oder 5 min wurde hingegen für den UV/O₃ Prozess bei Abständen von $0,5$ und $1,5$ cm eine gute Passivierungsqualität mit iV_{OC} Werten von ca. 720 mV erzielt (Abbildung 5.29).

Für die Proben mit texturierten Oberflächen wurden die gleichen Tendenzen in Abhängigkeit von den Prozessparametern beobachtet, jedoch war der Einfluss deutlicher ausgeprägt. Es wird hierbei erwartet, dass die Ausbildung einer Oxidschicht mit vergleichbaren Eigenschaften bei texturierten Proben bedingt durch die größere Oberfläche länger dauert als für Proben mit planarer Oberfläche. Bei einer Expositionszeit von 1 min wurde beim UV/O₃ Prozess für alle Abstände eine Degradation der Passivierungsqualität bei einer Temperatur von 900°C beobachtet. Diese ist am stärksten ausgeprägt bei einem Abstand von 0,2 und 1,5 cm, bei welchem der iV_{OC} der Proben auf Werte <650 mV zurückgeht. Eine starke Degradation wurde auch für den HNO₃ Prozess festgestellt mit vergleichbarem Rückgang der iV_{OC} Werte auf <650 mV.

Die beobachtete Degradation der Passivierungsqualität wird mit den Eigenschaften der dünnen Oxidschicht in Zusammenhang gebracht. Wie aus Kapitel 5.2 und 5.3 bekannt, ist die Dicke und die Stöchiometrie der aus dem UV/O₃ Prozess resultierenden Oxidschicht vom Abstand wie auch von der Expositionszeit abhängig. Je länger die Expositionszeit und geringer der Abstand desto dicker und stöchiometrischer ist die Oxidschicht. Des Weiteren weiß man aus den Ergebnissen der XPS Analyse, dass sich die UV/O₃ und HNO₃ Oxidschichten hinsichtlich ihrer Stöchiometrie unterscheiden. Die mittels UV/O₃ erzeugten Oxidschichten haben eine Struktur die stöchiometrischer ist (mehr sauerstoffreiche SiO_x Spezies enthält). Auf Basis dieser Eigenschaften lässt sich die unterschiedlich stark ausgeprägte Degradation der iV_{OC} Proben bei einer Temperatur von 900°C erklären. Bei kürzeren Expositionszeiten ist die mittels UV/O₃ erzeugte Oxidschicht weniger dick und weniger stöchiometrisch und weist somit eine geringere Stabilität gegenüber dem Tempern bei T=900° auf. Die HNO₃ Schicht hat zwar eine vergleichbare Dicke wie beispielweise die UV/O₃ Oxidschicht, die bei d=0,5 cm und t=3 min hergestellt wurde. Die Struktur

der HNO_3 Oxidschicht ist jedoch weniger stöchiometrisch und somit auch weniger stabil gegenüber dem Tempern bei $T=900^\circ\text{C}$. Ausschließlich bei der UV/ O_3 Probe, die bei $d=0,2$ cm für $t=1$ min oxidiert wurde, kann die geringe Passivierungsqualität nicht über zu geringes Oxidwachstum oder Defizite bezüglich der Stöchiometrie erklärt werden. Eine durch die UV Strahlung induzierte Schädigung ist als Ursache ausgeschlossen, da bei einer Temper Temperatur von 800°C eine gute Passivierungsqualität erzielt werden konnte. Die Klärung dieser Fragestellung bedarf weitergehender Untersuchungen.

Um die Temper Temperatur bedingten Stabilitätsunterschiede der HNO_3 und UV/ O_3 Oxidschicht besser verstehen zu können, wurden aus den iV_{OC} Proben Querschliffe präpariert und diese mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie TEM analysiert. Die Probenpräparation und detaillierte Informationen sind den Kapiteln 3.3.4 und 3.5.3.3 zu entnehmen.

Durch den Vergleich der Querschliffe von Proben mit texturierten Oberflächen, die bei 900°C getempert wurden, kann die beobachtete Degradation erklärt werden. In der HNO_3 Oxidschicht sind an der Grenzfläche Risse zu sehen (Abbildung 5.30, links). Bei der UV/ O_3 Oxidschicht hingegen ist die Grenzfläche homogen und es liegen keine Risse vor (Abbildung 5.30, rechts). Da beide Oxidschichten eine vergleichbare Dicke haben, sich jedoch bezüglich ihrer Stöchiometrie unterscheiden (Kapitel 5.3), kann gefolgert werden, dass die Stöchiometrie einen Einfluss auf die Stabilität der Oxidschicht hat. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen XPS Analyse der beiden Oxidschichten in Kapitel 5.4 bekräftigen den beschriebenen Zusammenhang.

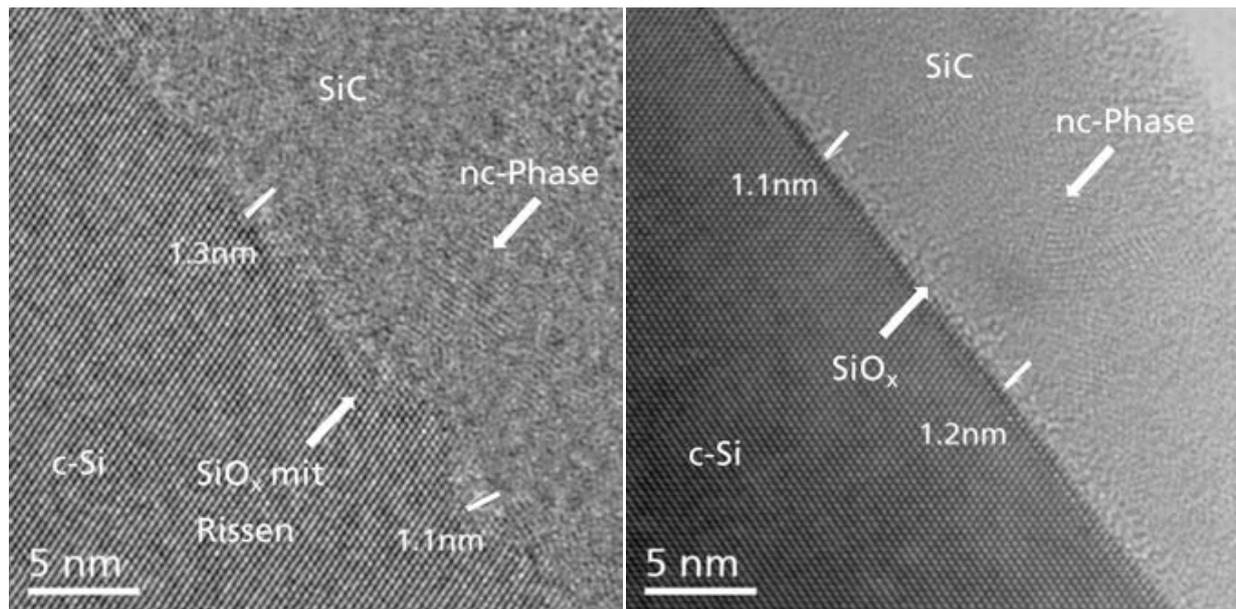


Abbildung 5.30: Vergleich der TEM Querschliffproben mit HNO₃ Oxid (links) und UV/O₃ Oxid (rechts) an der Grenzfläche.

Um den beobachteten Effekt des Rückgangs der Passivierungsqualität verbunden mit dem Aufreißen der Oxidschicht bedingt durch Tempern bei $T > 900^\circ\text{C}$ deutlicher herauszuarbeiten, wurden aus iV_{OC} Teststrukturen (HNO₃ und UV/O₃ Oxid) mit planarer Oberfläche TEM Querschliffproben hergestellt und analysiert. Als Versuchspunkte wurden die Temperaturniveaus von 800°C und 950°C gewählt. Bei einer Temperatur von 800°C geht man davon aus, dass die Tunneloxidschicht homogen und geschlossen vorliegt. Bei $T = 950^\circ\text{C}$ hingegen wird erwartet, dass es vermehrt zu Rissen in der Tunneloxidschicht kommt. Zudem wird basierend auf dem Ergebnis der Analyse der texturierten Proben erwartet, dass mehr Risse in der durch HNO₃ Oxidation erhaltenen als in der durch UV/O₃ Exposition erzeugten Tunneloxidschicht entstehen. Die Ergebnisse der Analyse bestätigen diese Erwartungen. Bei einer Temperatur von 800°C sind beide untersuchten Oxidschichten homogen und geschlossen (Abbildung 5.31).

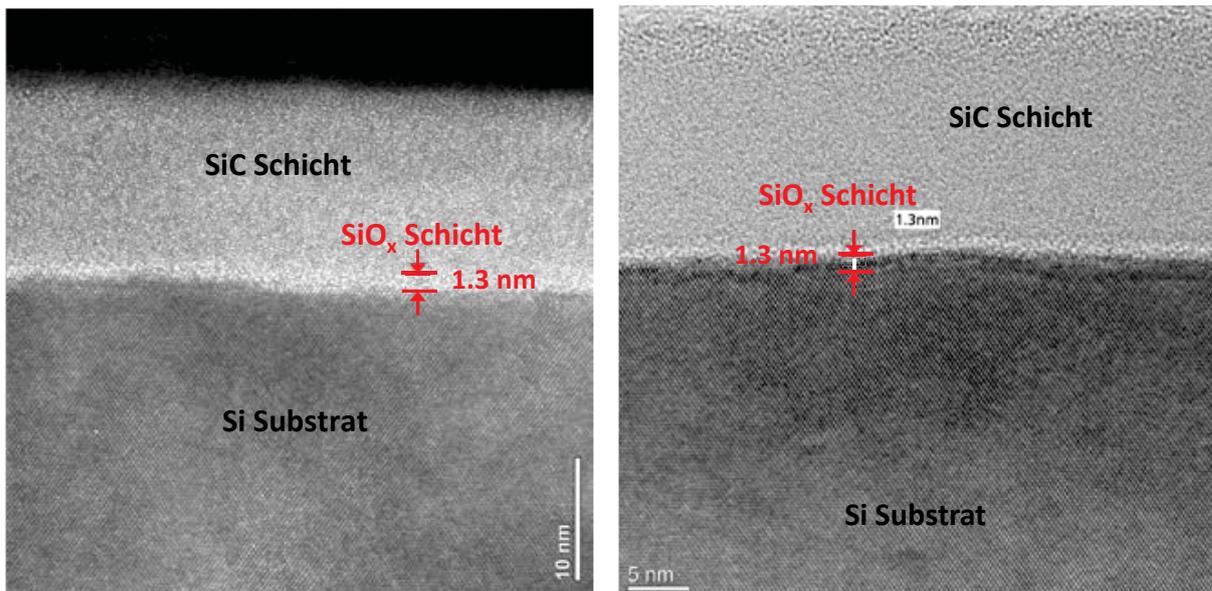


Abbildung 5.31: Vergleich der TEM Querschliffproben (planare Oberfläche, $T_{temp}=800^{\circ}\text{C}$) mit HNO_3 Oxid (links) und UV/O_3 Oxid (rechts) an der Grenzfläche.

Nach dem Tempern bei 950°C ist die HNO_3 Oxidschicht nicht mehr sichtbar und die Ausbildung von (Defekt-) Strukturen an der Grenzfläche ist zu beobachten (Abbildung 5.32, links). Der Anteil der nanokristallinen Strukturen ist aufgrund des höheren Temperatureintrags stärker ausgeprägt als bei den zuvor analysierten Proben mit texturierter Oberfläche (Abbildung 5.30). Bei der UV/O_3 Probe ist die Oxidschicht größtenteils noch geschlossen, jedoch werden auch hier an wenigen Stellen Risse in der Schicht gefunden an denen epitaktisches Wachstum in der SiC Schicht (mit nano-kristalliner Phase) an der Grenzfläche zu Si zu beobachten ist (Abbildung 5.32, rechts).

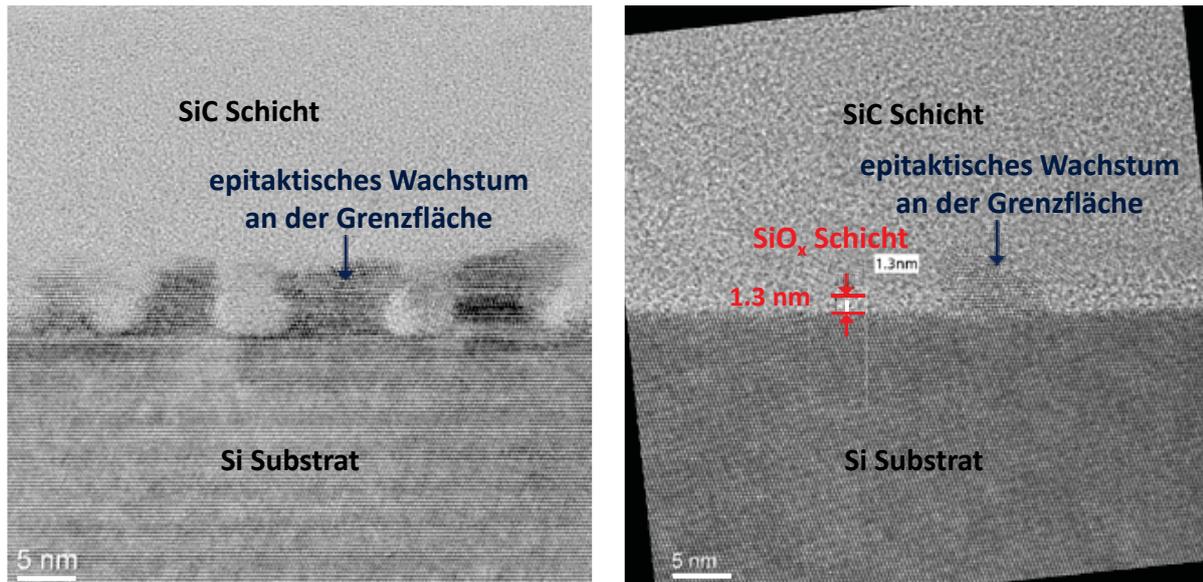


Abbildung 5.32: Vergleich der TEM Querschliffproben (planare Oberfläche, $T_{temp}=950^{\circ}\text{C}$) mit HNO₃ Oxid (links) und UV/O₃ Oxid (rechts) an der Grenzfläche.

Es kann somit bestätigt werden, dass es wie angenommen während dem Tempern, das in einer sauerstofffreien Atmosphäre stattfindet, zu Rissen in der dünnen SiO_x Schicht an der Grenzfläche kommt. Als mögliche Ursache hierfür wird die Desorption der Oxidschicht angenommen. Alternativ wäre auch eine Erklärung über die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiO₂ ($5,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) und Si ($2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) möglich. Wie bei der hochauflösenden TEM Analyse eines Poly-Si Emitters mit HNO₃ Oxid an der Grenzfläche gezeigt, kommt es auch bei den TOPCon Teststrukturen zu einem Zusammenballen der Oxidschicht welches nicht passivierte Bereiche zurücklässt, an denen es zu epitaktischem Wachstum von Poly-Si bzw. hier von Si in der SiC Schicht kommen kann [67].

Stellt man die iV_{OC} Werte und die Stöchiometrie der Oxide gegenüber, so lässt sich folgern, dass die Stöchiometrie und Dicke der Oxidschicht einen Einfluss auf die Temperaturstabilität der Passivierung haben. Dabei ist ein hoher Anteil an sauerstoffreichen substöchiometrischen Spezies von Vorteil. Dies lässt sich entweder über den Anteil an Si³⁺ Spezies oder über den Wert, der aus dem Verhältnis der

Peaks $X_{SiOx} = [Si^{1+}] / ([Si^{2+}] + [Si^{3+}])$ der substöchiometrischen Spezies resultiert, abbilden. (Zur Auswertung werden die aus den XPS Analysen bei einem Emissionswinkel von 0° erhaltenen Werte verwendet). Bei einer Temperatur von $800^\circ C$ wurde bei Proben mit planarer Oberfläche kein signifikanter Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzung auf die Passivierungsqualität beobachtet. Bei einer Temperatur von $900^\circ C$ hingegen war zu sehen, dass der iV_{OC} Wert der Proben, die nur für eine Minute oxidiert bei einem Abstand von 1,5 cm oxidiert wurden und der der HNO_3 Proben einbrechen. Dies kann vor allem auf die Unterschiede bezüglich der Stöchiometrie zurückgeführt werden, da die Schichtdicke der HNO_3 Oxidschicht mit der, der UV/ O_3 Proben, die 3 min oxidiert wurden übereinstimmt (siehe Abbildung 5.33 und Abbildung 5.34 Auftragung des iV_{OC} über den Si^{3+} Anteil oder über dem Verhältnis $[Si^{1+}] / ([Si^{2+}] + [Si^{3+}])$). Je höher der Anteil an Si^{3+} oder je geringer der Wert der aus dem Verhältnis $[Si^{1+}] / ([Si^{2+}] + [Si^{3+}])$ resultiert, desto mehr sauerstoffreiche Spezies sind in der Oxidschicht enthalten, die für eine bessere Stabilität bei der höheren Temperatur sorgen. Der Versuchspunkt bei einem Abstand von 0,2 cm und einer Expositionszeit von 1 min wurde für diese Auswertung nicht berücksichtigt.

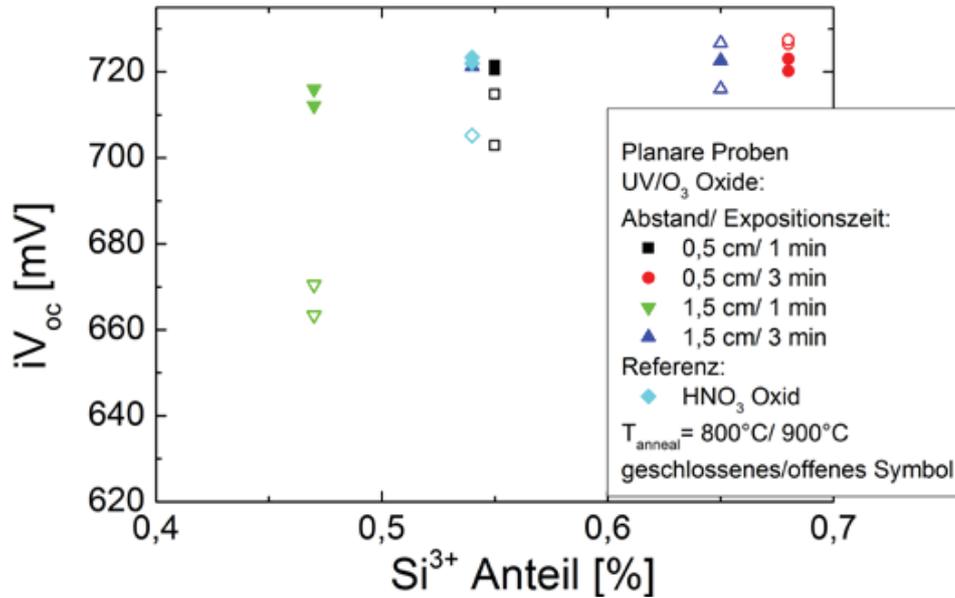


Abbildung 5.33: iV_{oc} Werte von nTOPCon Teststrukturen mit planarer Oberfläche, die bei $T=800^{\circ}C$ und $900^{\circ}C$ getempert wurden (Tunneloxidschichten: UV/O₃ (mit Parametervariation) und HNO₃ Referenz) aufgetragen gegen den Anteil an Si^{3+} Spezies in der Oxidschicht (bestimmt mittels XPS).

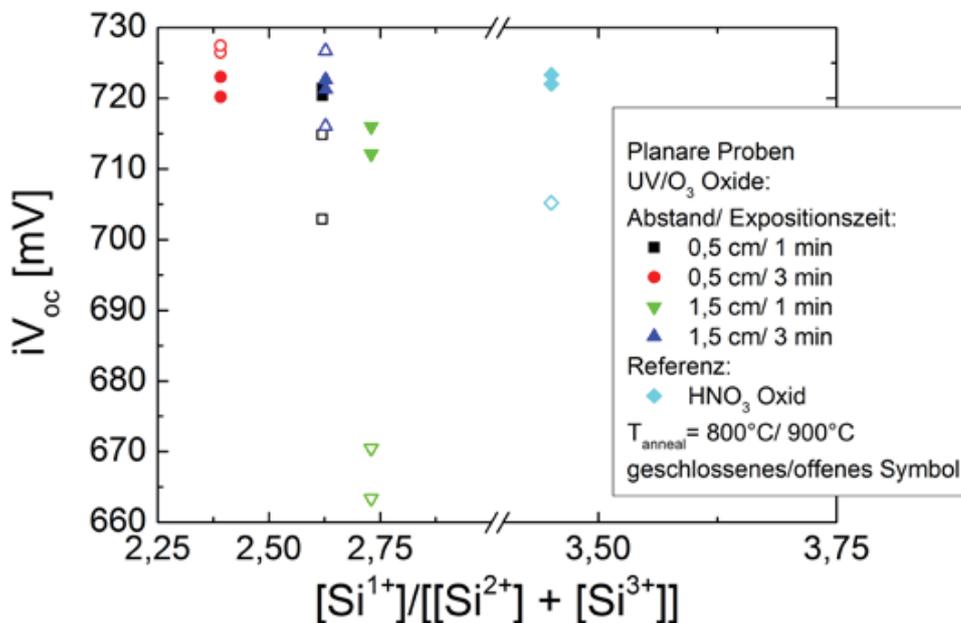


Abbildung 5.34: iV_{oc} Werte von nTOPCon Teststrukturen mit planarer Oberfläche, die bei $T=800^{\circ}C$ und $900^{\circ}C$ getempert wurden (Tunneloxidschichten: UV/O₃ (mit Parametervariation) und HNO₃ Referenz) aufgetragen gegen den Wert der aus dem Verhältnis $[Si^{1+}]/([Si^{2+}] + [Si^{3+}])$ der substöchiometrischen Spezies in der Oxidschicht resultiert (bestimmt mittels XPS).

Bei Proben mit texturierter Oberfläche ist der Einfluss der stöchiometrischen Beschaffenheit auf die Passivierungsqualität stärker ausgeprägt als bei den Proben mit planarer Oberfläche. Hier ist ein Einbruch der iV_{oc} Werte für die in HNO_3 oxidierte Referenz und die UV/ O_3 Proben, die nur eine Minute bei einem Abstand von 1,5 cm zum Strahler oxidiert wurden zu beobachten (Abbildung 5.35 und Abbildung 5.36). Auftragung des iV_{oc} über den Si^{3+} Anteil oder über das Verhältnis $[\text{Si}^{1+}]/([\text{Si}^{2+}]+[\text{Si}^{3+}])$.

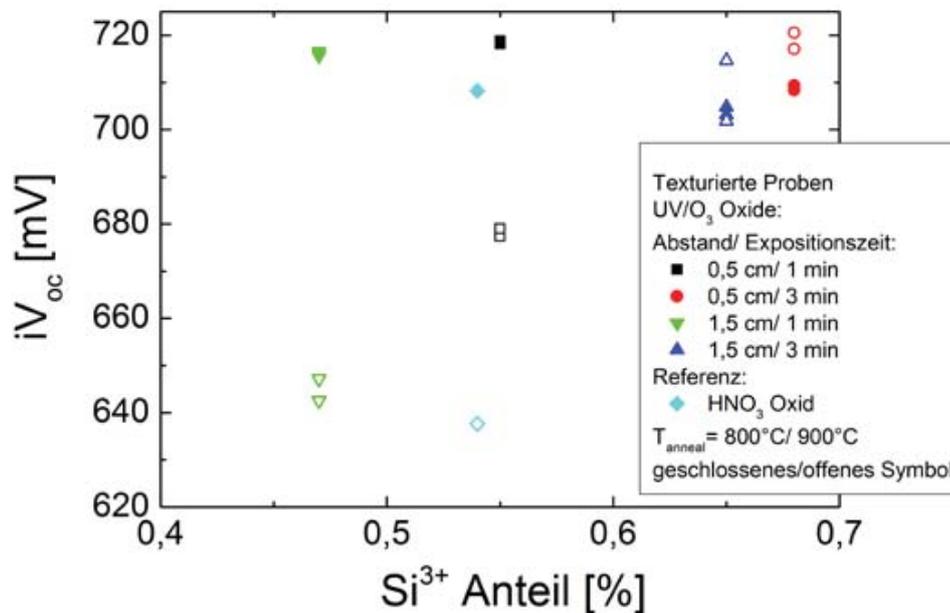


Abbildung 5.35: iV_{oc} Werte von nTOPCon Teststrukturen mit texturierter Oberfläche, die bei $T=800^\circ\text{C}$ und 900°C getempert wurden (Tunneloxidschichten: UV/ O_3 (mit Parametervariation) und HNO_3 Referenz) aufgetragen gegen den Anteil an Si^{3+} Spezies in der Oxidschicht (bestimmt mittels XPS).

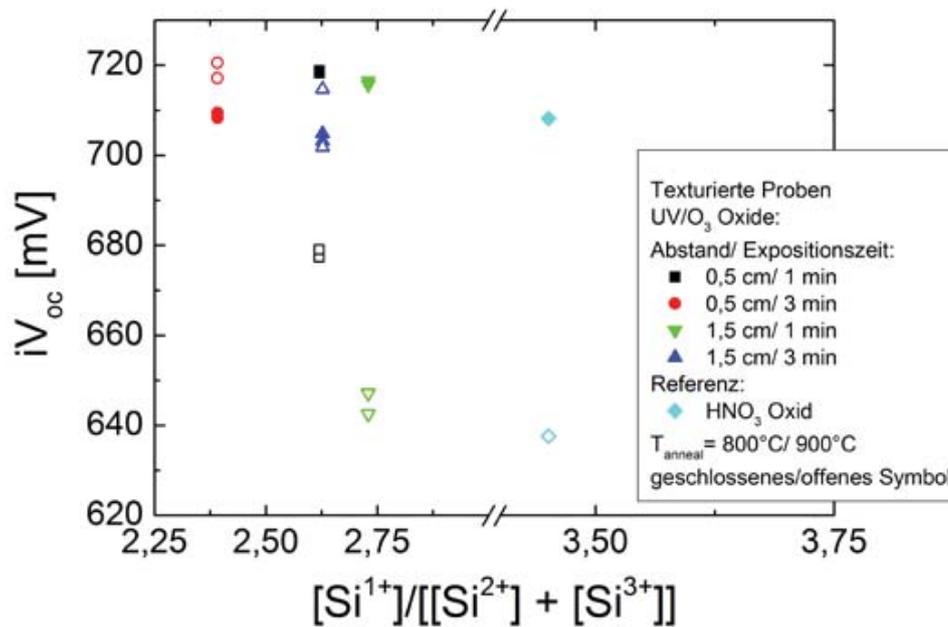


Abbildung 5.36: iV_{oc} Werte von $nTOPCon$ Teststrukturen mit texturierten Oberfläche, die bei $T=800^{\circ}C$ und $900^{\circ}C$ getempert wurden (Tunneloxidschichten: UV/O₃ (mit Parametervariation) und HNO₃ Referenz) aufgetragen gegen die Werte, die aus dem Verhältnis $[Si^{1+}]/[[Si^{2+}]+[Si^{3+}]]$ der substöchiometrischen Spezies in der Oxidschicht resultieren (bestimmt mittels XPS).

Werden die Verhältniswerte aus einer zweiten zum Vergleich durchgeführten XPS Messung zur Auswertung verwendet, ergeben sich die gleichen Tendenzen wie bei der ersten Messung der texturierten Proben (Abbildung 5.37), jedoch liegen die erhaltenen Verhältniswerte weiter auseinander. Dieser Sachverhalt wurde bereits in Kapitel 5.3 dargestellt und wird daher nur kurz zur Wiederholung erwähnt.

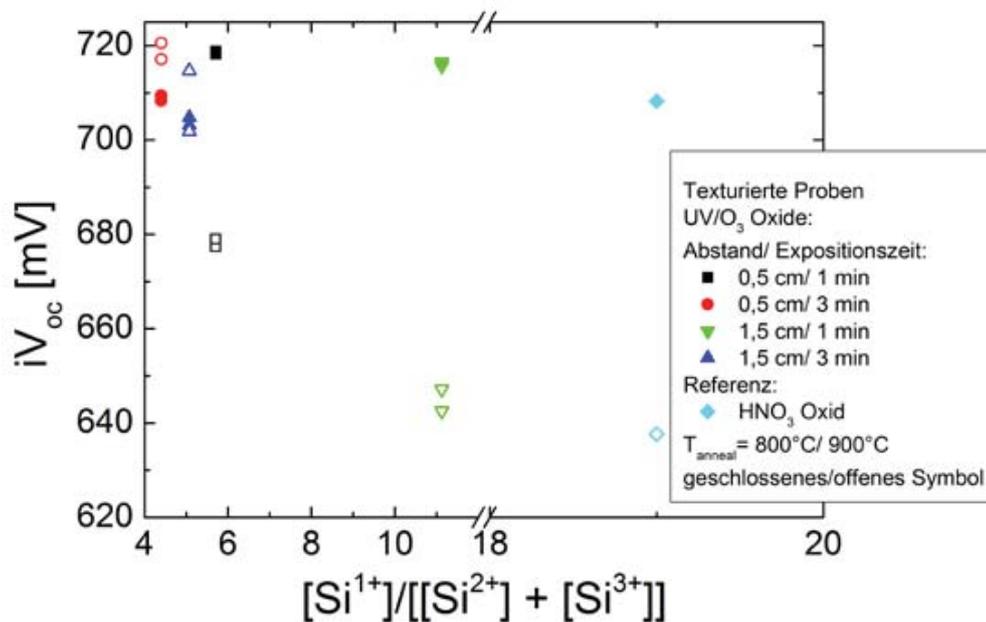


Abbildung 5.37: iV_{OC} Werte von $nTOPCon$ Teststrukturen mit texturierten Oberfläche, die bei $T=800^{\circ}C$ und $900^{\circ}C$ getempert wurden (Tunneloxidschichten: UV/O_3 (mit Parametervariation) und HNO_3 Referenz) aufgetragen gegen die Werte, die aus dem Verhältnis $[Si^{1+}]/[[Si^{2+}]+[Si^{3+}]]$ der substöchiometrischen Spezies in der Oxidschicht resultieren (bestimmt mittels XPS, zweite Messung).

Im zweiten Teil der Experimente wurde als weiteres relevantes Verfahren die nasschemische Oxidation in DIO_3 im Vergleich zur Oxidation mittels UV/O_3 (Referenzprozess UV/O_3 , $t=3$ min bei $d=0,5$ cm) und HNO_3 untersucht. Hierbei wurde eine Variation der Expositionszeit und der Ozonkonzentration durchgeführt. Zunächst wurde die DIO_3 Oxidation bei Expositionszeiten von 3, 5 und 10 min bei Ozonkonzentrationen von 10 und 30 mg/l durchgeführt und mit dem HNO_3 Referenzprozess anhand von Proben mit planaren (alle Expositionszeiten und beide O_3 Konzentrationen) und texturierten Oberflächen (nur bei $t=10$ min für beide O_3 Konzentrationen) verglichen. Alle DIO_3 Prozesse wurden bei einer Temperatur von $30^{\circ}C$ durchgeführt. Für alle Expositionszeiten resultierten bei einer O_3 Konzentration von 30 mg/l höhere iV_{OC} Werte als bei einer O_3 Konzentration von 10 mg/l. Wie anzunehmen ist, läuft die Oxidation schneller ab, wenn mehr

reaktive Sauerstoff-Spezies für die Reaktion zur Verfügung stehen. Für die Proben mit planarer Oberfläche, die bei einer Temperatur von 800°C getempert wurden, wurden hohe iV_{OC} Werte > 720 mV für eine O₃ Konzentration von 30 mg/l und Werte >710 mV für eine O₃ Konzentration von 10 mg/l schon bei einer Expositionszeit von 3 min erreicht. Zudem war nur eine minimale Zunahme des iV_{OC} in Abhängigkeit von der Expositionszeit zu beobachten, die stärker ausfiel für eine O₃ Konzentration von 10 mg/l, da die Reaktion bei der niedrigeren O₃ Konzentration weniger schnell abläuft. Bei einer Temperatur von 900°C wurde ein maximaler iV_{OC} Wert von ca. 700 mV erst nach einer Expositionszeit von 10 min für eine O₃ Konzentration von 30 mg/l erreicht. Zudem wurde einer Abhängigkeit von der Expositionszeit beobachtet. Für die Proben mit texturierter Oberfläche wurde bei einer Temperatur von 800°C ein iV_{OC} Wert von ca. 715 mV erreicht, wobei hier kein Unterschied in Abhängigkeit von der O₃ Konzentration zu beobachten war. Ähnlich verhielt es sich bei einer Temperatur von 900°C, jedoch wurde hier nur ein maximaler iV_{OC} Wert von ca. 700 mV erzielt. Des Weiteren fiel auf, dass sich die erhaltenen iV_{OC} Werte für Proben mit planarer und texturierter Oberfläche für eine Temperatur von 900°C kaum unterschieden. Im Vergleich zu den Referenzproben wurden bei einer Temperatur von 800°C vergleichbar hohe iV_{OC} Werte für die DIO₃ Proben erreicht. Für eine Temperatur von 900°C lagen die iV_{OC} Werte der planaren DIO₃ Proben etwas unter denen der HNO₃ Referenz. Es wurde erwartet, dass diese durch eine verlängerte Expositionsdauer ein vergleichbares Niveau erreichen würden. Die iV_{OC} Werte der texturierten Proben bei einer Temperatur von 900°C waren höher als die, die für die HNO₃ Referenz im letzten Experiment erzielt wurden, lagen aber unter denen der UV/O₃ Proben, so dass auch hier erwartet wurde, dass diese für eine längere Expositionszeit weiter ansteigen würden (Abbildung 5.38).

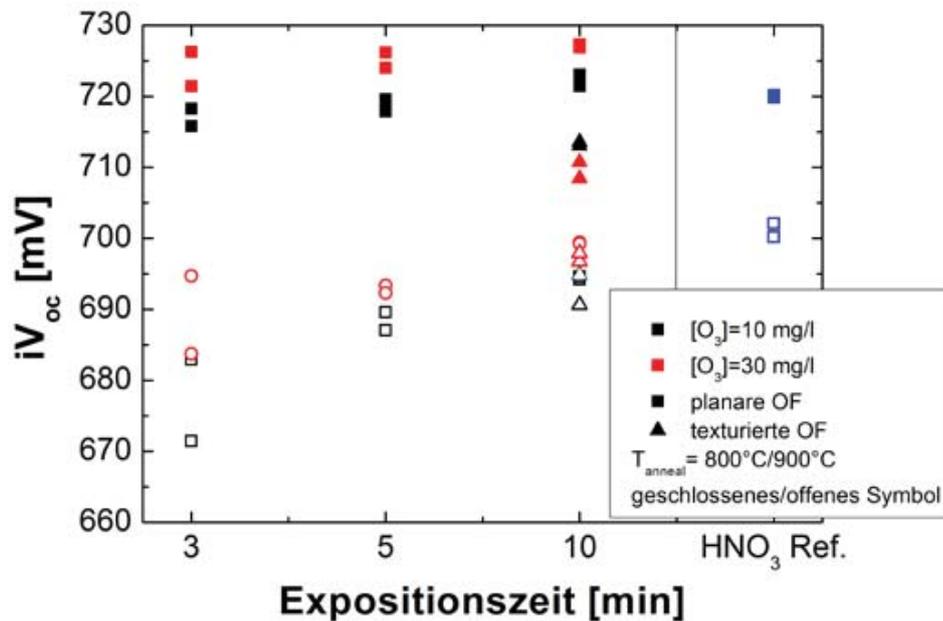


Abbildung 5.38: iV_{oc} Werte von Proben mit planarer und texturierter Oberfläche nach DIO_3 (Variation der O_3 Konzentration (10 und 30 mg/l) und der Expositionszeit $t=3, 5, 10$ min) und HNO_3 (Referenzprozess) Oxidation und nachfolgenden Tempern bei $T_{temp}=800^\circ$ oder $900^\circ C$.

Um den Einfluss einer längeren Expositionszeit für die Oxidation in DIO_3 zu prüfen, wurden im Folgeexperiment Zeiten von 5, 10 und 15 min untersucht und mit den Referenzprozessen verglichen. Für die Proben mit planarer Oberfläche, die bei einer Temperatur von $800^\circ C$ getempert wurden, wurden ab einer Expositionszeit von 5 min hohe iV_{oc} Werte > 720 mV für eine O_3 Konzentration von 30 mg/l und für eine O_3 Konzentration von 10 mg/l erreicht. Für eine O_3 Konzentration 10 mg/l war eine minimale Steigerung der iV_{oc} Werte mit der Expositionszeit zu beobachten, für eine O_3 Konzentration von 30 mg/l wurde ein Maximalwert nach 5 min erreicht. Bei einer Temper Temperatur von $900^\circ C$ wurde eine Abhängigkeit von der Expositionszeit beobachtet. Von einer Expositionszeit von 5 zu 15 min stiegen die iV_{oc} Werte für beide O_3 Konzentrationen um ca. 10 mV von 700 auf 710 mV (für eine O_3 Konzentration von 10 mg/l) bzw. von 708 auf 718 mV (für eine O_3 Konzentration von 30 mg/l) an. Für die texturierten Proben wurden

nach 15 min bei einer Temperatur von 900°C hohe iV_{OC} Werte von ca. 710 mV erzielt. Bei einer Temperatur von 800°C lagen die iV_{OC} Werte bei nur 700 bzw. 705 mV. In diesem Experiment konnten nach einer 15-minütigen Expositionszeit für Proben mit texturierten Oberflächen, die bei 900°C getempert wurden vergleichbare iV_{OC} Werte wie für den 3-minütigen UV/O₃ Prozess erreicht werden. Für die Proben mit planarer Oberfläche wurden ebenfalls vergleichbare Werte wie für die Referenzprozesse erhalten, so dass neben der UV/O₃ Oxidation die DIO₃ Oxidation auch als applikationsrelevanter Prozess betrachtet werden kann (Abbildung 5.39).

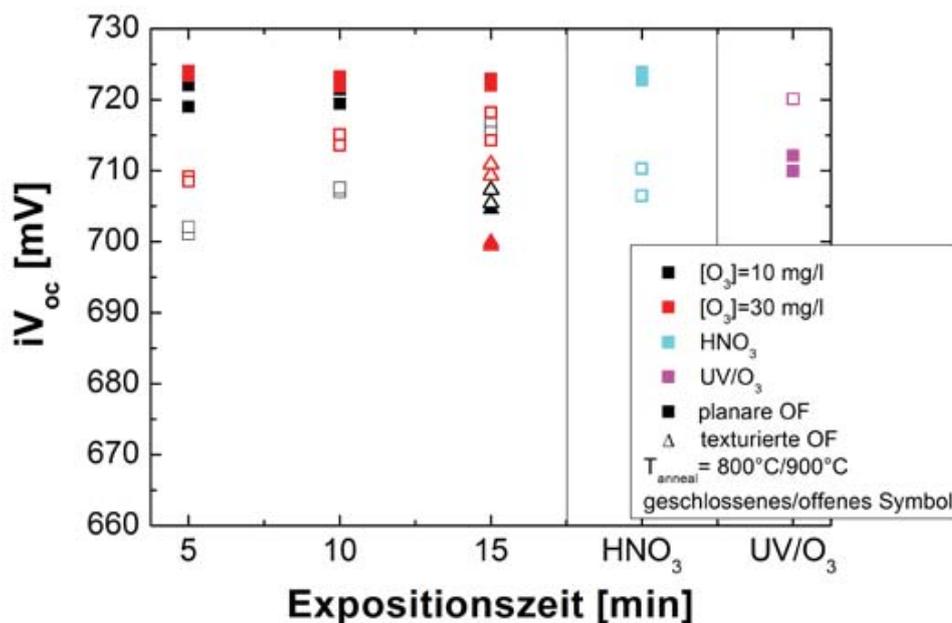


Abbildung 5.39: Gegenüberstellung der iV_{OC} Werte von Proben mit planarer und texturierter Oberfläche nach DIO₃ (Variation der O₃ Konzentration (10 und 30 ppm) und der Expositionszeit $t = 5, 10, 15$ min), HNO₃ (Referenzprozess) und UV/O₃ ($d = 0,5$ cm, $t = 3$ min) Oxidation und nachfolgenden Tempern bei $T_{temp} = 800^\circ$ oder 900° C.

Zum Abschluss der Untersuchung wurde überprüft, ob es auch für die DIO₃ Oxidation einen Zusammenhang zwischen der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oxidschicht und der Passivierungsqualität in Abhängigkeit von der Temperatur gibt. Der beschriebene

Zusammenhang wurde an Proben mit texturierter Oberfläche bei einer Temperatur von 900°C dargestellt, da diese besonders stark von der Struktur der Oxidschicht abhängig sind.

Die Temperaturstabilität während dem Tempern ($T=900^{\circ}\text{C}$) für DIO_3 Oxide lässt sich wie auch bei den andern untersuchten Oxiden mit der Stöchiometrie der Oxidschicht korrelieren (Abbildung 5.40). Nach einer Expositionszeit von 15 min in DIO_3 war der erzielte iV_{OC} Wert etwas niedriger als der der UV/O_3 Probe. Der Wert der aus dem stöchiometrischen Verhältnis resultiert lag etwas höher als der Werte nach UV/O_3 Oxidation ($d=0,5\text{ cm}$, $t=3\text{ min}$). Nach einer Expositionszeit von 10 min in DIO_3 wurde ein niedrigerer iV_{OC} Wert und ein höherer Verhältniswert als beim 15-minütigen DIO_3 Prozess erzielt. Für die HNO_3 Referenzprobe wurde der niedrigste iV_{OC} und höchste Verhältniswert erreicht.

Der Prozess in wässriger Lösung läuft im Vergleich zur Photooxidation mit UV/O_3 langsamer ab. Wie Kapitel 5.3 beschrieben, haben die mittels DIO_3 Oxidation hergestellten Oxidschichten eine ähnliche stöchiometrische Zusammensetzung wie die, die mittels UV/O_3 Oxidation hergestellt wurden. Nach einer Expositionszeit von ca. 15 bis 25 min konnte eine ähnliche stöchiometrische Zusammensetzung (und Oxidschichtdicke) wie nach dem UV/O_3 Referenzprozess ($d=0,5\text{ cm}$, $t=3\text{ min}$) erreicht werden.

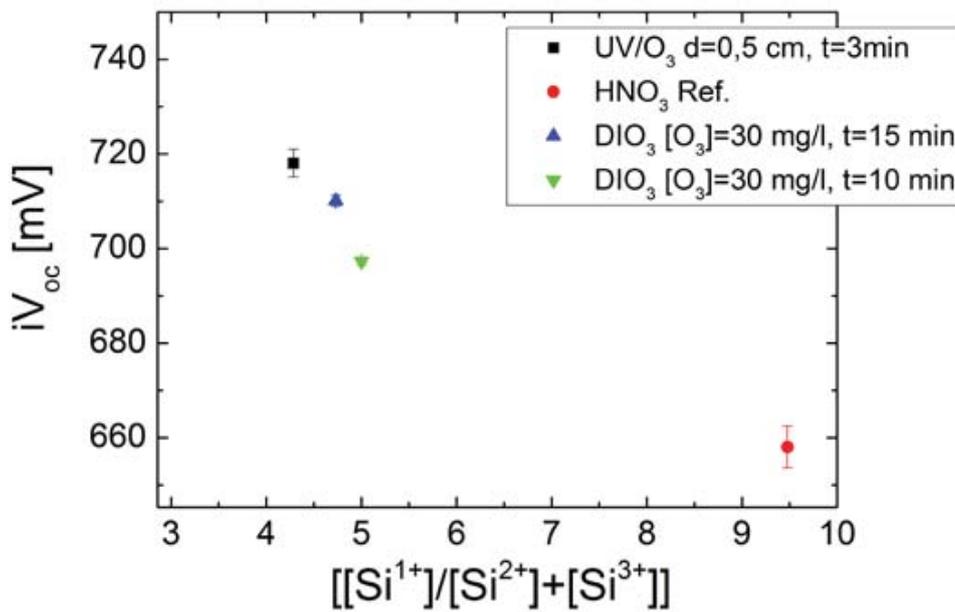


Abbildung 5.40: iV_{OC} Werte von $nTOPCon$ Teststrukturen mit texturierten Oberfläche, die bei $T=900^{\circ}C$ getempert wurden (Tunneloxidschichten: DIO₃ (O_3 Konzentration=30 mg/l, $t=10, 15$ min), UV/O₃ ($d=0,5$ cm, $t=3$ min), HNO₃ (Referenz)) aufgetragen gegen die Werte, die aus dem Verhältnis $[Si^{1+}]/[(Si^{2+})+[Si^{3+})]$ der substöchiometrischen Spezies in der Oxidschicht resultieren (bestimmt mittels XPS).

5.7 Diskussion

Die Herstellung und Charakterisierung der hier betrachteten ultra-dünnen SiO_x Schichten ist anspruchsvoll und erfordert viel Expertise. Um eine reproduzierbare Qualität der Oxidschichten zu gewährleisten müssen die Prozesse kontrolliert und ohne Schwankungen ablaufen, da die Eigenschaften der Oxidschichten abhängig sind von den gewählten Prozessparametern (Expositionszeit, Konzentration, Strahlungsintensität). Hierbei ist die Passivierungsqualität insbesondere bei $T_{temp}=900^{\circ}C$ und Proben mit texturierten Oberflächen stark von den Eigenschaften der Oxidschicht abhängig. Im Rahmen der durchgeführten Experimente konnte herausgearbeitet werden, dass es eine Korrelation zwischen der Stöchiometrie und Schichtdicke der Oxidschicht

im „Ausgangszustand nach Herstellung“ und der Temperaturstabilität und damit einhergehenden Passivierungsqualität gibt.

Die Oxidschichten, die mittels der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten O_3 -basierten Oxidationsverfahren (UV/ O_3 und DIO_3) hergestellt wurden, erwiesen sich gegenüber dem HNO_3 Referenzprozess als besser geeignet für Proben mit texturierter Oberfläche und für das Tempern bei einer Temperatur von 900°C . Basierend auf die Untersuchungen bezüglich der Stöchiometrie haben diese Oxide einen größeren Anteil an sauerstoffreichen substöchiometrischen Spezies, der in Zusammenhang gebracht werden kann mit der besseren Stabilität während dem Tempern bei 900°C . Diese Aussage wird unterstützt durch die Ergebnisse der Untersuchung zur Passivierungsqualität anhand von iV_{OC} Proben. Die Analyse der Morphologie der Grenzfläche mittels HR-TEM nach Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen erklärt, dass die Passivierungsqualität mit der Stabilität der Oxidschicht zusammenhängt. Durch die temperaturabhängige in-system XPS Analyse werden die Stabilitätsunterschiede zwischen HNO_3 und UV/ O_3 Oxid bestätigt. Bei einer geringeren Stabilität kommt es entsprechend zu einer schnelleren Zersetzung der Oxidschicht. Die Untersuchungen der Grenzflächendefektdichte mittels SPV ergeben keine eindeutigen Tendenzen. Die Defektdichte aller untersuchten Oxide liegt im Bereich von $1 \times 10^{13} \text{ at/cm}^2$.

Zu den ozonbasierten Oxidationsverfahren ist zudem zu erwähnen, dass diese aufgrund ihrer einfach realisierbaren Applikation und aus ökologischen und ökonomischen Gründen attraktiv erscheinen im Vergleich zum HNO_3 Referenzprozess insbesondere für eine industrielle Anwendung.

Zur Charakterisierung der Eigenschaften der Oxidschichten wurden unterschiedliche Methoden verwendet. Hierbei erwies sich die Bestimmung der Schichtdicke mittels SE als einfach, schnell und genau.

Änderungen der Schichtdicke in Abhängigkeit von Prozessparametern konnten gut abgebildet werden. Die Bestimmung der Schichtdicke mittels TEM ist genau, zudem können viele weitere Informationen bezüglich der Morphologie der Grenzfläche erhalten werden. Zur alleinigen Bestimmung der Schichtdicke ist die TEM Messung jedoch aufgrund der notwendigen Präparation zu aufwendig und kostenintensiv. Sollen jedoch Details über die Beschaffenheit der Grenzfläche ermittelt werden, ist eine TEM Analyse unumgänglich. Bei der Bestimmung der Schichtdicke mittels XPS muss beachtet werden, dass zur genauen Bestimmung der Schichtdicke die für die Kristallorientierung des Probensubstrats passende Geometrie gewählt wird sonst ist nur eine semi-quantitative Bestimmung der Schichtdicke möglich. Für die Analyse der stöchiometrischen Eigenschaften der Oxidschichten ist XPS die Methode der Wahl. Bei einer ausreichend guten Energieauflösung und bei Auswahl der richtigen Geometrie für die Messung können Details bezüglich der Zusammensetzung der substöchiometrischen Spezies und Abhängigkeiten dieser von den gewählten Prozessparametern bestimmt werden.

Für die Analyse von 1-2 nm großen Strukturen und Grenzflächen sind hochauflösende Analysemethoden zwingend erforderlich. Erst durch diese ist ein tiefgehendes Verständnis der Zusammenhänge der Oxideigenschaften und deren Einfluss auf die Passivierungsqualität der TOPCon Struktur möglich geworden.

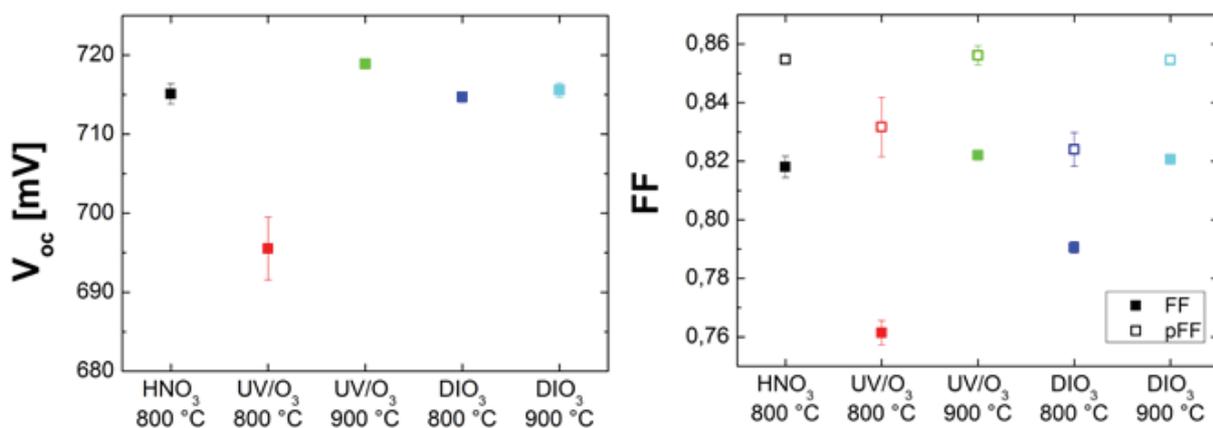
5.8 Solarzellen mit passiviertem Kontakt

Die Anwendung von n-TOPCon (Abbildung 1.11 und **Abbildung 3.7**) als vollflächig passivierender Rückseitenkontakt erwies sich als sehr vielversprechend. Im Vergleich zur PERL-Zelle bietet TOPCon ein höheres Spannungspotential und einen Vorteil bezüglich des FF basierend auf dem eindimensionalen Stromtransport in der Basis [12]. In Kapitel 5.6 konnte gezeigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit neu ent-

wickelten ozonbasierten Oxidschichten (UV/O₃ und DIO₃) zu einer sehr guten Passivierungsqualität von n-TOPCon Teststrukturen führen. Die Eignung der UV/O₃ und DIO₃ Schichten als Tunneloxid in TOPCon Solarzellen (Kapitel 1.2.7) wurden entsprechende Laborsolarzellen mit einer n-TOPCon Rückseitenstruktur sowie einer diffundierten Solarzellen-vorderseitenstruktur hergestellt. Diese wurden mit analog hergestellten Solarzellen der Referenzgruppe mit einer HNO₃ Tunneloxidschicht verglichen. Für die Herstellung der Solarzellen (2x2 cm²) wurden n-Typ, (100) FZ Si Wafer mit einer Basisleitfähigkeit von 1 Ωcm und einer Dicke von 200 μm verwendet. Die Vorderseite der Zellen wurde alkalisch texturiert und verfügt über einen Boremitter mit selektiven hochdotierten Bereichen unter den Kontaktfingern. Zur Passivierung der Vorderseite wurde ein Schichtstapel aus 10 nm/65 nm Al₂O₃/SiN_x (n=2,0) mittels ALD bzw. PECVD abgeschieden. Auf Rückseite der Proben, die planar verbleibt, wird die n-TOPCon Struktur realisiert. Die Metallisierung der Vorderseite erfolgt über Photolithographie, die der Rückseite über thermisches Aufdampfen. Für die Referenzzellen mit HNO₃ Oxid wurde nur eine Gruppe, die bei T=800°C getempert wurde, hergestellt, da aus vorangegangenen Experimenten bekannt war, dass keine vergleichbar hohe Effizienzen bei T_{temp}=900°C erzielt werden können. Dies ist der Fall, da die Passivierung durch das Oxid auf der Rückseite nicht mehr gewährleistet ist. Für die ozonbasierten Gruppen wurde jeweils ein Temperschnitt bei T=800° und 900°C durchgeführt. Weitere Details bezüglich der Herstellung der Solarzellen sind [72] zu entnehmen.

Wie der Grafik (Abbildung 5.41), die die einzelnen Solarzellenparameter zeigt zu entnehmen ist, konnte im Rahmen dieser Versuchsreihe ein neuer Effizienzrekord (zum Zeitpunkt der Herstellung) für TOPCon Solarzellen mit Hybridstruktur erzielt werden. Die Solarzellenparameter wurden vor der Erzeugung einer doppellagigen Antireflexschicht mit MgF₂ zur weiteren Verbesserung der Optik bestimmt.

Die höchste Effizienz von 24,2 % erreichten die Zellen der Gruppe (Mittelwert aus 6 Zellen pro Gruppe) mit einer UV/O₃ Tunneloxid-schicht bei einer Temperer Temperatur von 900°C (10 min). Bei einer Temperer Temperatur von 800°C lag die Effizienz der Gruppe mit einem UV/O₃ Oxid deutlich niedriger bei einem durchschnittlichen Wert von 21,6 %. Für die Gruppen mit DIO₃ Oxid wurde bei einer Temperer Temperatur von 900°C ebenfalls eine sehr hohe durchschnittliche Effizienz von 24,1 % erzielt. Bei einer Temperer Temperatur von 800°C lag die durchschnittliche Effizienz niedriger als bei 900°C und es wurden Werte von 23,0 % erreicht. Für die Referenzgruppe mit HNO₃ Oxid (T_{temp}=800°C) wurde eine durchschnittliche Effizienz von 24 % erzielt. Die zertifizierte Messung der beiden Zellen mit der höchsten Effizienz (aus der jeweiligen Gruppe) wurde nach Erzeugung einer doppel-lagigen Antireflexschicht und damit einer weiteren Verbesserung der Optik mittels MgF₂ im ISE Callab bestimmt. Hierbei resultierte eine Effizienz von 24,9 % für die Zelle mit UV/O₃ Oxid (T_{temp}=900°C) und eine Effizienz von 24,8 % für die Zelle der Referenzgruppe mit HNO₃ Oxid.



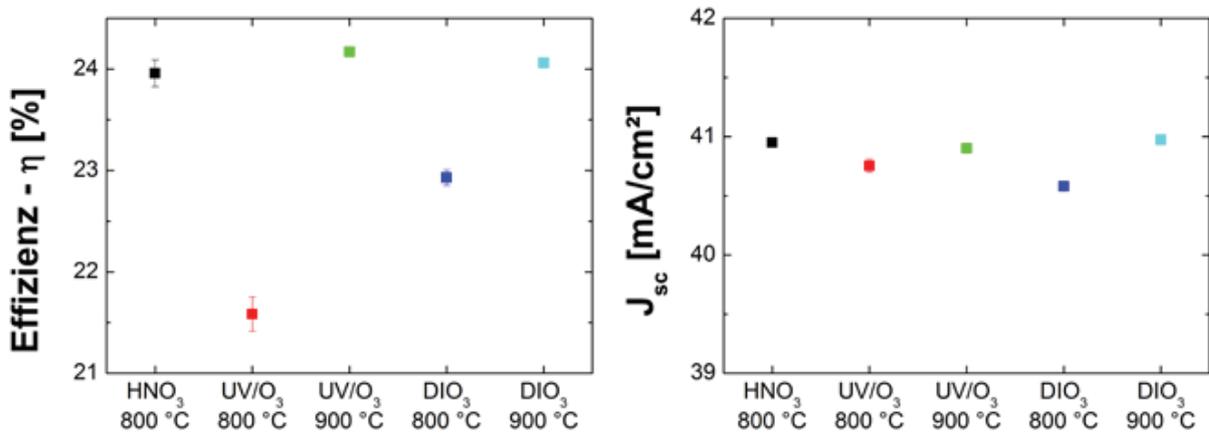


Abbildung 5.41: V_{OC} , FF und pFF , Effizienz und J_{sc} Werte der Solarzellen. Die Sternsymbole bei den Effizienzwerten entsprechen den maximal erzielten Werten der besten Zellen der Gruppen nach MgF_2 Beschichtung zur Verbesserung der Antireflexwirkung.

Der Vergleich der V_{OC} Werte zeigt für alle Oxide bis auf das UV/O₃ Oxid bei $T_{temp}=800^\circ C$ vergleichbare und sehr hohe Werte > 715 mV. Beim Vergleich des FF und pFF , wurden deutliche Unterschiede für die unterschiedlichen Gruppen verzeichnet. Für die UV/O₃ und die DIO₃ Gruppe bei $T_{temp}=800^\circ C$ wurde ein deutlicher Rückgang der pFF und FF Werte beobachtet, der in bisherigen Untersuchungen noch nicht aufgetreten war. Ein Vergleich der Messung der Minoritätsladungsträger-Lebensdauer über der Injektionsdichte an Teststrukturen mit HNO₃ und UV/O₃ Oxiden als passivierende Tunneloxidschicht deutet darauf hin, dass die niedrigen pFF und FF Werte mit einer niedrigeren Lebensdauer unter Niederinjektion bei etwa $N_D \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gekoppelt sind (siehe Abbildung 5.42), welche das Verhalten der Solarzelle am Maximum Power Point beschreibt und somit auch den Füllfaktor bestimmt.

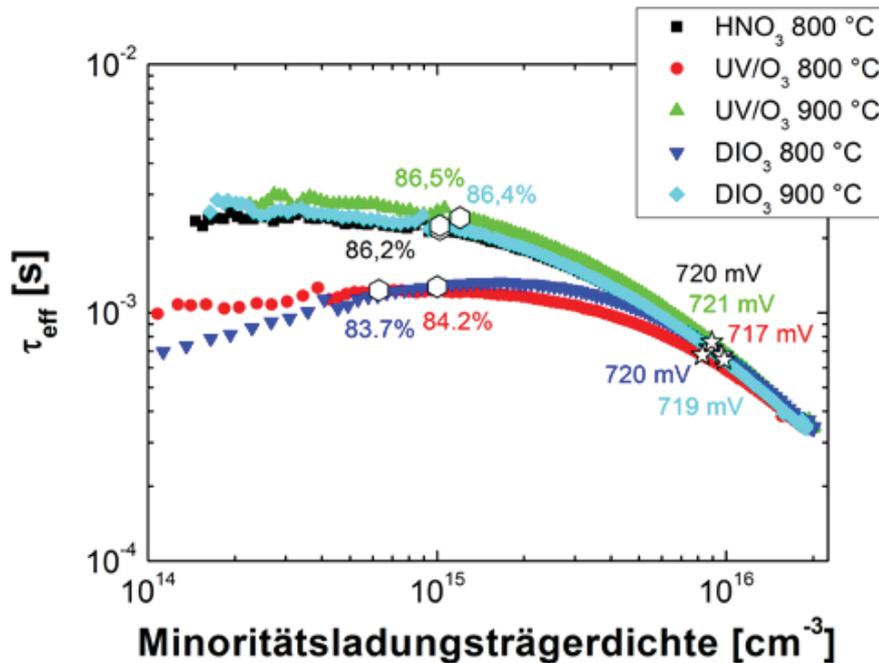


Abbildung 5.42: Vergleich der Minoritätsladungsträger-Lebensdauer über der Injektionsdichte der untersuchten Oxide bei MPP Bedingungen.

Der signifikant niedrigere FF Wert der Zellen mit UV/O Oxid, die bei $T_{temp}=800^{\circ}C$ hergestellt wurden, kann neben der geringeren Passivierungswirkung auch mit einem erhöhten Kontaktwiderstand R_s in Verbindung gebracht werden (Abbildung 5.43). Zudem wird erwartet, dass der pFF Wert der Proben vermutlich etwas überschätzt wurde, da die Zellen ohne Maske gemessen wurden. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Heterojunction Strukturen mit hohem R_s eine Temperatur- und Injektionsabhängigkeit des FF resultieren kann [229]. Dieses Verhalten wird auch bei den Zellen mit UV/O₃ Oxid ($T_{temp}=800^{\circ}C$) gefunden. Bei der injektionsabhängigen Messung ist bei $I > 200 \text{ W/m}^2$ ein nicht linearer Verlauf des FF zu beobachten. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.44 die Ergebnisse der injektionsabhängigen Messung von Zellen mit UV/O₃ Oxid, die bei $T_{temp}=800$ und $900^{\circ}C$ hergestellt wurden gegenübergestellt.

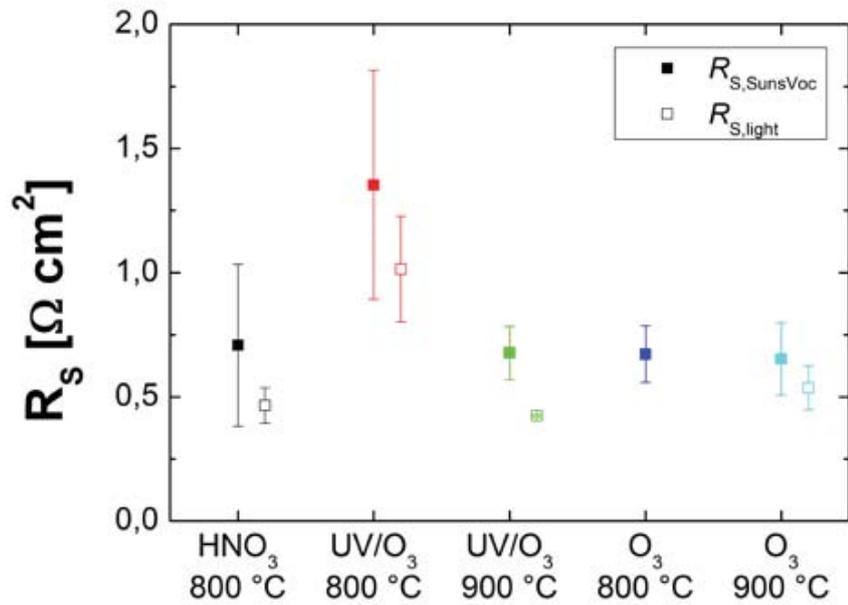


Abbildung 5.43: Kontaktwiderstand der Proben.

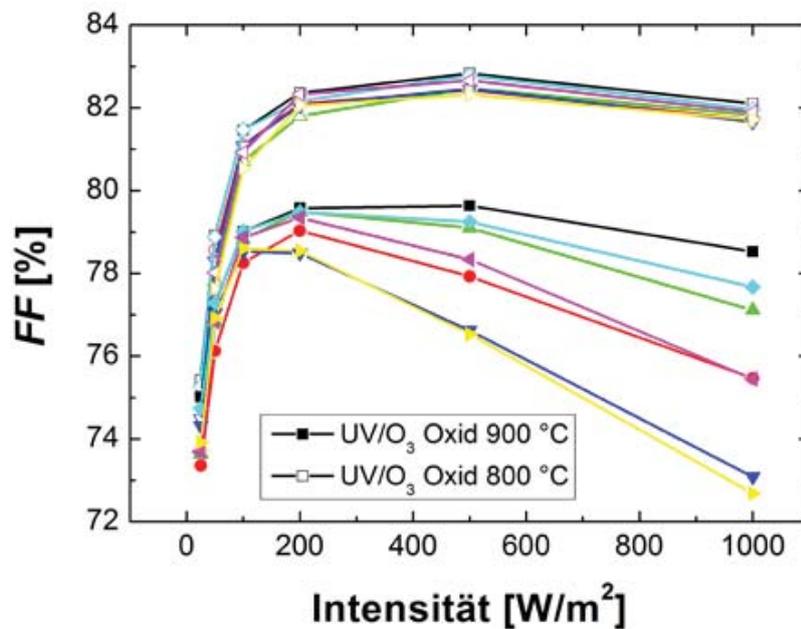


Abbildung 5.44: Gegenüberstellung der FF Werte, die aus der injektionsabhängigen IV Messung resultieren für Zellen mit UV/O₃ Oxid ($T_{temp}=800$ und 900°C).

5.8.1 Diskussion Solarzellenergebnisse

In Kapitel 5.6 konnte anhand von symmetrischen Teststrukturen gezeigt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ozonbasierten Oxidschichten (UV/O₃ und DIO₃) erfolgreich in die n-TOPCon Struktur implementiert werden können, so dass eine gute Passivierungsqualität resultiert. Bei einer Temper Temperatur von 900°C konnte zudem eine Verbesserung der Passivierungsqualität für Proben mit ozonbasierten Oxidschichten gegenüber Referenzproben mit HNO₃ Oxidschichten erzielt werden. Dies bietet gleichzeitig die Basis zur Realisierung der teilkristallinen n-TOPCon Struktur, die wiederum eine bessere Leitfähigkeit aufweisen kann. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden Solarzellen mit diffundiertem Vorderseitenemitter und n-TOPCon als vollflächigen Rückseitenkontakt hergestellt. An diesen sollte der Einfluss der drei unterschiedlich hergestellten Oxidschichten auf mögliche *FF*-Verluste untersucht werden. Aus den Untersuchungen ergab sich, dass beide ozonbasierten Oxide bei einer Temper Temperatur von 900°C hohe V_{oc} -Werte > 715 mV und $FF > 82\%$ wie die HNO₃-Referenz, die bei 800°C getempert wurde, erreichten. Jedoch wiesen die Zellen mit ozonbasierten Oxiden bei 800°C Tempe- rung ca. 2 % geringere pFF -Werte auf, welche somit einen *FF*-Verlust bedingten. Eine genauere Analyse der Zellen zeigte, dass alle Zellen - bis auf die Zellen mit UV/O₃ Oxid, die bei 800°C getempert wurden – ähnliche kleine R_s Werte aufwiesen. Bemerkenswert ist, dass die Zellen mit UV/O₃ Oxid, wenn bei 800°C getempert, einen signifikant höheren Serienwiderstand hatten als vergleichbare Zellen, die bei 900°C getempert wurden.

Wie aus der Analyse der Oxideigenschaften hervorgeht, weisen alle Oxide eine vergleichbare Schichtdicke auf, so dass eine vergleichbare Tunnelwahrscheinlichkeit erwartet wird. Die untersuchten Oxide unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer stöchiometrischen Zusam-

mensetzung, die wiederum mit der temperaturabhängigen Stabilität verknüpft ist.

Die UV/O₃ Oxidschicht enthält etwas weniger substöchiometrische SiO_x Spezies als die DIO₃ und deutlich weniger substöchiometrische SiO_x Spezies als die HNO₃ Oxidschicht. Beide ozonbasierten Oxidschichten sind wie anhand der Voruntersuchungen in Kapitel 5.6 gezeigt werden konnte stabiler gegenüber einer Behandlung bei hohen Temperaturen ($T > 800^\circ\text{C}$). Da die ozonbasierten Oxidschichten weniger substöchiometrische Spezies enthalten, liegen mehr gesättigte Bindungen vor. Diese können dazu führen, dass diese Oxide eine höhere Dichtigkeit aufweisen, der Ladungsträgertransport dadurch begrenzt wird und der resultierende Kontaktwiderstand der TOPCon Struktur erhöht ist. Durch den Hochtemperaturschritt bei 900°C sinkt der Kontaktwiderstand der Proben mit UV-ozonbasierten Oxidschichten wieder ab. Dies kann zum einen mit einer Veränderung der Stöchiometrie bedingt durch die Ausdiffusion von Sauerstoff aus der Oxidschicht [228] oder zum anderen mit der Entstehung von Pinholes in der Oxidschicht [51,60,67,230] während dem Tempern bei 900°C in Verbindung gebracht werden. Beides kann dazu führen, dass der Ladungsträgertransport weniger begrenzt ist und der Kontaktwiderstand abnimmt. Die temperaturabhängige XPS Analyse der Oxidschichten ohne SiC Capping und die TEM Analyse der Querschnitte der iV_{OC} Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden, unterstützen diese Annahme. Bei den weniger stöchiometrischen Oxiden ist zu erwarten, dass die beschriebenen Vorgänge früher oder schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Daher ist es möglich, dass die R_s Werte der Proben mit DIO₃ Oxid nicht so stark beeinflusst wurden wie die der Proben mit UV/O₃ Oxid.

Für alle Gruppen, bei denen keine kontaktwiderstandbedingten FF Verluste aufgetreten sind, konnten hohe Zelleffizienz Werte von 24,0

bis 24,2 % vor der Erzeugung einer doppelagigen Antireflexschicht mit MgF₂ zur weiteren Verbesserung der Optik erzielt werden. Die zertifizierte Messung im ISE Callab der beiden Zellen mit der höchsten Effizienz (aus der UV/O₃ und HNO₃ Gruppe) nach MgF₂ ergab eine Effizienz von 24,9 % für die Zelle mit UV/O₃ Oxid (T=900°C) und eine Effizienz von 24,8 % für die Zelle der Referenzgruppe mit HNO₃ Oxid.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsverfahren für hocheffiziente Silizium Solarzellen, die auf Grund ihrer einfachen Prozessführung und der hohen resultierenden Effizienzen industrierelevante Alternativen zu bisherigen Verfahren darstellen, entwickelt und charakterisiert. Zur Reinigung wurde eine Mischung aus deionisiertem ozonisiertem Wasser und den Mineralsäuren HF und HCl verwendet. In einer Eintopfreaktion werden in dieser Lösung die Si Oberfläche und Kontaminationen oxidiert, die entstehende SiO₂Schicht wieder geätzt und Metallkontaminationen komplexiert.

Das neue ozonbasierte Reinigungsverfahren stellt eine Alternative zur bisher verwendeten SC-1/SC-2 Reinigung dar, welche für die (industrielle) Herstellung von hocheffizienten Solarzellen geeignet ist. Hierbei ist insbesondere eine kontaminationsfreie und defektarme Oberfläche wichtig, so dass eine hohe elektrische Oberflächengüte gewährleistet werden kann. Zur Bewertung der untersuchten Reinigungsprozesse wurde eine Methode zur Quantifizierung der Reinigungswirkung entwickelt. Mit dieser Methode wurde die Reinigungswirkung der neuen ozonbasierter Lösungen in Abhängigkeit der verwendeten Prozessparameter analysiert.

Es wurde gezeigt, dass die neu entwickelte ozonbasierte O₃+HF+HCl Lösung bei kurzen Prozesszeiten von 1 Minute, eine vergleichbare Reinigungswirkung aufweist wie die bisher verwendete Referenzreinigung SC-1/SC-2. Das ozonbasierte Verfahren stellt zudem eine Alternative zu dem in der industriellen Fertigung verwendeten HF/HCl Dip dar, da es ohne erheblichen Mehraufwand in eine bestehende Fertigungslinie (optional auch als Inlineprozess) integriert werden kann. Gleichzeitig bietet die kombinierte Wirkung der verdünnten HF und

HCl Lösung mit Ozon als starkem Oxidationsmittel die Möglichkeit Metalle mit hohem Redoxpotential und organische Kontaminationen in einem Prozessschritt entfernen zu können, was in einer verdünnten Lösung aus HF und HCl alleine nicht realisierbar ist. Durch die kontinuierlich ablaufende Oxidations-Ätz-Reaktion und die komplexierende Wirkung der Chlorid-Ionen wird einer erneuten Adsorption von Metallkontaminationen aus der Lösung entgegengewirkt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die $O_3+HF+HCl$ Lösung als synergetischen Nebeneffekt zur Reinigungswirkung auch ein gezieltes Rückätzen von Emittern und die Abrundung von texturierten Oberflächen ermöglicht.

Mit der stetigen Weiterentwicklung der Hocheffizienzsolarzellen-konzepte nimmt auch die Empfindlichkeit gegenüber Metallkontaminationen zu. Um die Reinigungswirkung weiterhin zu optimieren und an diese Ansprüche anpassen zu können ist eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze erforderlich. Dies ist durch die Verwendung von weiterentwickelten Analysegeräten (z.B. ICPMS), die aktuell verfügbar sind, realisierbar.

Anschließend wurde die Herstellung und Charakterisierung von Tunneloxidschichten für selektive Kontaktstrukturen wie etwa die am Fraunhofer ISE entwickelte TOPCon Struktur untersucht. Hierfür wurden zwei ebenfalls ozonbasierte Verfahren zur Herstellung der Tunneloxidschicht als Alternative zur Oxidation in HNO_3 auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden. Für die Konditionierung der Oberfläche, und hier insbesondere zur gezielten Herstellung von dünnen Oxidschichten, wurden die Si Oberfläche entweder in einer Lösung aus deionisiertem Wasser mit darin gelöstem Ozon nasschemisch oder mittels eines UV-Strahler (Excimer-Strahler) an Umgebungsluft photochemisch oxidiert. Beide ozonbasierten Verfahren können in industriell

eingesetzten Durchlaufanlagen oder Batchanlagen eingesetzt werden.

Bei den untersuchten Tunneloxidschichten handelt es sich um nur wenige Monolagen dicke Strukturen deren Charakterisierung eine Herausforderung darstellt. Um die Eigenschaften der Oxidschichten wie beispielweise die Schichtdicke, die Stöchiometrie und die Morphologie der Si-SiO₂ Grenzfläche detailliert untersuchen zu können sind hochauflösenden Analysemethoden notwendig.

Dies ist sehr wichtig, da gezeigt werden konnte, dass die Eigenschaften der Oxidschicht, insbesondere die Stöchiometrie im „Ausgangszustand“ einen entscheidenden Einfluss auf die Passivierungsqualität, Hochtemperaturstabilität und Funktionsweise der TOPCon Struktur während und nach dem Tempern haben. In **Tabelle 6-1** sind die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Oxidschichten zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Wichtigste Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oxidschichten.

Eigenschaft	HNO₃ Oxid	UV/O₃ Oxid	DIO₃ Oxid
Oxiddicke	1,1-1,4 nm	1,1-1,4 nm	1,1-1,4 nm
Stöchiometrie	Si-reich	O-reich	O-reich (weniger als UV/O ₃ Oxid)
Hochtemperatur Stabilität (T>800°C)	planare OF teilweise/ text. OF nein	ja	ja
Passivierungsqualität (T>800°C)	gering	gut	gut

Es konnte zudem gezeigt werden, dass die ozonbasierten Oxidschichten sehr gut geeignet sind zur Realisierung in Solarzellen mit diffundiertem Vorderseitenemitter und n-TOPCon (teilkristallin) als vollflächigen Rückseitenkontakt. Aus den Untersuchungen ergab sich, dass beide ozonbasierten Oxide bei einer Temperatur von 900°C hohe V_{oc} -Werte $> 715\text{ mV}$ und $FF > 82\%$ wie die HNO_3 -Referenz, die bei 800°C getempert wurde, erreichten. Die Zellen, die bei 800°C getempert wurden, wiesen jedoch pFF Verluste auf, die somit einen FF -Verlust bedingten. Die genaue Analyse der Zellen zeigte, dass die Zellen mit UV/O_3 Oxid, die bei 800°C getempert wurden einen höheren Serienwiderstand hatten und dass dieser die Ursache der beobachteten Verluste darstellte. Es wird erwartet, dass der höhere Serienwiderstand mit der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oxidschicht, die wiederum mit der temperaturabhängigen Stabilität verknüpft ist, zusammenhängt. Für alle Gruppen, bei denen keine kontaktwiderstandbedingten FF Verluste aufgetreten sind, konnten hohe Zelleffizienz Werte von $24,0$ bis $24,2\%$ vor der Erzeugung einer doppellagigen Antireflexschicht mit MgF_2 zur weiteren Verbesserung der Optik erzielt werden. Die zertifizierte Messung im ISE Callab der beiden Zellen mit der höchsten Effizienz (aus der UV/O_3 und HNO_3 Gruppe) nach MgF_2 ergab eine Effizienz von $24,9\%$ für die Zelle mit UV/O_3 Oxid ($T=900^{\circ}\text{C}$) und eine Effizienz von $24,8\%$ für die Zelle der Referenzgruppe mit HNO_3 Oxid. Für den Zeitraum von einem halben Jahr waren dies die höchsten Effizienzwerte für die TOPCon Zellstruktur, bis vor kurzem (September 2015) durch eine Optimierung des Vorderseitenkontakts eine weitere Effizienzsteigerung um $0,2\%$ auf $25,1\%$ (neuer Effizienz Weltrekord für beidseitig kontaktierte Solarzellen) möglich war [15].

Ein erweitertes Verständnis und eine präzisere Charakterisierung der Veränderung der Stöchiometrie an der Si-SiO_2 Grenzfläche an einer applikationsrelevanten TOPCon Struktur ist nur mit einer tiefenauflö-

senden Untersuchung an der Stapel-Struktur realisierbar. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Analyse der Oxide im Zustand vor und nach Tempern mit Hilfe von *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy* (HAXPES) bei unterschiedlichen Energien. Alternativ wäre eine XPS Analyse (mit guter Auflösung) der Oxidschicht vor und nach Tempern im Vakuum sehr aufschlussreich, jedoch könnten damit nur die Veränderungen der Oxidschicht alleine und nicht der Oxidschicht in der applikationsrelevanten Struktur analysiert werden.

Insgesamt lässt sich aus den Ergebnissen der Schluss ziehen, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsverfahren eine geeignete Alternative zu den bisher verwendeten Verfahren darstellen und die Entwicklung der betrachteten Hocheffizienzkonzepte weiterbringen. Zudem konnte gezeigt werden, dass das bei der detaillierten Analyse gewonnene Verständnis zur Optimierung und Feinanpassung der Grenzfläche vor Passivierung einen entscheidenden Beitrag leistet.

7 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Symbole

Symbol	Definition	Einheit
c	Stoffmengenkonzentration	mol l^{-1}
c	Lichtgeschwindigkeit	m/s
d	Probendicke	μm
D_{it}	Grenzflächendefektdichte	$\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$
d_{ox}	Oxidschichtdicke	\AA
ϵ	Spektraler Extinktionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	$\text{AsV}^{-1} \text{m}^{-1}$
E	Energie	eV
E_0	Standardpotential	V
E_{b}	Bindungsenergie	eV
E_{F}	Fermi Energie	eV
E_{g}	Energie der Bandlücke	eV
E_{kin}	Kinetische Energie	eV
EQE	Externe Quanteneffizienz, engl. external quantum efficiency	%

Symbol	Definition	Einheit
η	Effizienz	%
FF	Füllfaktor	%
$G(t)$	Generationsrate	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	Js
I	Strom	A
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichtes	W m^{-2}
$I(t)$	Intensität des transmittierten Lichtes	W m^{-2}
iFF	implizierter Füllfaktor	%
iV_{oc}	implizierte Leerlaufspannung	mV
J	Sättigungsstromdichte	mA cm^{-2}
J_{0e}	Emittersättigungsstromdichte	fA cm^{-2}
$J_{0, \text{contact}}$	Stromdichte des Kontakts	fA cm^{-2}
J_{0s}	Oberflächensättigungsstromdichte, engl. surface saturation current density	fA cm^{-2}
j_e	Stromdichte der Elektronen	cm^{-2}
j_h	Stromdichte der Löcher	cm^{-2}
J_{mpp}	Stromdichte am Maximum Power Point	mA m^{-2}

Symbol	Definition	Einheit
j_{ph}	Photostromdichte	mA m^{-2}
J_{01}	Sättigungsstromdichte der Diode mit Idealität 1	fA cm^{-2}
J_{02}	Sättigungsstromdichte der Diode mit Idealität 2	nA cm^{-2}
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte, engl. short circuit voltage	mA/cm^2
J_{Tun}	Tunnelstromdichte	nA cm^{-2}
k_{B}	Boltzmann Konstante	J/K
λ	Wellenlänge	nm
n, p	Elektronen-/Löcherdichte	cm^{-3}
$n_{i, \text{int}}$	Intrinsische Ladungsträger-konzentration an der Grenzfläche	cm^{-3}
N_{base}	Datierdichte der Basis	cm^{-3}
$N_{\text{D, int}}$	Donatordichte an der Grenzfläche	cm^{-3}
Q_{it}	Ladungsdichte durch Zusatände an der Grenzfläche	cm^{-2}
R_{p}	Parallelwiderstand	$\text{k}\Omega\text{cm}^2$
R_{s}	Serienwiderstand	Ωcm^2

Symbol	Definition	Einheit
R_{sh}	(Emitter) Schichtwiderstand	$\Omega/sq.$
ρ	Spezifischer Widerstand der Basis/einer leitfähigen Schicht	Ωcm
ρ_c	Spezifischer Kontaktwiderstand	$m\Omega cm^2$
S_{eff}	Effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit	cm/s
T	Temperatur	$^{\circ}C$
τ_{eff}	Effektive Ladungsträgerlebensdauer	μs
$\tau_{B, SRH}$	Shockley-Read-Hall Rekombinations im Bulk	μs
τ_{rad}	Ladungsträgerlebensdauer der strahlenden Rekombination	μs
τ_{Auger}	Auger-Ladungsträgerlebensdauer	μs
U_F	Feldspannung	V
U_{Ph}	Oberflächenphotospannung	V
V_j	Interne Spannung	mV
V_{OC}	Leerlaufspannung	mV
W	Probendicke	μm

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. Atomic Force Microscopy
Al-BSF	Aluminium Rückseitenfeld, engl. Aluminium Back Surface Field
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
AM 1.5 G	air mass 1.5 global spectrum
ARC	Antireflexbeschichtung, engl. antireflection coating
a-Si	amorphes Silizium
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion, engl. attenuated total reflection
B	Bor
BC-BJ	Rückkontaktzelle mit rückseitig liegendem pn-Übergang, engl. back-contact back-junction
BJT	Bipolartransistor, engl. bipolar junction transistor
CIS	Leiter-Isolator-Halbleiter, engl. Conductor-insulator-semiconductor

Abkürzung	Bedeutung
Cl^-	Chlorid-Ion
Cl_2	Chlor
CO_2	Kohlenstoffdioxid
c-Si	kristallines Silizium
CV	Kapazität-Spannung, engl. capacity-voltage
Cz	Czochralski Silizium, nach dem Czochalski Verfahren hergestelltes Silizium
DDC	diluted dynamic clean
DI-H ₂ O	deionisiertes Wasser
DIO ₃	deionisiertes ozonisiertes Wasser
DSE	droplet surface etching
EDX	energy dispersive X-ray
EEG	Erneuerbare Energiegesetz
ESR	Elektronenspinresonanz
EWT	Emitterverbundzelle, engl. emitter wrap through
FGA	forming gas anneal
FIB	focused ion beam
FZ	float-zone

Abkürzung	Bedeutung
H ₂ / H	Wasserstoff
HF	Flusssäure
Hg	Quecksilber
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₃ O ⁺	Oxonium-Ion
HCl	Salzsäure
HNO ₂	salpetrige Säure
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, engl. inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, engl. inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
IMPF	Inelastische mittlere freie Wellenlänge
IPA	Isopropanol
IR	Infrarot

Abkürzung	Bedeutung
ITO	Indiumzinnoxid, engl. indium tin oxide
ITRPV	International Technology Roadmap for Photovoltaics
KOH	Kaliumhydroxid
KrF ₂	Kryptondifluorid
LCO	laser contact opening
LCOE	levelized cost of electricity
LFC	laser fired contacts
LKI	Laserkantenisolation
LPCVD	low pressure chemical vapour deposition
MIS	Metall-Isolator-Halbleiter, engl. metal isolator-semiconductor
MOS	Metall-Oxid-Halbleiter, engl. Metal oxide semiconductor
MPP	Maximum Power Point
MS	Massenspektrometrie
MWT	Metallverbundsolarzelle, engl. metal wrap through
N ₂	Stickstoff

Abkürzung	Bedeutung
NAOS	Oxidation von Silizium in Salpetersäure engl. nitric acid oxidation of silicon
nc	nanokristallin
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
NO	Stickstoffmonooxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
N ₂ O ₄	Distickstofftetroxid
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OH ⁻	Hydroxid-Ion
P	Phosphor
PECVD	Plasmaverstärkte chemischen Gasphasenab- scheidung, engl. plasma-enhanced chemical vapour deposition
PERC	Solarzelle mit passiviertem Emitter und passi- vierter Rückseite, engl. Passivated Emitter and Rear Cell
PERL	Solarzelle mit passiviertem Emitter und lokall hochdotierter Rückseite, engl. Passivated Emit-

Abkürzung	Bedeutung
	ter and Rear Locally Diffused
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
POCl ₃	Phosphoroxchlorid
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PSG	Phosphorsilikatglas
PV	Photovoltaik
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
QSSPC	Quasistatische Photoleitfähigkeitsmessung, engl. Quasi-steady state photoconductance
RCA	Radio Corporation of America
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
RTHP	Remote plasma hydrogen passivation
SC1	Standard Clean 1
SC2	Standard Clean 2
SE	Spektrale Ellipsometrie
SE2	Sekundärelektronendetektor

Abkürzung	Bedeutung
SHJ	Silizium Heterojunction
$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$	Siliziumcarbid
SiN_x	Siliziumnitrid
SiO_2	Siliziumoxid
SiO_x	(nicht/substöchiom.) Siliziumoxid
SIPOS	semi-insulating polycrystalline silicon
SIS	Halbleitersemiconductor-insulator-semiconductor
SOM	Schwefelsäure-Ozon-Mischung
SPM	Schwefelsäure-Peroxid-Mischung
SPV	Oberflächenphotospannung, engl. surface photo voltage
SRH	Shockley-Read-Hall
SRV	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, engl. surface recombination velocity
STC	Standard Test Condition
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid, engl. transparent conductive oxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

Abkürzung	Bedeutung
TOPAS	Thermal Oxide Passivation All Sides
TOPCon	Tunnel Oxide Passivated Contact
UV	Ultraviolett
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, engl. x-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgen Diffraktometrie, engl. X-ray diffraction
XRR	Röntgen Reflektometrie, engl. X-ray reflectometry

8 Veröffentlichungen

Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften

Erst-Autor

A. Moldovan, K. Birmann, J. Rentsch, M. Zimmer, T. Gitte and J. Fittkau, "Combined Ozone/HF/HCl based cleaning and adjusted emitter etch-back for silicon solar cells", *Solid State Phenomena*, 195, 305–309 (2012).

A. Moldovan, F. Feldmann, G. Krugel, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle et al., "Simple Cleaning and Conditioning of Silicon Surfaces with UV/Ozone Sources", *Energy Procedia*, 55, 834–844 (2014).

A. Moldovan, F. Feldmann, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Benick, M. Hermle et al., "Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra-thin SiO₂ layers ", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 142, 123-127 (2015)

Co-Autor

H. Angermann, K. Wolke, C. Gottschalk, A. Moldovan, M. Roczen, J. Fittkau et al., "Electronic interface properties of silicon substrates after ozone based wet-chemical oxidation studied by SPV measurements", *Appl Surf Sci*, 258(21), 8387–8396 (2012).

A. Kraft, L. Ni, A. Kalio, A. Moldovan, J. Bartsch, M. Glatthaar et al., "Influence of the chemicals used in nickel and copper plating solutions on the adhesion of screen-printed silver contacts", *Energy Procedia*, 38, 753-759 (2013).

G. Krugel, F. Jenkner, A. Moldovan, W. Wolke, J. Rentsch and R. Preu, "Investigations on the passivation mechanism of AlN:H and AlN:H-SiN:H stacks", *Energy Procedia*, 55, 797-804 (2014).

S. Richter, K. Kaufmann, V. Naumann, M. Werner, A. Graff, S. Großer A. Moldovan, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Bagdahn, C. Hagendorf et al., "High-resolution structural investigation of passivated interfaces of silicon solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 142, 128–133 (2015).

F. Feldmann, K.-U. Ritzau, M. Bivour, A. Moldovan, S. Modi, J. Temmler et al., "High and Low Work Function Materials for Passivated Contacts", *Energy Procedia*, 77, 263-270 (2015).

R. Müller, A. Moldovan, C. Schiller and J. Benick, "Defect removal after low temperature annealing of boron implantations by emitter etch-back for silicon solar cells", *Physica Status Solidi RRL - Rapid Research Letters*, 9(1), 32-35 (2015).

Konferenzbeiträge

Erst-Autor

A. Moldovan, K. Birmann, J. Rentsch, M. Zimmer, T. Gitte and J. Fittkau, "Combined Ozone/HF/HCl based cleaning and adjusted emitter etch-back for silicon solar cells", *Solid State Phenomena*, 195, 305–309 (2012). UCPSS 2012, Ghent, Belgium (Vortrag)

A. Moldovan, M. Zimmer, J. Rentsch, B. Ferstl, S. Rajagopalan, S. Thate et al., "A novel approach to high performance and cost effective surface cleaning for high efficiency solar cells" 2013, *Proceedings of 28th EUPVSEC Paris 2013* (Poster)

A. Moldovan, F. Feldmann, G. Krugel, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle et al., "Simple Cleaning and Conditioning of Silicon Surfaces

with UV/Ozone Sources”, Energy Procedia, 55, 834–844 (2014). Silicon PV 2014, s’Hertogenbosch, The Netherlands (Vortrag)

A. Moldovan, F. Feldmann, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Benick, M. Hermle et al., “Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra-thin SiO₂ layers ”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 142, 123-127 (2015). Silicon PV 2015, Konstanz, Germany (Vortrag)

A. Moldovan, F. Feldmann, K. Kaufmann, S. Richter, M. Werner, C. Hagendorf et al., Eds., “Tunnel Oxide Passivated Carrier-Selective Contacts based on ultra-thin SiO₂ Layers grown by Photo-Oxidation or Wet-Chemical Oxidation in ozonized Water” IEEE PVSC 2015, New Orleans, USA (Vortrag)

Co-Autor

C. Sonner, A. Oltersdorf, M. Zimmer, A. Moldovan and J. Rentsch, “Investigation of the cleaning effects regarding organic contaminants on the alkaline texturisation”, 2012, pp. 1929-1932. Proceedings of 27th EUPVSEC Frankfurt 2012

G. Krugel, A. Sharma, A. Moldovan, W. Wolke, J. Rentsch and R. Preu, “Passivation of solar cell emitters using aluminum nitride”, 2013, pp. 1249-1253. ” Proceedings IEEE PVSC 2013, Tampa, USA

C. Reichel, F. Feldmann, R. Müller, A. Moldovan, M. Hermle and S. W. Glunz, “Interdigitated back contact silicon solar cells with tunnel oxide passivated contacts formed by ion implantation”, 2014, pp. 487-491. Proceedings of 29th EUPVSEC Amsterdam 2014

F. Feldmann, A. Moldovan et al. Proceedings IEEE PVSC 2014, Denver, USA

9 Literaturverzeichnis

- [1] H. Wirth, “Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland”, 2015. <https://www.ise.fraunhofer.de/de/daten-zu-erneuerbaren-energien>.
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), “Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung” (2010).
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, “Erneuerbare Energien-Gesetz 2014 (EEG 2014)” .
- [4] M. Osborne, “Higher efficiency technologies to dominate PV industry by 2018 – NPD Solarbuzz” (2014).
- [5] SEMI-Solar/PV, “International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV)” (2014).
- [6] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao and M. A. Green, “22.8% efficient silicon solar cell”, *Appl. Phys. Lett.*, 55(13), 1363–1365 (1989).
- [7] SolarWorld AG, “SolarWorld stellt neuen Wirkungsgrad-Weltrekord auf” (2015).
- [8] J. Benick, B. Hoex, van de Sanden, M. C. M., Kessels, W. M. M., O. Schultz and S. W. Glunz, “High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters”, *Appl. Phys. Lett.*, 92(25), 253504 (2008).
- [9] U. Jäger, D. Suwito, J. Benick, S. Janz, M. Hermle, S. W. Glunz et al., “A simple laser based process for the formation of a LBSF for n-type silicon solar cells”, 2010, pp. 1386–1390.
- [10] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura et al., “Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell”, *IEEE J. Photovoltaics*, 4(6), 1433–1435 (2014).
- [11] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle and S. W. Glunz, “A passivated rear contact for high-efficiency n-type silicon solar

- cells enabling high $V_{oc}S$ and $FF > 82\%$ ", Proceedings of the 29th EUPVSEC, Paris, France, 2013, pp. to be published.
- [12] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle and S. W. Glunz, "Passivated rear contacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 120, 270–274 (2014).
- [13] Y. H. Kwark and R. M. Swanson, "N-type SIPOS and poly-silicon emitters", *Solid State Electron*, 30(11), 1121–1125 (1987).
- [14] Y. Kwark, R. A. Sinton and R. M. Swanson, "Low JO contact structures using sipos and polysilicon films", 1988, pp. 787–792.
- [15] M. Hermle, "Fraunhofer ISE erzielt neuen Weltrekord für beidseitig kontaktierte Siliciumsolarzellen: TOPCon-Technologie ermöglicht 25,1 Prozent Wirkungsgrad" (Freiburg, 2015).
- [16] S. Mack, A. Wolf, C. Brosinsky, S. Schmeisser, A. Kimmerle, P. Saint-Cast et al., "Silicon surface passivation by thin thermal Oxide/PECVD layer stack systems", *IEEE J. Photovoltaics*, 1(2), 135–145 (2011).
- [17] D. Biro, S. Mack, A. Wolf, A. Lemke, U. Belledin, D. Erath et al., "Thermal oxidation as a key technology for high efficiency screen printed industrial silicon solar cells", 2009, pp. 1594–1599.
- [18] S. Mack, "Thermische Oxidation für die Silicium-Photovoltaik" (2012).
- [19] A. Moldovan, "Evaluation unterschiedlicher nasschemischer Reinigungssequenzen vor thermischer Oxidation" (Freiburg, 2011).
- [20] H. Angermann, L. Korte, J. Rappich, D. Schaffarzik, E. Conrad, I. Sieber et al., "Wet-chemical surface preparation and electronic interface properties of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells", 2007, pp. 2089–2093.

- [21] H. Angermann, T. F. Schulze, E. Conrad, J. Rappich, L. Korte and M. Schmidt, "Cleaning and passivation of structured n-type Si substrates: Preparation and interface properties of a-Si:H/c hetero solar cells", 2008.
- [22] A. Goetzberger, B. Voß and J. Knobloch, "Sonnenenergie: Photovoltaik - Physik und Technologie der Solarzelle" (B. G. Teubner, Freiburg im Breisgau, 1997).
- [23] M. A. Green, "Solar Cells Operating Principles, Technology and System Applications" (University of New South Wales P.O. Box 1 Kensington, NSW 2033, 1986).
- [24] U. Jäger, "Selektive Laserdiffusion für hocheffiziente Solarzellen aus kristallinem Silicium" (Freiburg im Breisgau).
- [25] M. Zimmer, "Nasschemische Prozesse bei der Herstellung von kristallinen Siliciumsolarzellen und deren Analytik" (Freiburg im Breisgau).
- [26] H. Schröder, E. Obermeier and A. Steckenborn, "Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal", *J. Micromech. Microeng.*, 9(2), 139–145 (1999).
- [27] A. Bentzen, "Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells" (Oslo).
- [28] H. G. Scheer, "Siebdruck-Handbuch" (Verlag Der Siebdruck, Lübeck, 1999).
- [29] M. Hörteis, "Fine-line printed contacts on crystalline silicon solar cells" (Konstanz).
- [30] J. L. Murray and A. J. McAlister, "The Al-Si (Aluminum-Silicon) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(1), 74–84 (1984).
- [31] T. Yoshikawa and K. Morita, "Solid solubilities and thermodynamic properties of aluminum in solid silicon", *J. Electrochem. Soc.*, 150(8), 465–468 (2003).

- [32] G. Emanuel, E. Schneiderlöchner, J. Stollhof, J. Gentischer, R. Preu and R. Lüdemann, "High throughput laser isolation of crystalline silicon solar cells", 2001, pp. 1578–1581.
- [33] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, S. W. Glunz and G. Willeke, "Laser-fired contacts (LFC)", 2001, pp. 1303–1306.
- [34] A. Metz, D. Adler, S. Bagus, H. Blanke, M. Bothar, E. Brouwer et al., "Industrial high performance crystalline silicon solar cells and modules based on rear surface passivation technology", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 120(Part A), 417–425 (2014).
- [35] K. A. Münzer, J. Schöne, A. Teppe, M. Hein, R. E. Schlosser, M. Hanke et al., "Physical properties of industrial 19% rear side passivated Al-LBSFR- solar cells", *Energy Procedia*, 8, 415–420 (2011).
- [36] K. A. Münzer, J. Schöne, A. Teppe, M. Hein, R. E. Schlosser, M. Hanke et al., "Towards 19,5% industrial crystalline silicon solar cells", München, WIP Renewable Energies, München, 2011, pp. 843–848.
- [37] J. Szlufcik, H. E. Elgamel, M. Ghannam, J. Nijs and R. Mertens, "Simple integral screenprinting process for selective emitter polycrystalline silicon solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 59(13), 1583–1584 (1991).
- [38] G. Hahn, "Status of selective emitter technology", 2010, pp. 1091–1096.
- [39] S. Mack, U. Jager, G. Kastner, E. A. Wotke, U. Belledin, A. Wolf et al., "Towards 19% efficient industrial PERC devices using simultaneous front emitter and rear surface passivation by thermal oxidation", 2010, pp. 34–38.
- [40] J. Benick, "High Efficiency n-Type Solar Cells with a Front Side Boron Emitter" (2010).
- [41] P. J. Cousins, D. D. Smith, H.-C. Luan, J. Manning, T. D. Dennis, A. Waldhauer et al., "Generation 3: Improved performance at lower cost", 2010, pp. 275–278.

- [42] M. D. Lammert and R. J. Schwartz, "The interdigitated back contact solar cell: A silicon solar cell for use in concentrated sunlight", *IEEE Trans. Electron Devices*, 24(4), 337–342 (1977).
- [43] E. Lohmuller, B. Thaidigsmann, M. Pospischil, U. Jager, S. Mack, J. Specht et al., "20% efficient passivated large-area metal wrap through solar cells on boron-doped Cz silicon", *IEEE Electron Device Lett.*, 32(12), 1719–1721 (2011).
- [44] J. M. Gee, P. Hacke and M. M. Hilali, "Emitter-wrap-through back-contact multicrystalline-silicon solar cells and modules", 2007, pp. 28–31.
- [45] J. M. Gee, W. K. Schubert and P. A. Basore, "Emitter wrap-through solar cell", 1993, pp. 265–270.
- [46] R. Singh, M. A. Green and K. Rajkanan, "Review of conductor-insulator-semiconductor (CIS) solar cells", *Solar Cells*, 3(2), 95–148 (1981).
- [47] van Sark, W. G. J. H. M., L. Korte and F. Roca, "Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells" (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2012).
- [48] S. de Wolf, A. Descoedres, Z. C. Holman and C. Ballif, "High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review", *Green*, 2(1) (2012).
- [49] J. Shewchun, D. Burk and M. B. Spitzer, "MIS and SIS solar cells", *IEEE Trans. Electron Devices*, 27(4), 705–716 (1980).
- [50] J. Shewchun, R. Singh and M. A. Green, "Theory of metal-insulator-semiconductor solar cells", *J. Appl. Phys.*, 48(2), 765 (1977).
- [51] M. A. Green, F. D. King and J. Shewchun, "Minority carrier MIS tunnel diodes and their application to electron- and photo-voltaic energy conversion—I.: Theory", *Solid State Electron*, 17(6), 551–561 (1974).
- [52] A. W. Blakers and M. A. Green, "678-mV open-circuit voltage silicon solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, 39(6), 483–485 (1981).

- [53] A. Metz and R. Hezel, Eds., “Record efficiencies above 21% for MIS-contacted diffused junction silicon solar cells” (1997).
- [54] A. S. Sedra and K. C. Smith, “Microelectronic Circuits 5th edition” (Oxford University Press, New York, 2007).
- [55] Post, I. R. C., P. Ashburn and G. R. Wolstenholme, “Polysilicon emitters for bipolar transistors: a review and re-evaluation of theory and experiment”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 39(7), 1717–1731 (1992).
- [56] F. A. Lindholm, A. Neugroschel, M. Arienzo and P. A. Iles, “Heavily doped polysilicon-contact solar cells”, *IEEE Electron Device Lett.*, 6(7), 363–365 (1985).
- [57] N. G. Tarr, “A polysilicon emitter solar cell”, *IEEE Electron Device Lett.*, 6(12), 655–658 (1985).
- [58] P. Borden, L. Xu, B. McDougall, C. P. Chang, D. Pysch, P. Voisin et al., “Polysilicon tunnel junctions as alternates to diffused junctions”, 2008, pp. 1149–1152.
- [59] J. Y. Gan and R. M. Swanson, “Polysilicon emitters for silicon concentrator solar cells”, *IEEE Explore*, 1990, pp. 245–250.
- [60] U. Römer, R. Peibst, T. Ohrdes, B. Lim, J. Krügener, E. Bugiel et al., “Recombination behavior and contact resistance of n+ and p+ poly-crystalline Si/mono-crystalline Si junctions”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 131, 85–91 (2014).
- [61] R. Peibst, U. Romer, Y. Larionova, H. Schulte-Huxel, T. Ohrdes, M. Haberle et al., “Building blocks for back-junction back-contacted cells and modules with ion-implanted poly-Si junctions”, *IEEE Explore*, 2014, pp. 852–856.
- [62] H. C. de Graaff and J. G. de Groot, “The SIS tunnel emitter: A theory for emitters with thin interface layers”, *IEEE Trans. Electron Devices*, 26(11), 1771–1776 (1979).
- [63] R. Peibst, U. Romer, K. R. Hofmann, B. Lim, T. F. Wietler, J. Krügener et al., “A simple model describing the symmetric I–V characteristics of p polycrystalline Si/n monocrystalline Si, and n

- polycrystalline Si/p monocrystalline Si junctions”, *IEEE J. Photovoltaics*, 4(3), 841–850 (2014).
- [64] F. Feldmann, “Carrier-selective contacts for high-efficiency Si solar cells” (Freiburg, 2015).
- [65] F. Feldmann, M. Simon, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle and S. W. Glunz, “Efficient carrier-selective p- and n-contacts for Si solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 131(0), 100–104 (2014).
- [66] S. Lindekugel, H. Lautenschlager, T. Ruof and S. Reber, “Plasma hydrogen passivation for crystalline silicon thin-films”, 2008, pp. 2232–2235.
- [67] G. R. Wolstenholme, N. Jorgensen, P. Ashburn and G. R. Booker, “An investigation of the thermal stability of the interfacial oxide in polycrystalline silicon emitter bipolar transistors by comparing device results with high-resolution electron microscopy observations”, *J. Appl. Phys.*, 61(1), 225 (1987).
- [68] J. Isenberg, “Neue Infrarotmesstechniken der Photovoltaik” (Konstanz).
- [69] Z. Lieblich and A. Bar-Lev, “A polysilicon—Silicon n-p junction”, *IEEE Trans. Electron Devices*, 24(8), 1025–1031 (1977).
- [70] A. Neugroschel, M. Arienzo, Y. Komem and R. D. Isaac, “Experimental study of the minority-carrier transport at the polysilicon—monosilicon interface”, *IEEE Trans. Electron Devices*, 32(4), 807–816 (1985).
- [71] F. Feldmann, M. Simon, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle and S. W. Glunz, “Carrier-selective contacts for Si solar cells”, *Appl. Phys. Lett.*, 104(18), 181105 (2014).
- [72] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle and S. W. Glunz, “Tunnel oxide passivated contacts as an alternative to partial rear contacts”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 131, 46–50 (2014).

- [73] A. F. Holleman and E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie" (de Gruyter, Berlin, 1995).
- [74] K. Birmann, "Anisotropieverhalten alkalischer Ätzlösungen zur Texturierung monokristalliner Siliciumwafer" (Freiburg im Breisgau, 2008).
- [75] P. J. Grunthaler, M. H. Hecht, F. J. Grunthaler and N. M. Johnson, "The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO₂/Si interface", *J. Appl. Phys.*, 61(2), 629 (1987).
- [76] KYAWTHETLATT (NUS).
<http://blog.nus.edu.sg/kyawthetlatt/files/2013/08/image2-1qaf3mb.png>.
- [77] H. Flietner, "Passivity and electronic properties of the silicon/silicondioxide interface", *MSF*, 185-188, 73–82 (1995).
- [78] E. H. Poindexter, P. J. Caplan, B. E. Deal and R. R. Razouk, "Interface states and electron spin resonance centers in thermally oxidized (111) and (100) silicon wafers", *J. Appl. Phys.*, 52(2), 879–884 (1981).
- [79] E. H. Poindexter and P. J. Caplan, "Characterization of Si/SiO₂ interface defects by electron spin resonance", *Progress in Surface Science*, 14(3), 201–294 (1983).
- [80] C. R. Helms and E. H. Poindexter, "The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections", *Rep. Prog. Phys.*, 57(8), 791–852 (1994).
- [81] N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, M. D. Moyer, T. Chang, E. H. Poindexter and P. J. Caplan, "Characteristic electronic defects at the Si-SiO₂ interface", *Appl. Phys. Lett.*, 43(6), 563–565 (1983).
- [82] W. Füssel, M. Schmidt, H. Angermann, G. Mende and H. Flietner, "Defects at the Si/SiO₂ interface: Their nature and behaviour in technological processes and stress", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators*,

- Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 377(2-3), 177–183 (1996).
- [83] B.-H. Kim, G. Kim, K. Park, M. Shin, Y.-C. Chung and K.-R. Lee, “Effects of suboxide layers on the electronic properties of Si(100)/SiO₂ interfaces: Atomistic multi-scale approach”, *J. Appl. Phys.*, 113(7), 73705 (2013).
- [84] F. J. Grunthaler and P. J. Grunthaler, “Chemical and electronic structure of the SiO₂/Si interface”, *Materials Science Reports*, 1(2), 65–160 (1986).
- [85] Y. J. Chabal, “Fundamental aspects of silicon oxidation” (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2001).
- [86] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff and G. Hollinger, “Microscopic structure of the SiO₂/Si interface”, *Phys. Rev. B*, 38(9), 219–225 (1988).
- [87] F. R. McFeely, K. Z. Zhang, M. M. Banaszak Holl, S. Lee and J. E. Bender, “An inquiry concerning the principles of Si 2p core-level photoemission shift assignments at the Si/SiO₂ interface”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(4), 2824–2831 (1996).
- [88] P. Balk, “The Si-SiO₂ system” (Elsevier Science Publishers B.V., New York, 1988).
- [89] A. Munkholm, S. Brennan, F. Comin and L. Ortega, “Observation of a distributed epitaxial oxide in thermally grown SiO₂ on Si(001)”, *Phys. Rev. Lett.*, 75(23), 4254–4257 (1995).
- [90] I. Takahashi, T. Shimura and J. Harada, “X-ray diffraction evidence for epitaxial microcrystallinity in thermally oxidized SiO₂ thin films on the Si(001) surface”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 5(36), 6525–6536 (1993).
- [91] F. M. Ross, J. M. Gibson and R. D. Twisten, “Dynamic observations of interface motion during the oxidation of silicon”, *Surface Science*, 310(1-3), 243–266 (1994).
- [92] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta et al., “Infrared spectroscopic analysis of the

- Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon”, *J. Appl. Phys.*, 87(3), 1322–1330 (2000).
- [93] B. E. Deal and A. S. Grove, “General relationship for the thermal oxidation of silicon”, *J. Appl. Phys.*, 36(12), 3770–3778 (1965).
- [94] K. Y. Peng, L.-C. Wang and J. C. Slattery, “A new theory for silicon oxidation”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14(5), 3316–3320 (1996).
- [95] N. F. Mott, “On the oxidation of silicon”, *Philosophical Magazine Part B*, 55(2), 117–129 (1987).
- [96] N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet and A. M. Stoneham, “Oxidation of silicon”, *Philosophical Magazine Part B*, 60(2), 189–212 (1989).
- [97] J. P. Hirth and W. A. Tiller, “Ledge growth, strain accommodation, and stacking fault formation during silicon oxidation”, *J. Appl. Phys.*, 56(4), 947 (1984).
- [98] J. P. Hirth, “Interface dislocations and ledges in oxidation and diffusional phase transformations”, *MTA*, 22(6), 1331–1339 (1991).
- [99] E. P. EerNisse, “Stress in thermal SiO₂ during growth”, *Appl. Phys. Lett.*, 35(1), 8 (1979).
- [100] E. A. Lewis, “The effect of surface orientation on silicon oxidation kinetics”, *J. Electrochem. Soc.*, 134(9), 2332 (1987).
- [101] E. Kobeda, “A measurement of intrinsic SiO₂ film stress resulting from low temperature thermal oxidation of Si”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4(3), 720 (1986).
- [102] E. Kobeda, “Intrinsic SiO₂ film stress measurements on thermally oxidized Si”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5(1), 15 (1987).
- [103] E. Kobeda, “SiO₂ film stress distribution during thermal oxidation of Si”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6(2), 574 (1988).
- [104] J. T. Fitch, C. H. Bjorkman, G. Lucovsky, F. H. Pollak and X. Yin, “Local atomic structure at thermally grown Si/SiO₂ interfaces”, *Applied Surface Science*, 39(1-4), 103–115 (1989).
- [105] T. J. Delph, “Intrinsic strain in SiO₂ thin films”, *J. Appl. Phys.*, 83(2), 786–792 (1998).

- [106] R. H. Doremus, "Oxidation of silicon: Strain and linear kinetics", *Thin Solid Films*, 122(3), 191–196 (1984).
- [107] A. Fargeix and G. Ghibaudo, "Role of stress on the parabolic kinetic constant for dry silicon oxidation", *J. Appl. Phys.*, 56(2), 589 (1984).
- [108] J.-Y. Yen and J.-G. Hwu, "Enhancement of silicon oxidation rate due to tensile mechanical stress", *Appl. Phys. Lett.*, 76(14), 1834 (2000).
- [109] A. M. Stoneham, Grovenor, C. R. M. and A. Cerezo, "Oxidation and the structure of the silicon/oxide interface", *Philosophical Magazine Part B*, 55(2), 201–210 (1987).
- [110] W. A. Tiller, "On the kinetics of the thermal oxidation of silicon", *J. Electrochem. Soc.*, 128(3), 689 (1981).
- [111] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove and E. H. Snow, "Characteristics of the surface-state charge (Q_{ss}) of thermally oxidized silicon", *Journal of The Electrochemical Society*, 114(3), 266–274 (1967).
- [112] Baumvol, I. J. R., C. Krug, F. C. Stedile, F. Gorris and W. H. Schulte, "Isotopic substitution of Si during thermal growth of ultrathin silicon-oxide films on Si(111) in O_2 ", *Phys. Rev. B*, 60(3), 1492–1495 (1999).
- [113] H. Ogawa, N. Terada, K. Sugiyama, K. Moriki, N. Miyata, T. Aoyama et al., "Silicon-hydrogen bonds in silicon oxide near the SiO_2/Si interface", *Applied Surface Science*, 56-58, 836–840 (1992).
- [114] K. Sugiyama, T. Igarashi, K. Moriki, Y. Nagasawa, T. Aoyama, R. Sugino et al., "Silicon-hydrogen bonds in silicon native oxides formed during wet chemical treatments", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(Part 2, No. 12), L2401 (1990).
- [115] F. de Smedt, C. Vinckier, I. Cornelissen, S. de Gendt and M. Heyns, "A detailed study on the growth of thin oxide layers on silicon using ozonated solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 147(3), 1124–1129 (2000).

- [116] A. Tosaka, H. Nonaka, S. Ichimura and T. Nishiguchi, "Reaction analysis of initial oxidation of silicon by UV-light-excited ozone and the application to rapid and uniform SiO₂ film growth", *J. Appl. Phys.*, 101(3), 34909 (2007).
- [117] A. Tosaka, T. Nishiguchi, H. Nonaka and S. Ichimura, "Low-temperature oxidation of silicon using UV-light-excited ozone", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(No. 36), L1144 (2005).
- [118] F. J. Adrian, J. Bohandy, B. F. Kim, A. N. Jette and P. Thompson, "A study of the mechanism of metal deposition by the laser-induced forward transfer process", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5(5), 1490–1494 (1987).
- [119] N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, Y. Sugita, K. Takasaki and S. Komiya, "High-density layer at the SiO₂/Si interface observed by difference x-ray reflectivity", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 1B), 67–70 (1996).
- [120] A. Fukano and H. Oyanagi, "Highly insulating ultrathin SiO₂ film grown by photooxidation", *J. Appl. Phys.*, 94(5), 3345 (2003).
- [121] C. K. Fink, K. Nakamura, S. Ichimura and S. J. Jenkins, "Silicon oxidation by ozone", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(18), 183001 (2009).
- [122] H. Kobayashi, K. Imamura, W.-B. Kim, S.-S. Im and Asuha, "Nitric acid oxidation of Si (NAOS) method for low temperature fabrication of SiO₂/Si and SiO₂/SiC structures", *Appl Surf Sci*, 256(19), 5744–5756 (2010).
- [123] H. Kobayashi, T. Sakurai, Y. Yamashita, T. Kubota, O. Maida and M. Takahashi, "Method of observation of low density interface states by means of X-ray photoelectron spectroscopy under bias and passivation by cyanide ions", *Applied Surface Science*, 252(21), 7700–7712 (2006).
- [124] Y. Yamashita, A. Asano, Y. Nishioka and H. Kobayashi, "Dependence of interface states in the Si band gap on oxide

- atomic density and interfacial roughness”, *Phys. Rev. B*, 59(24), 15872–15881 (1999).
- [125] N. Awaji, Y. Sugita, S. Ohkubo, T. Nakanishi, K. Takasaki and S. Komiya, “High-accuracy X-ray reflectivity study of native oxide formed in chemical treatment”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34(Part 2, No. 8A), L1013 (1995).
- [126] Y. Sugita, S. Watanabe and N. Awaji, “X-Ray Reflectometry and Infrared Analysis of Native Oxides on Si (100) Formed by Chemical Treatment”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 1, No. 10), 5437–5443 (1996).
- [127] H. Angermann, “Conditioning of Si-interfaces by wet-chemical oxidation: Electronic interface properties study by surface photovoltage measurements”, *Applied Surface Science*, 312, 3–16 (2014).
- [128] E. H. Nicollian and J. R. Brews, “MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology” (Wiley-Interscience, 2002).
- [129] A. Moldovan, F. Feldmann, G. Krugel, M. Zimmer, J. Rentsch, M. Hermle et al., “Simple cleaning and conditioning of silicon surfaces with UV/Ozone sources”, *Energy Procedia*, 55, 834–844 (2014).
- [130] A. Moldovan, F. Feldmann, M. Zimmer, J. Rentsch, J. Benick and M. Hermle, “Tunnel oxide passivated carrier-selective contacts based on ultra thin SiO₂ layers”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*(142), 123–127 (2015).
- [131] J. B. Heng, J. Fu, B. Kong, Y. Chae, W. Wang, Z. Xie et al., “>23% High-efficiency tunnel oxide junction bifacial solar cell with electroplated Cu gridlines”, *IEEE J. Photovoltaics*, 5(1), 82–86 (2015).
- [132] D. L. Young, W. Nemeth, S. Grover, A. Norman, H.-C. Yuan, B. G. Lee et al., “Carrier Selective, Passivated Contacts for High

- Efficiency Silicon Solar Cells based on Transparent Conducting Oxides”, *Energy Procedia*, 55, 733–740 (2014).
- [133] J. Bullock, A. Cuevas, C. Samundsett, D. Yan, J. McKeon and Y. Wan, “Simple silicon solar cells featuring an a-Si: H enhanced rear MIS contact”, *Sol Energ Mat Sol C*, 138, 22–25 (2015).
- [134] S. Mack, “Thermische Oxidation für die Silicium-Photovoltaik” (2012).
- [135] S. Patzig-Klein, “Untersuchungen zum Reaktionsverhalten kristalliner Siliciumoberflächen in HF-basierten Ätzlösungen” (Freiberg, 2009).
- [136] J. Staehelin, “Ozonzerfall in Wasser: Kinetik der Initiierung durch OH^- -Ionen und H_2O_2 sowie der Folgereaktionen der OH^* - und $\bullet\text{O}_2^-$ -Radikale” (Zürich, 1983).
- [137] J. Hoigné, H. Bader, W. R. Haag and J. Staehelin, “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III.: Inorganic compounds and radicals”, *Water Research*, 19(8), 993–1004 (1985).
- [138] J. Hoigné and H. Bader, “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds”, *Water Research*, 17(2), 173–183 (1983).
- [139] J. Hoigné and H. Bader, “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds”, *Water Research*, 17(2), 185–194 (1983).
- [140] “10th EUPVSEC Lisbon: 1991” (1991).
- [141] N. Kameda, T. Nishiguchi, Y. Morikawa, M. Kekura, H. Nonaka and S. Ichimura, “High quality gate dielectric film on poly-silicon grown at room temperature using UV light excited ozone”, *J. Electrochem. Soc.*, 154(9), H769 (2007).
- [142] A. Kazor and I. W. Boyd, “Low temperature photo-assisted oxidation of silicon”, *Applied Surface Science*, 54(4), 460–464 (1992).

- [143] A. Kurokawa, K. Nakamura, S. Ichimura and D. W. Moon, "Reduction of the interfacial Si displacement of ultrathin SiO₂ on Si(100) formed by atmospheric-pressure ozone", *Appl. Phys. Lett.*, 76(4), 493 (2000).
- [144] A. Abbadie, J. M. Hartmann, P. Besson, D. Rouchon, E. Martinez, P. Holliger et al., "Wet cleaning and surface characterization of Si_{1-x}Ge_x virtual substrates after a CMP step", *Appl Surf Sci*, 254(21), 6793–6798 (2008).
- [145] H. S. Chang, S. Choi, D. W. Moon and H. Hwang, "Improved reliability characteristics of ultrathin SiO₂ grown by low temperature ozone oxidation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(Part 1, No. 10), 5971–5973 (2002).
- [146] T. Nishiguchi, H. Nonaka, S. Ichimura, Y. Morikawa, M. Kekura and M. Miyamoto, "High-quality SiO₂ film formation by highly concentrated ozone gas at below 600° C", *Applied Physics Letters*, 81(12), 2190-2192. (2002).
- [147] K. Nakamura and S. Ichimura, "Vibrational spectroscopic study of the interface of SiO₂ /Si(100) fabricated by highly concentrated ozone: Direct evidence for less strained Si-O-Si bond angle", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(10), 7602–7604 (2005).
- [148] K. Nakamura, S. Ichimura, A. Kurokawa and K. Koike, "Effect of highly concentrated ozone on the etching properties of preoxide films on Si(100)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(Part 2, No. 7A), L754 (2002).
- [149] Z. Cui, J. M. Madsen and C. G. Takoudis, "Rapid thermal oxidation of silicon in ozone", *J. Appl. Phys.*, 87(11), 8181 (2000).
- [150] K. A. Reinhardt and W. Kern, "Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology (Materials Science and Process Technology)" (Elsevier, 1997).
- [151] W. Kern and D. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology", *Rca Rev*, 31, 187–205 (1970).

- [152] W. Kern, "The evolution of silicon wafer cleaning technology", *Journal of The Electrochemical Society*, 137(6), 1887–1892 (1990).
- [153] W. Kern and D. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology", *Rca Rev*, 31, 187–205 (1970).
- [154] D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry (Colloid & Surface Engineering)" (Butterworth-Heinemann, 1992).
- [155] K. A. Reinhardt and R. F. Reidy, "Handbook of cleaning for semiconductor manufacturing" (John Wiley & Sons, 2011).
- [156] van den Meerakker, J. E. A. M., "A Mechanistic Study of Silicon Etching in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Cleaning Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 137(4), 1239 (1990).
- [157] D. M. Knotter and Y. Dumesnil, "Particle deposition studies in acidic solutions", *SSP*, 76-77, 255–258 (2001).
- [158] O. J. Anttila and M. V. Tilli, "Metal contamination removal on silicon wafers using dilute acidic solutions", *Journal of The Electrochemical Society*, 139(6), 1751–1756 (1992).
- [159] S. M. Smith, M. Varadarajan and K. Christenson, "4th International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing" (Pennington, NJ, 1996).
- [160] S. Schwartzman, A. Mayer and W. and Kern.
- [161] T. Ohmi, "Total room temperature wet cleaning for Si substrate surface", *J. Electrochem. Soc.*, 143(9), 2957 (1996).
- [162] M. Meuris, S. Arnauts, I. Cornelissen, K. Kenis, M. Lux, S. Degendt et al., "Implementation of the IMEC-Clean in advanced CMOS manufacturing", 11-13 Oct. 1999, pp. 157–160.
- [163] M. Meuris, P. W. Mertens, A. Opdebeeck, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke et al., "The IMEC clean: A new concept for particle and metal removal on Si surfaces", *Solid State Technology*, 109–113 (1995).

- [164] F. Tardif, T. Lardin, A. Maciejny, A. Danel, P. Boelen, C. Cowache et al., "New Aspects of the Diluted Dynamic Clean Process", *Solid State Phenomena*, 65-66, 19–22 (1999).
- [165] T. Ohmi, "Native oxide growth and organic impurity removal on Si surface with ozone-injected ultrapure water", *J. Electrochem. Soc.*, 140(3), 804 (1993).
- [166] Ruzylo, J. Novak, R. E., Ed., "Cleaning technology in semiconductor device manufacturing: 5th International Symposium" (Electrochemical Society, 1998).
- [167] (1999).
- [168] J. R. Vig, J. W. Lebus and R. L. Filler, Eds., "29th Annual Symposium on Frequency Control: Further results on UV cleaning and Ni electrobonding" .
- [169] J. Vig and J. LeBus, "UV/Ozone cleaning of surfaces", *IEEE Trans. Parts, Hybrids, Packag.*, 12(4), 365–370 (1976).
- [170] J. R. Vig, "UV/Ozone cleaning of surfaces: A review", In: K. L. Mittal, Ed., *Surface contamination* (Springer US, Boston, MA, 1979), pp. 235–254.
- [171] J. G. Calvert and J. N. Pitts, "Photochemistry" (Wiley, New York, 1966).
- [172] T. Ito, R. Sugino, Y. Sato, M. Okuno, A. Osawa, T. Aoyama et al., "Photo-excited cleaning of silicon with chlorine and fluorine", *MRS Proc.*, 259 (1992).
- [173] J. Ruzylo, D. C. Frystak and R. A. Bowling, "Dry cleaning procedure for silicon IC fabrication", *IEEE Explore*, 9-12 Dec. 1990, pp. 409–412.
- [174] Buchholz, F., Galbiati, G., Edler, A., Wefringhaus, E., Ferstl, B., & Ross, M., Ed., "Comparison of wafer cleaning procedures for high efficiency n-type solar cells" (2013).
- [175] A. Moldovan, K. Birmann, J. Rentsch, M. Zimmer, T. Gitte and J. Fittkau, "Combined Ozone/HF/HCl based cleaning and adjusted

- emitter etch-back for silicon solar cells”, *Solid State Phenomena*, 195, 305–309 (2012).
- [176] B. J. O’Sullivan, M. Haslinger, S. Singh, T. Bearda, M. Debucquoy and J. Szlufcik, “Ozone base cleaning: Impact on high efficiency interdigitated back contact solar cells”, *SSP*, 219, 312–316 (2014).
- [177] E. J. Bergman, S. Lagrange, M. Claes, S. de Gendt and E. Röhr, “Pre-diffusion cleaning using ozone and HF”, *SSP*, 76-77, 85–88 (2001).
- [178] L. Breitenstein, A. Richter, M. Hermle and W. Warta, “Impact of wet-chemical cleaning on the passivation quality of Al₂O₃ layers”, 2011, pp. 1400–1404.
- [179] A. Oltersdorf, “Spurenanalytische Untersuchung der nasschemischen Prozesse in der Siliziumphotovoltaik” (Freiburg im Breisgau, 2013).
- [180] Lachowicz, A., Ramspeck, K., Roth, P., Manole, M., Blanke, H., Hefner, W., ... & Metz, A., Ed., “NO_x-Free Solution For Emitter Etch-Back.” (2012).
- [181] A.-K. Volk, U. Jaeger, J. Rentsch and R. Preu, “A novel approach for mask-free selective emitter technology combining laser doping and wet chemical etch back”, München, WIP Renewable Energies, München, 2011, pp. 884–889.
- [182] I. Kashkoush, G. Chen, D. Nemeth and J. Rieker, Eds., “Wafer Surface Preparation for High-Efficiency Solar Cells” (2014).
- [183] S. Baker-Finch and K. R. McIntosh, “The contribution of planes, vertices, and edges to recombination at pyramidally textured surfaces”, *IEEE J. Photovoltaics*, 1(1), 59–65 (2011).
- [184] R. A. Sinton and A. Cuevas, “Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data”, *Appl. Phys. Lett.*, 69(17), 2510–2512 (1996).

- [185] S. Rein, "Lifetime spectroscopy: A method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications" (Springer, Berlin, New York, 2005).
- [186] D. E. Kane and R. M. Swanson, "Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method (silicon solar cells)", 1985, pp. 578–583.
- [187] A. Kimmerle, "Diffused Surfaces for High Efficiency Silicon Solar Cells: Process Development, Characterization and Modeling" (Shaker Verlag, Aachen, 2015).
- [188] A. Cuevas, "The recombination parameter J_0 ", Energy Procedia, 55, 53–62 (2014).
- [189] Miller, G., Robinso, D. and Wiley, J., "Contactless measurement of semiconductor conductivity by radio frequency-free-carrier power absorption", Review of Scientific Instruments, 1796(vol. 47), pp. 799-805.
- [190] M. Spitz, U. Belledin and S. Rein, "Fast inductive inline measurement of the emitter sheet resistance in industrial solar cell fabrication", 2007, pp. 47–50.
- [191] D. K. Schroder, "Semiconductor material and device characterization" (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2006).
- [192] H. Angermann. https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/forschung/energie/si_photovoltaik/the_mes/spv_1_de.gif.
- [193] H. Angermann and J. Rappich, "Surface states and recombination loss on wet-chemically passivated Si studied by surface photovoltage (SPV) and photoluminescence (PL)", Solid State Phenomena, 134, 41–44 (2008).
- [194] H. Angermann, "Characterization of wet-chemically treated silicon interfaces by surface photovoltage measurements", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 374(4), 676–680 (2002).

- [195] H. Angermann, K. Wolke, C. Gottschalk, A. Moldovan, M. Roczen, J. Fittkau et al., "Electronic interface properties of silicon substrates after ozone based wet-chemical oxidation studied by SPV measurements", *Appl Surf Sci*, 258(21), 8387–8396 (2012).
- [196] L. Kronik, "Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications: Theory, experiment, and applications", *Surface Science Reports*, 37(1-5), 1–206 (1999).
- [197] L. Kronik and Y. Shapira, "New approach to quantitative surface photovoltage spectroscopy analysis", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(6), 3081–3084 (1993).
- [198] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam and W. Paulson, "Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation", *J. Appl. Phys.*, 83(6), 3323–3336 (1998).
- [199] H. G. Tompkins and E. A. Irene, "Handbook of ellipsometry" (William Andrew Publishing, 2005).
- [200] S. Myhra and J. C. Rivière, "Characterization of Nanostructures" (Taylor & Francis, 2012).
- [201] M. P. Seah, I. S. Gilmore and S. J. Spencer, "Quantitative XPS", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120(1-3), 93–111 (2001).
- [202] M. P. Seah and S. J. Spencer, "Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness", *Surface and Interface Analysis*, 33(8), 640–652 (2002).
- [203] M. P. Seah and S. J. Spencer, "Ultrathin SiO₂ on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity", *Surface and Interface Analysis*, 35(6), 515–524 (2003).
- [204] M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Krumrey et al., "Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO₂ on Si Part V:

- Results of a CCQM pilot study”, *Surface and Interface Analysis*, 36(9), 1269–1303 (2004).
- [205] J. Matthew, “Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and J. T. Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp”, *Surf. Interface Anal.*, 36(13), 1647 (2004).
- [206] D. A. Shirley, “High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold”, *Phys. Rev. B*, 5(12), 4709–4714 (1972).
- [207] C. Janiak, “Vorlesung 16: Analytische Chemie I Atomabsorptionsspektroskopie”. https://portal.uni-freiburg.de/janiak/Lehre/ac-pdf/vl16_08.
- [208] G. Schwedt, “Analytische Chemie Grundlagen, Methoden und Praxis” (Wiley-VCH, Weinheim, Weinheim, 2008).
- [209] Welz, B., Sperling, M., “Atomabsorptionsspektroskopie” (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1997).
- [210] K. Mayer, “Chemische Ansätze zur Neuordnung des Solarzellenprozesses ausgehend vom Wafering bis hin zur Emitterdiffusion” (Frankfurt).
- [211] S. Mack, U. Jäger, G. Kästner, E. A. Wotke, U. Belledin, A. Wolf et al., “Towards 19% efficient industrial PERC devices using simultaneous front emitter and rear surface passivation by thermal oxidation”, 2010, pp. 34–38.
- [212] U. Jäger, “Selektive Laserdiffusion für hocheffiziente Solarzellen aus kristallinem Silicium” (Freiburg im Breisgau).
- [213] C. Reichel, F. Granek, J. Benick, O. Schultz-Wittmann and S. W. Glunz, “Comparison of emitter saturation current densities determined by injection dependent lifetime spectroscopy in high and low injection regimes”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2010.

- [214] A. L. Blum, J. S. Swirhun, R. A. Sinton and A. Kimmerle, “An updated analysis to the WCT-120 QSSPC measurement system using advanced device physics”, 2013, pp. 1521–1523.
- [215] A. Kimmerle, J. Greulich and A. Wolf, “Carrier-diffusion corrected JO-analysis of charge carrier lifetime measurements for increased consistency”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 142, 116–122 (2015).
- [216] A. A. Istratov and E. R. Weber, “The role of transition metals in solar cell efficiency”, 2001, pp. 11–17.
- [217] A. A. Istratov, H. Hieslmair and E. R. Weber, “Iron and its complexes in silicon”, *Appl. Phys. A*, 69(1), 13–44 (1999).
- [218] A. A. Istratov, H. Hieslmair and E. R. Weber, “Iron contamination in silicon technology”, *Applied Physics A*, 70(5), 489–534 (2000).
- [219] A. A. Istratov, H. Hieslmair, C. Flink, T. Heiser and E. R. Weber, “Interstitial copper-related center in n-type silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, 71(16), 2349–2351 (1997).
- [220] A. A. Istratov, H. Hieslmair, T. Heiser, C. Flink and E. R. Weber, “The dissociation energy and the charge state of a copper-pair center in silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, 72(4), 474–476 (1998).
- [221] A. Kimmerle, A. Wolf, U. Belledin and D. Biro, “Modelling carrier recombination in highly phosphorus-doped industrial emitters”, *Energy Procedia*, 8, 275–281 (2011).
- [222] U. Jäger, M. Okanovic, M. Hörteis, A. Grohe and R. Preu, “Selective emitter by laser doping from phosphosilicate glass”, 2009, pp. 1740–1743.
- [223] I. Röver, G. Roewer, K. Bohmhammel and K. Wambach, “Reactivity of crystalline silicon in the system HF-HNO₃-H₂O (a novel study)”, 2004, pp. 895–898.
- [224] S. Richter, K. Kaufmann, V. Naumann, M. Werner, A. Graff, S. Großer et al., “High-resolution structural investigation of passivated interfaces of silicon solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*(142), 128–133 (2015).

- [225] A. Moldovan, F. Feldmann, K. Kaufmann, S. Richter, M. Werner, C. Hagendorf et al., Eds., "Tunnel Oxide Passivated Carrier-Selective Contacts based on ultra-thin SiO₂ Layers grown by Photo-Oxidation or Wet-Chemical Oxidation in ozonized Water" (IEEE Explore, 2015).
- [226] F. Feldmann, R. Müller, C. Reichel and M. Hermle, "Ion implantation into amorphous Si layers to form carrier-selective contacts for Si solar cells", *Physica Status Solidi RRL – Rapid Research Letters*, 08(09), 767–770 (2014).
- [227] Heraeus Noblelight GmbH, "Daten zu Strahlungsintensität (Excimer- und Hg-Dampf-Strahler) aufgetragen gegen Abstand zur Probenoberfläche" (2014).
- [228] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe and T. Ogino, "Distinctly different thermal decomposition pathways of ultrathin oxide layer on Ge and Si surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, 76(16), 2244 (2000).
- [229] M. Bivour, S. Schröer, M. Hermle and S. W. Glunz, "Silicon heterojunction rear emitter solar cells: Less restrictions on the optoelectrical properties of front side TCOs", *Sol Energ Mat Sol C*, 122, 120–129 (2014).
- [230] J. Y. Gan and R. M. Swanson, Eds., "Polysilicon emitters for silicon concentrator solar cells" (IEEE Explore, 1990).

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während der Arbeit unterstützt und zu deren Gelingen beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof Dr. Jürgen Rühle und Herrn Prof. Dr. Eicke Weber für die Übernahme der Erst- und Zweitbetreuung und Begutachtung bedanken.

Vielen Dank an meinen Bereichsleiter Dr. Ralf Preu für die Unterstützung dieser Arbeit.

Herzlichen Dank an meinen Abteilungsleiter Dr. Jochen Rentsch und meinen Gruppenleiter Dr. Martin Zimmer für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen, die gute Zusammenarbeit und für ihr stets offenes Ohr für Fragen und Diskussionen. Zudem vielen Dank für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Vielen Dank für die tolle Zusammenarbeit an meine Kollegen der Gruppe Nasschemie: Heike Brinckheger, Katrin Krieg, Maxi Richter, Anne-Kristin Volk, Rainer Neubauer und Tobias Dannenberg. An Katrin auch vielen Dank für das Korrekturlesen.

Danke an Frank Feldmann, Dr. Martin Hermle, Dr. Christian Reichel und Prof. Dr. Stefan Glunz für die vorzügliche Zusammenarbeit im Rahmen der Arbeiten zur Thematik TOPCon. Großen Dank insbesondere an Frank für das Korrekturlesen und die interessanten Diskussionen bei denen ich viel gelernt habe. Danke auch an alle anderen Kollegen aus der SEC für Hilfe bei Fragestellungen und die gute Zusammenarbeit wie Ralph Müller, Martin Bivour, das Reinraum-Team und alle die ich zu diesem Zeitpunkt vergessen habe.

Danke an Dr. Sebastian Mack und Dr. Ulrich Jäger für die super Zusammenarbeit zur Thematik Reinigung und Emitterrückätzen für TOPAS-PERC Solarzellen.

Danke an Kai Kaufmann, Susanne Richter und Dr. Martina Werner vom Fraunhofer CSP und an Dr. Heike Angermann und Martin Liebhaber vom HZB für die gute Zusammenarbeit, die durchgeführten Messungen und interessante Diskussion.

Herzlichen Dank an die Projektpartner von Heraeus Noblelights, MKS und Singulus Stangl für die gute Zusammenarbeit und die schnelle Hilfe bei Fragestellungen.

Danke an meine fleißigen Bachelor- und Masterstudenten Katharina Müller, Jonas Reinmuth und Tobias Schonhardt

Vielen Dank an alle Prozessverantwortlichen und Hiwis, insbesondere herzlichen Dank an José Wallner, der mich schon jahrelang bei Arbeiten und Messungen im Labor unterstützt.

Herzlichen Dank an alle weiteren Kollegen für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Atmosphäre nicht nur während der Arbeit.

Vielen Dank auch an alle Freunde die mich während den letzten Jahren begleitet und unterstützt haben.

Ganz herzlichen Dank an meine Mutter für Ihre Unterstützung und Motivation.

Abschließend von ganzem Herzen danke an meinen Freund Jan für seine liebevolle Unterstützung, Motivation, Geduld und die schöne gemeinsame Zeit.

Mit einem stetig zunehmenden Anteil hocheffizienter Solarzellkonzepte mit oberflächensensitiven Passivierschichten, ändern sich gleichzeitig die Anforderungen an die Reinheit und Beschaffenheit der Ober- und Grenzfläche zwischen dem Si-Basissubstrat und der Passivierschicht. In dieser Arbeit wurden für die Herstellung hocheffizienter Solarzellen ozonbasierte Reinigungs- und Konditionierungsmethoden entwickelt. Diese sind geeignet im industriellen Maßstab Silizium-Wafer von Kontaminationen zu reinigen und die Eigenschaften der Ober- und Grenzfläche, anwendungsspezifisch auf die verwendete Passivierschicht angepasst, vorzubereiten. Der Fokus lag auf der Herstellung und Charakterisierung von ultra-dünnen SiO_x-Schichten für das TOPCon Zellkonzept



ISBN 978-3-8396-1038-1

