

Eine vielversprechende Batterietechnologie ist die der Dünnschicht-Feststoffbatterie, bei der einzelne Batterieschichten mittels Abscheideverfahren übereinander angeordnet werden. Derzeit sind Dünnschichtbatterien sehr kostenintensiv in ihrer Herstellung, da die Produktion mit den Fertigungsmethoden der Halbleiterindustrie betrieben wird. Bei der Aufbringung der Batterieschichten durch maskenbasiertes Sputtern oder Aufdampfen müssen große Bereiche zwischen den einzelnen Zellen freigehalten werden, welche nicht für die Batterieproduktion zu Verfügung stehen. Um die Produktion von Feststoffbatterien im Hinblick auf die Material- und damit Rohstoffeffizienz zu verbessern und zugleich einen wichtigen Schritt in Richtung der kontinuierlichen Produktion dieses Batterietypen zu machen, bietet sich die Rolle zu Rolle Produktion an. In Durchlauf-Sputteranlagen und Verdampfern kann ein Substratband kontinuierlich mit einem Schichtaufbau für Dünnschichtbatterien versehen werden, wonach Batteriezellen mit minimalem Verschnitt aus dem beschichteten Band herausgetrennt werden können.

In dieser Arbeit wird ein Abtragsprozess mittels Ultrakurzpuls-Laser zur selektiven Ablation von Mehrschichtsystemen für die Produktion von Dünnschichtbatterien in inerter Atmosphäre entwickelt. Dabei wird insbesondere auf die mit dem Laserabtrag verbundene Problematik der Partikelentstehung und deren Entfernung eingegangen. Durch die Analyse der Partikelverbreitung sowie der Konzeption und Konstruktion eines Systems für die partikelfreie Bearbeitung von beschichteten Folien substraten können Rückschlüsse auf erreichbare Oberflächenreinheiten bei der Laserablation in einem durchströmten Spalt geschlossen werden.

Bei der Laserablation innerhalb des Batterieschichtstapels ist feststellbar, dass erst die Verwendung von ultrakurzen Pulsen im Bereich von Femtosekunden den selektiven Abtrag des Mehrschichtsystems ermöglicht. Größere Pulsdauern führen zu ungewolltem Absprengen der Schichten. Die maximale Höhe der ausgeworfenen Partikel wird binnen der ersten 100 µs nach dem Auftreffen des Laserpulses erreicht. Eine weitere laterale Ausdehnung der Partikelwolke findet im Anschluss statt, wobei die Partikel aufgrund ihrer geringen Größe und Masse auch für Beobachtungszeiten im Bereich von bis zu 100 ms keine nennenswerte Abwärtsbewegung in Richtung der Schichtoberfläche vollziehen. Unmittelbar oberhalb des Substrats eignen sich sowohl laminare als auch turbulente Strömungen zur Partikelentfernung bei der Laserablation im durchströmten Spalt. In beiden Fällen lässt sich die Partikelbelastung der Oberfläche um bis zu 90 % verringern. Die sich somit ergebende Oberflächenreinheit ist im SCP-Klassifizierungsbereich oberhalb von SCP 5 bis 6 anzusiedeln.



Partikelfreier Abtrag von Schichtsystemen für  
Feststoffbatterien mittels Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung

Christian Hördemann



# Partikelfreier Abtrag von Schichtsystemen für Feststoffbatterien mittels Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung

## Particle-free Ablation of Layer Systems for Solid-State Batteries by means of Ultrashort Pulsed Laser Processing

Von der Fakultät für Maschinenwesen  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Christian Hördemann

### **Berichter:**

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Reinhart Poprawe  
apl. Prof. Dr.-Ing. Cemal Esen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 2018

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.



# ERGEBNISSE AUS DER LASERTECHNIK

**Christian Hördemann**

Partikelfreier Abtrag von Schichtsystemen für  
Feststoffbatterien mittels  
Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung



**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <https://portal.dnb.de> abrufbar.

Christian Hördemann:

Partikelfreier Abtrag von Schichtsystemen für Feststoffbatterien  
mittels Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf holz- und säurefreiem Papier, 100% chlorfrei gebleicht.

Apprimus Verlag, Aachen, 2018  
Wissenschaftsverlag des Instituts für Industriekommunikation und Fachmedien  
an der RWTH Aachen  
Steinbachstr. 25, 52074 Aachen  
Internet: [www.apprimus-verlag.de](http://www.apprimus-verlag.de), E-Mail: [info@apprimus-verlag.de](mailto:info@apprimus-verlag.de)

Printed in Germany

ISBN 978-3-86359-648-4

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2018)

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Lasertechnik in Aachen. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während meiner Promotion und bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zunächst geht ein besonderer Dank an Prof. Reinhart Poprawe für die Betreuung dieser Arbeit und die Übernahme des Hauptreferats sowie an Prof. Cemal Esen für die Übernahme des Koreferats. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Arnold Gillner für die inhaltliche Betreuung meiner Dissertation und die regelmäßigen fachlichen Diskussionen, die zu dieser Arbeit geführt haben.

Mein Dank gilt auch meinen Kollegen für die stets sehr gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Patrick Gretzki für die vielen wertvollen Anregungen bei der Erstellung dieser Arbeit sowie Christian Fornaroli und Frank Zibner für die Unterstützung und Korrektur.

Viele der experimentellen Ergebnisse waren nur möglich durch das große Engagement der studentischen Mitarbeiter Benjamin Kelm, Jan Feige, Hemanth Anand, Kaspar Schmerling und Robin Philippe denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Teile dieser Arbeit sind innerhalb des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts „ProSoLitBat“ entstanden, weshalb mein Dank auch den Herren Malte Schulz-Ruhtenberg und Frank Säuberlich gilt. Zudem möchte ich mich bei Johannes Keppner und der AG Janek an der Justus-Liebig-Universität Gießen für die Unterstützung bei der experimentellen Auswertung bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie, die mich stets gefördert haben sowie insbesondere meiner Freundin Katharina, die maßgeblich zum erfolgreichen Abschluss meiner Promotion beigetragen hat.



## Zusammenfassung

Eine vielversprechende Batterietechnologie ist die der Dünnschicht-Feststoffbatterie, bei der einzelne Batterieschichten mittels Abscheideverfahren übereinander angeordnet werden. Derzeit sind Dünnschichtbatterien sehr kostenintensiv in ihrer Herstellung, da die Produktion mit den Fertigungsmethoden der Halbleiterindustrie betrieben wird. Bei der Aufbringung der Batterieschichten durch maskenbasiertes Sputtern oder Aufdampfen müssen große Bereiche zwischen den einzelnen Zellen freigehalten werden, welche nicht für die Batterieproduktion zu Verfügung stehen. Um die Produktion von Feststoffbatterien im Hinblick auf die Material- und damit Rohstoffeffizienz zu verbessern und zugleich einen wichtigen Schritt in Richtung der kontinuierlichen Produktion dieses Batterietypen zu machen, bietet sich die Rolle zu Rolle Produktion an. In Durchlauf-Sputteranlagen und Verdampfern kann ein Substratband kontinuierlich mit einem Schichtaufbau für Dünnschichtbatterien versehen werden, wonach Batteriezellen mit minimalem Verschnitt aus dem beschichteten Band herausgetrennt werden können.

In dieser Arbeit wird ein Abtragsprozess mittels Ultrakurzpulslaser zur selektiven Ablation von Mehrschichtsystemen für die Produktion von Dünnschichtbatterien in inerter Atmosphäre entwickelt. Dabei wird insbesondere auf die mit dem Laserabtrag verbundene Problematik der Partikelentstehung und deren Entfernung eingegangen. Durch die Analyse der Partikelausbreitung sowie der Konzeption und Konstruktion eines Systems für die partikelfreie Bearbeitung von beschichteten Folien substraten können Rückschlüsse auf erreichbare Oberflächenreinheiten bei der Laserablation in einem durchströmten Spalt geschlossen werden.

Bei der Laserablation innerhalb des Batterieschichtstapels ist feststellbar, dass erst die Verwendung von ultrakurzen Pulsen im Bereich von Femtosekunden den selektiven Abtrag des Mehrschichtsystems ermöglicht. Größere Pulsdauern führen zu ungewolltem Absprengen der Schichten. Die maximale Höhe der ausgeworfenen Partikel wird binnen der ersten 100  $\mu\text{s}$  nach dem Auftreffen des Laserpulses erreicht. Eine weitere laterale Ausdehnung der Partikelwolke findet im Anschluss statt, wobei die Partikel aufgrund ihrer geringen Größe und Masse auch für Beobachtungszeiten im Bereich von bis zu 100 ms keine nennenswerte Abwärtsbewegung in Richtung der Schichtoberfläche vollziehen. Unmittelbar oberhalb des Substrats eignen sich sowohl laminare als auch turbulente Strömungen zur Partikelentfernung bei der Laserablation im durchströmten Spalt. In beiden Fällen lässt sich die Partikelbelastung der Oberfläche um bis zu 90 % verringern. Die sich somit ergebende Oberflächenreinheit ist im SCP-Klassifizierungsbereich oberhalb von SCP 5 bis 6 anzusiedeln.

## Abstract

One promising battery technology is the technology of solid-state thin-film batteries which are fabricated via subsequent evaporation deposition of thin battery layers. Currently, solid-state thin-film batteries are costly since their production is carried out with manufacturing methods that are typically used in the semiconductor industry. When depositing the battery layers one above the other, masks have to be used that leave out large areas between each battery cell. These areas cannot be used for further battery cell production. To improve the production of solid-state thin-film batteries in terms of its material- and resource efficiency as well as make an important step towards the continuous production of this battery-type, roll to roll manufacturing is beneficial. In continuous flow sputtering- and deposition equipment, battery layers can be applied to a foil substrate which can then be cut into single battery cells creating minimal waste.

In this work, an ultrashort-pulsed laser ablation process for the selective removal of solid state multilayer systems in an inert gas atmosphere is developed. Special attention is paid to the generation of particles that arise from the laser ablation process and the removal of these. By an analysis of the particle propagation as well as the conception and construction of an apparatus for the particle-free processing of coated foils, conclusions can be drawn about the achievable surface cleanliness during laser ablation within a gas-flowed gap.

For the laser ablation within the stack of battery layers it can be deducted, that a layer-selective removal of the multilayer system can only be achieved if ultrashort laser pulses in the femtosecond regime are used. Larger pulse durations lead to unwanted cracking of the material, resulting in a geometrically imprecise ablation. The maximum height of particles that are ejected during ablation is reached during the first 100  $\mu\text{s}$  after the impact of the laser pulse. A further lateral expansion of the particle cloud takes place afterwards while even for observation periods of up to 100 ms no significant particle sedimentation can be observed. Above the substrate, both laminar as well as turbulent flows can be used for the removal of particles within a gas-flowed gap. In either case, the particle load of the surface is reduced up to 90 %. The resultant surface cleanliness can be classified above SCP 5 to 6 according to the SCP cleanliness levels.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Feststoffbatterien	2
1.2 Feststoff-Dünnschichtbatterien	2
1.3 Laserbasierte Vereinzelung von Dünnschichtbatterien	5
1.4 Laserablation zur Kontaktflächenenerzeugung	10
1.5 Ziel dieser Arbeit	11
<b>2 Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien</b>	<b>13</b>
2.1 Grundlagen zu Batterien	13
2.2 Batterietypen	17
2.2.1 Blei-Säure Akkumulatoren	18
2.2.2 Nickelbasierte Akkumulatoren	18
2.2.3 Lithium-Ionen-Akkumulatoren	19
2.2.4 Lithium-Ionen Dünnschichtbatterien	22
2.3 Materialien für Dünnschichtbatterien	23
2.3.1 Trägersubstrat	24
2.3.2 Kathodenmaterial $\text{LiCoO}_2$	25
2.3.3 Festkörperelektrolyt LiPON	27
2.3.4 Anodenschicht Lithium	27
2.4 Realisierungen	28
<b>3 Grundlagen zur Lasermaterialbearbeitung mit gepulsten Strahlquellen</b>	<b>31</b>
3.1 Optische Grundlagen	32
3.1.1 Strahleigenschaften	32
3.1.2 Pulsabstand und Pulsüberlapp	34
3.2 Wechselwirkung mit Materie	35
3.2.1 Energieeinkopplung	35
3.2.2 Abtragsschwelle	36
3.2.3 Abtragsmechanismen dünner Schichten	37
3.3 Wechselwirkung mit der Atmosphäre	38
3.3.1 Laserinduziertes Dampfplasma	39

3.3.2	Laserinduzierte Stoßwellen	39
3.3.3	Laserinduzierter Luftdurchbruch	40
3.3.4	Wechselwirkung von Materialdampf und Stoßwelle	41
3.4	Anlagen- und Systemtechnik	42
3.4.1	Strahlablenkung	42
3.4.2	Strahlquellen	43
3.4.3	Inertgassystem	44
<b>4</b>	<b>Eingesetzte Analysemethoden</b>	<b>47</b>
4.1	Lichtmikroskopie	47
4.2	Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie	47
4.3	Rasterelektronenmikroskopie	47
4.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	48
4.5	Optische Spektrometrie	48
4.6	Hochgeschwindigkeitsaufzeichnung	49
<b>5</b>	<b>Analyse der Einzelschichten der Dünnschichtbatterie</b>	<b>51</b>
5.1	Spektrometrische Analyse der Einzelschichten	51
5.2	Bestimmung der Ablationsschwellen der Schichtmaterialien	52
5.2.1	Aluminiumsubstrat	54
5.2.2	Lithiumcobaltoxid	56
5.2.3	Lithiumphosphoroxynitrid	57
5.2.4	Lithium	58
5.3	Untersuchung der Partikelbildung bei der Ablation der Einzelschichten	60
5.3.1	Aluminiumsubstrat	62
5.3.2	Lithiumcobaltoxid	66
5.3.3	Lithiumphosphoroxynitrid	70
5.3.4	Lithium	72
5.3.5	Vergleich der Partikelbildung der Einzelschichten	74
<b>6</b>	<b>Abtrag im Schichtstapel der Dünnschichtbatterie</b>	<b>79</b>
6.1	Abtrag mittels gepulster Nanosekundenlaserstrahlung	80
6.2	Abtrag mittels gepulster Pikosekundenlaserstrahlung	84
6.3	Abtrag mittels gepulster Femtosekundenlaserstrahlung	88
6.4	Vergleich der Pulsauern und Eignung zum Schichtabtrag	91

<b>7</b>	<b>Konzeption und Entwurf eines Systems für die partikelfreie Bearbeitung von beschichteten Substraten</b>	<b>97</b>
7.1	Analytische Betrachtung der Strömung in einem Absaugmodul	100
7.1.1	Strömungsformen und Geschwindigkeitsbereiche	100
7.1.2	Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Partikelwolke	102
7.2	Entwurf und Konstruktion des Absaugmoduls	105
7.2.1	Bestimmung der notwendigen Einlaufänge im Absaugmodul	105
7.2.2	Erstellung einer Bilanzhülle und simulative Darstellung der Strömung	106
7.2.3	Konstruktive Umsetzung	108
<b>8</b>	<b>Analyse der Partikelentfernung bei der Laserablation innerhalb definierter Strömungen</b>	<b>111</b>
8.1	Partikelverteilung bei der Ablation ohne Strömung	115
8.2	Partikelverteilung bei der Ablation mit Strömungen im laminaren Bereich	116
8.3	Partikelverteilungen bei der Ablation mit Strömungen im turbulenten Bereich	119
8.4	Vergleich und Bewertung hinsichtlich erzielbarer Oberflächenreinheiten	122
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
9.1	Zusammenfassung	127
9.2	Ausblick	129
<b>I.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
<b>II.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>147</b>
<b>III.</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>153</b>



## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

$D_H$	hydraulischer Durchmesser
$D_R$	Rohstrahldurchmesser
$E_A$	Redox-Energie Anode
$E_{GE}$	Bandlücke Elektrolyt
$E_K$	Redox-Energie Kathode
$E_P$	Pulsenergie
$E_V$	spezifische Energie, volumenbezogen
$E_m$	spezifische Energie, gewichtsbezogen
$F_{th}$	Schwellfluenz
$I_0$	Spitzenintensität im Strahlfokus
$L_e$	Einlaufstrecke der Strömung
$M^2$	Beugungsmaßzahl
$P_{\ddot{U}}$	Pulsüberlapp
$P_A$	Pulsabstand
$P_{Puls}$	Pulsspitzenleistung
$V_m$	gemittelte Strömungsgeschwindigkeit
$a_{Li}$	Aktivitätskoeffizient von Lithium
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
$d_f$	Fokusedurchmesser
$f_{Rep}$	Repetitionsrate
$l_\alpha$	optische Eindringtiefe
$v_s$	Strahlablengeschwindigkeit
$w_0$	Strahlradius in der Strahltaile
$z_R$	Rayleigh-Länge
$\alpha_{Material}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient (materialspezifischer)
$\delta_L$	Höhe der laminaren Unterschicht
$\delta_{th}$	thermische Eindringtiefe
$\theta_F$	Fernfelddivergenzwinkel
$\lambda_{th}$	Wärmeleitfähigkeit

$\mu_{Li,A/K}$	elektrochemisches Potential von Lithium in der Anode/Kathode
$\mu_{Li}^0$	konstantes chemisches Potential von Lithium
$\nu_{Gas}$	kinematische Viskosität eines Gases
$\tau_R$	thermische Relaxationszeit
APO	Apodisationsfaktor
CLP	Cone Like Protrusion
CMOS	Metalloxid Halbleiter (engl.: compl. metal-oxide-semiconductor)
C-Rate	Lade- oder Entladestrom, bezogen auf die Nennkapazität
CVD	Chemical Vapour Deposition
cw	kontinuierlich emittierend (engl.: continuous wave)
DC	Gleichstrom (englisch: direct current)
DOD	Entladungstiefe (englisch: depth of discharge)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
F	Faraday Konstante
fps	Bilder pro Sekunde (engl.: frames per second)
IR	Infrarot
Li	Lithium
LiCoO <sub>2</sub>	Lithiumcobaltoxid
LiPON	Lithiumphosphoroxynitrid
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structure
LSA	laserinduzierte Absorption (engl.: laser-supported absorption)
LSC	laserinduzierte Verbrennung (engl.: laser-supported combustion)
LSD	laserinduzierte Detonation (engl.: laser-supported detonation)
MEMS	Mikroelektromechanisches System
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
OLED	Organische Leuchtdiode (englisch: Organic Light Emitting Diode)
ppm	Millionster Teil einer Konzentration (engl.: parts per million)
PVD	Physical Vapour Deposition

$R$	Allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radio Frequency
RFID	Sender-Empfänger-System (engl.: radio-frequency identification)
SCP	Surface Cleanliness by Particle Concentration
SSLB	Li-Ionen-Festkörperbatterie (engl.: solid-state lithium-ion battery)
Yb:KGW	Ytterbium-dotierter Kalium-Gadolinium-Wolframat
$\lambda$	Wellenlänge
$F$	Fluenz
$I$	Stromstärke in Ampere
$P$	Leistung
$Q$	Kapazität in Coulomb oder Amperestunden
$Re$	Reynoldszahl
$SPP$	Strahlparameterprodukt
$U$	Zellspannung
$V$	Volumen
$a, b$	Höhe, Breite
$f$	Fokussierbrennweite
$m$	Masse
$n$	Anzahl Ladungsträger
$t$	Zeit
$w(z)$	Strahlradius entlang der Strahlkaustik des Laserstrahls
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\kappa$	Temperaturleitfähigkeit
$\rho$	Dichte
$\tau$	Pulsdauer

## 1 Einleitung

Die mobile Stromversorgung ist im Alltag zur Selbstverständlichkeit geworden. Dabei werden immer mehr Geräte unabhängig von der Netzversorgung betrieben und die Nachfrage nach leistungsfähigen Energiespeichern wächst. Durch die Speicherung von elektrischer Energie in wieder aufladbaren Batterien lässt sich ein breites Gerätespektrum von autonomen Mikrosystemen und Sensoren für das Internet der Dinge bis hin zu Elektrofahrzeugen mit Energie versorgen. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Anforderungsprofile für den Einsatz von Akkumulatoren und Batterien existieren elektrochemische Energiespeicher in verschiedenen Ausprägungen in Bezug zu Leistung und Kapazität sowie Bauform und Geometrie. Allen Anwendungen gemein ist der Trend eine immer größere Energiemenge bei immer geringeren Abmessungen zu speichern. Zudem ist ein wesentlicher Antrieb für die Entwicklung von fortschrittlichen Akkumulatoren das Streben nach Energie- und Rohstoffeffizienz.

Dabei sind wieder aufladbare Lithium-Ionen-Batterien als eine wesentliche Zukunftstechnologie für die Speicherung von Energie zu sehen. Hauptgrund hierfür ist die hohe Energiedichte, welche sich mit metallischem Lithium in der Batterietechnik erreichen lässt. Jedoch weisen die üblicherweise verwendeten Lithium-Ionen-Flüssigelektrolyt- oder Polymerbatterien einen wesentlichen Sicherheitsnachteil auf: Die verwendeten Elektrolyte können bei einem lokalen Kurzschluss der Elektroden entzündet werden oder unter starker Wärmeentwicklung mit dem enthaltenen Lithium reagieren. Dies kann durch externe Einflüsse oder durch innere Dendritenbildung und Fehlstellen herbeigeführt werden. Auch kann sich ein Lithium-Ionen-Akkumulator öffnen und den Elektrolyten freisetzen, obwohl die Gefahr eines Auslaufens durch die Entwicklung von flüssigkeitsspeichernden Separatoren und Gels teilweise verringert wurde [BYR08]. Zuletzt können flüssigbasierte Lithium-Ionen-Batterien nicht in dem Maße miniaturisiert und integriert werden, wie es für mikrosystemische Elemente mit Abmessungen von wenigen Millimetern notwendig ist.

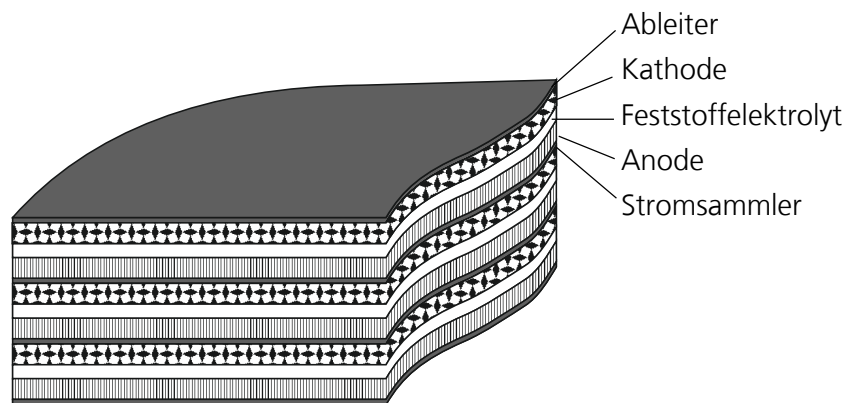
## 1.1 Feststoffbatterien

Eine vielversprechende, neuartige Batterietechnologie ist die Feststoffbatterie, auch SSLB (englisch: solid-state lithium-ion battery) genannt, bei der einzelne Batterieschichten in Abscheideverfahren übereinander angeordnet werden. Bei Verwendung von festen Elektrolyten in dünnen Schichten lässt sich die Sicherheit der Batteriezellen steigern. Festkörperelektrolyte sind feste Ionenleiter, die als keramische Schichten vorliegen und schwer entflammbar sind [SCH03]. Darüber hinaus ergeben sich eine Reihe weiterer Vorteile. So ist die Lebensdauer von Feststoffbatterien erhöht, selbst wenn sie bei hohen Temperaturen betrieben werden und es lassen sich bis zu 100.000 Ladungszyklen erreichen [BIR13]. Herkömmliche Li-Ionen-Batterien erreichen im Gegensatz dazu nur bis zu 3.000 Zyklen [INT14]. Ebenso sind feste Ionenleiter Heißeiter, sodass ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt und gleichzeitig die Verlustleistung sinkt. Die Selbstüberhitzung wird damit unterbunden [BIR13] und der sogenannte Thermal Runaway, der zu katastrophalem Batterieversagen führt, kann so vermieden werden [FIN15]. Da sich der Elektrolyt nicht zersetzen kann, kommt es nicht zu einer Gasbildung und Aufwölbung der Zelle, sodass die einzelnen Lagen sich nicht voneinander lösen können wie in einer herkömmlichen Batterie. Wird in einer solchen Li-Ionen-Batterie der eingangs erwähnte Elektrolytseparator mit circa 40 % Porenanteil verwendet, resultiert dies in einer inhomogenen Stromverteilung über den Elektroden, da der Separator nicht zur Funktion beiträgt. Bei Verwendung von festen Elektrolyten kann hingegen eine homogene Stromverteilung erzielt werden, sodass bei zusätzlicher Verwendung von angepassten Elektrodenmorphologien und Werkstoffen eine Steigerung der praktischen Energiedichte und sogar der Zellspannung auf über 5 Volt erfolgen kann [BIR13].

## 1.2 Feststoff-Dünnschichtbatterien

Zudem können Feststoffbatterien aus dünnen Schichten als sogenannte Dünnschichtbatterien sehr kompakt aufgebaut werden und bieten das Potential sich in beliebiger Geometrie für spezielle Anwendungen miniaturisieren, stapeln und maßschneidern zu lassen.

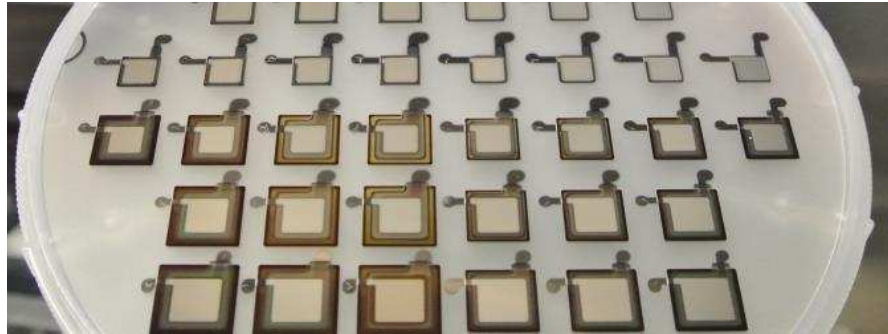
Bild 1:  
Schematische Darstellung einer gestapelten Dünnschichtbatterie mit flexibler Kontur



Durch die Bereitstellung dünner Batterien, die derart in gedruckte Schaltkreise integriert werden können, lassen sich Schaltungen bedarfsgerecht mit Energie versorgen [CUI16].

Der derzeitige Produktionsprozess von Dünnschichtbatterien ist mit der Fertigung von Halbleiterprodukten enger verwandt als mit der herkömmlichen Batterieproduktion. Mittels Verfahren wie dem RF-Magnetron-Sputtern, CVD (Chemical Vapour Deposition) oder PVD (Physical Vapour Deposition) hergestellte Schichten bilden dabei die Aktiv- und Passivmaterialien [BIR13]. Die maximalen Abmessungen in lateraler Richtung sind dabei von der Größe der Prozesskammer abhängig. In vertikaler Richtung des Batteriestapels betragen die Schichtdicken nur wenige Mikrometer. Dabei müssen die einzelnen Schritte, die für das Abscheiden der Schichten notwendig sind, nacheinander durchgeführt und die nicht zu beschichtenden Bereiche mittels Masken abgedeckt werden. Der Prozess ist somit stets diskontinuierlich durchzuführen.

Bild 2:  
Dünnschichtbatterien auf einem  
Träger zur Be-  
schichtung,  
Quelle [IL15]



Wie im obigen Bild zu sehen ist, werden einzelne Schicht- oder Kontaktbereiche ausgespart, um dem nachfolgenden Beschichtungsschritt Platz zu bieten. Die derzeitige Produktion von Feststoff-Dünnschichtbatterien erfolgt mit den eingangs beschriebenen Verfahren im Rahmen von geringem Produktionsumfang sowie auf Pilotanlagen. Dem Markt für Dünnschichtbatterien wird jedoch ein enormes Wachstum zugesprochen. Laut Studien zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit soll er sich von einem Wert in Höhe von 9 Millionen US-Dollar im Jahr 2014 auf bis zu 1,3 Milliarden US-Dollar im Jahr 2021 entwickeln. Dabei wird ein starker Anstieg insbesondere durch Technologiefortschritte für die Produktion und die damit verbesserte Kostenstruktur prognostiziert [EUS15].

Derzeit sind Dünnschichtbatterien sehr kostenintensiv in ihrer Herstellung, da die Produktion derartiger Batterien mit den komplexen Fertigungsmethoden der Halbleiterindustrie betrieben wird. So sind ebenfalls die Kosten pro Amperestunde entsprechend hoch: Für die Fertigung einer 1 Ampere-stunden-Batterie, bspw. für Mobiltelefone, betrügen die Kosten mehrere tausend Euro bei einer Hochskalierung der derzeitigen Fertigungsprozesse für Milliamperestunden-Mikrozellen [JON12]. Um Dünnschichtbatterien in der Quantität zu produzieren, wie sie für die mobile Stromversorgung von Elektronikgeräten und Fahrzeugen notwendig ist, müssen mehrere Faktoren verbessert werden. Neben der Weiterentwicklung der Anoden- und Kathodenmaterialien bedarf es insbesondere einer Minimierung des Verlustes der aufgetragenen Materialien sowie eines minimalen Verschnitts bei der Vereinzelung. Einerseits müssen dazu die Abscheidungsprozesse in ihrer Ausbringung erhöht werden, andererseits müssen effiziente Handling- und Bearbeitungsverfahren für Dünnschichtbatterien entwickelt werden.

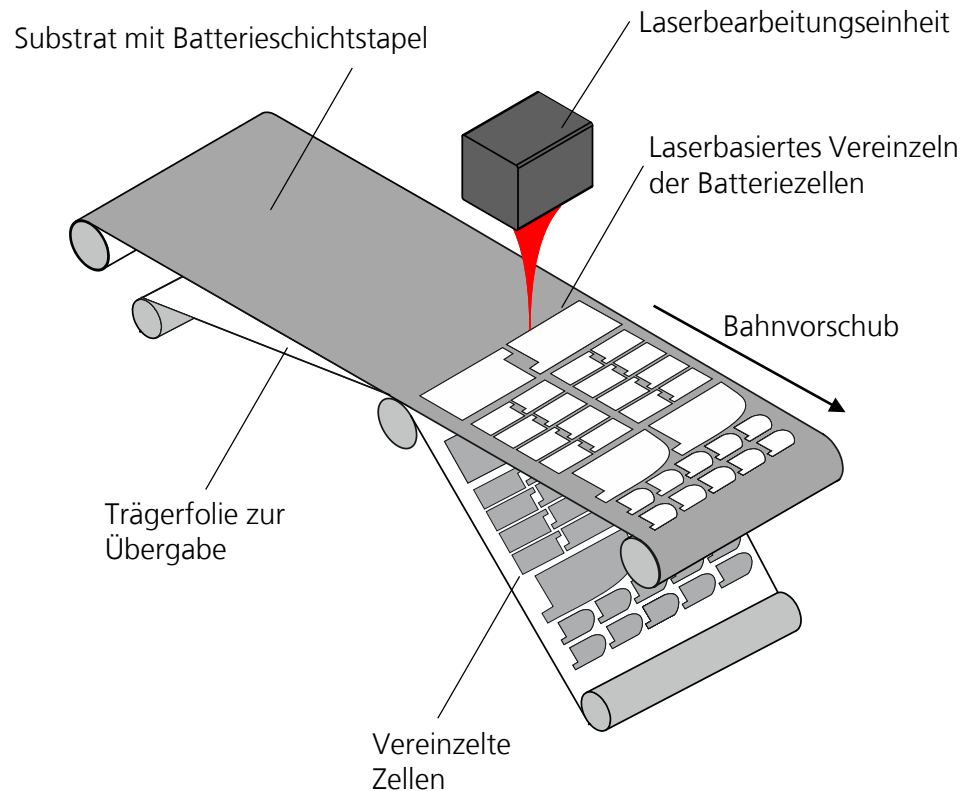
### 1.3 Laserbasierte Vereinzelung von Dünnschichtbatterien

Bei der diskontinuierlichen Beschichtung von Batterien in Sputter- oder Aufdampfanlagen müssen stets große Bereiche zwischen den einzelnen Zellen freigehalten werden. Das dient zum einen dazu, genügend Platz für die korrekte Beschichtung der Nachbarzelle zu bieten, sowie zum anderen dazu, die Kontaktbereiche einer Zelle selbst freizuhalten, in denen Zu- und Ableiter angebracht werden. Die Masken müssen für diese Schritte stets neu angefertigt werden und sind für eine Batterievariante starr. Um die Produktion von Feststoffbatterien im Hinblick auf die Material- und damit Rohstoffeffizienz zu verbessern und zugleich einen wichtigen Schritt in Richtung der kontinuierlichen Produktion dieses Batterietypen zu machen, bietet sich die Rolle zu Rolle Produktion an. In Rolle zu Rolle Produktionsverfahren können neben Druckerzeugnissen auch flexible elektronische Bauteile auf Bahnen aus Kunststoff- oder Metallfolien hergestellt werden. Ein Trägermaterial wird dabei von einer Rolle abgewickelt, beschichtet oder bedruckt und von einer zweiten Rolle wieder aufgewickelt. Ähnlich wie in Durchlauf-Sputteranlagen und Verdampfern zur Beschichtung von Folien bei der Produktion von flexiblen OLEDs [STA16] kann ein Substratband kontinuierlich mit einem Schichtaufbau für Dünnschichtbatterien versehen werden. Dazu können Anlagen mit mehreren nacheinander geschalteten Beschichtereinheiten eingesetzt werden [BUC13].

Bei der großflächigen Rolle zu Rolle Abscheidung des vollständigen Schichtstapels bietet sich die Möglichkeit, einzelne Batteriezellen aus dem beschichteten Substrat heraus zu trennen. Dadurch ist keine Maskierung mehr notwendig, wodurch die Ausbringung einer einzelnen Beschichtungskampagne erhöht wird. Es verbleiben nur die Schnittbereiche, in denen das aufgebrachte Aktivmaterial nicht für spätere Zellen verwendet werden kann. Im Vergleich zur Maskierung wird dadurch die maximale Ausbeute an Batteriezellen aus einem beschichteten Trägermaterial erzielt und die Rohstoffausnutzung steigt. Der Produktionsschritt des Ausschneidens einzelner Zellen aus dem beschichteten Trägermaterial ist im nachfolgenden Bild anhand des laserbasierten Vereinzelns dargestellt.



Bild 3:  
Schema der laser-  
basierten Rolle zu  
Rolle Prozessie-  
rung von Dünn-  
schichtbatterien



Durch die in der DIN 8580 enthaltene 3. Hauptgruppe „Trennen“ werden Fertigungsverfahren beschrieben, welche den Stoffzusammenhalt eines Werkstücks aufheben. Innerhalb dieser Hauptgruppe wird ferner in Zerteilen, Spanen, Abtragen, Zerlegen und Reinigen unterschieden. Für die Konfektionierung von flachen Erzeugnissen, wie Dünnschichtbatterien, sind entsprechend solche Fertigungsverfahren geeignet, die sich dem Zerteilen (DIN8588) und dem Abtragen (DIN8590) zuordnen lassen. Beim Zerteilen wird ein Werkstück ohne die Entstehung von Spänen mechanisch getrennt, wobei zumeist das Keil- bzw. Messerschneiden oder das Scherschneiden bzw. Stanzen verwendet werden. Innerhalb der Gruppe des Abtragens eignen sich im Grunde das Wasserstrahlschneiden und das Laserstrahlschneiden als Fertigungsverfahren für den Zuschnitt flacher Materialien. Dabei kann innerhalb des Laserstrahlschneidens zwischen dem Laserstrahlschmelzschnitten, dem Laserstrahlbrennschnitten und dem Laserstrahlsublimierschnitten unterschieden werden [POP11]. Während beim Laserstrahlschmelz- und Laserstrahlbrennschnitten zumeist CO<sub>2</sub>-Laserstrahlquellen, Faser- oder Scheibenlaser verwendet werden, werden für

das Laserstrahlsublimierschneiden neben CO<sub>2</sub>-Laserstrahlquellen auch gepulste Festkörperlaser verwendet [KÖN07].

Für die Konfektionierung von Dünnschichtbatterien sind jedoch nicht alle diese Trennverfahren geeignet. Je nachdem, wie der Schnitt durch den Batteriestapel durchgeführt wird, können sich die im Schichtstapel oberliegende Anodenschicht und die untenliegende Kathodenschicht kontaktieren, sodass es zum Kurzschluss kommt (vgl. Bild 4). Zusätzlich zu der Anfälligkeit der Schichten gegenüber Kurzschlüssen bedarf es neben einem kurzschlussfreien Trennen des beschichteten Substrats auch eines möglichst gratfreien Schnitts, welcher für ein späteres Stapeln der einzelnen Dünnschichtbatterien notwendig ist. Ebenfalls dürfen durch den Schneidprozess keine hohen thermischen Einwirkungen neben der Schnittfuge entstehen, und ein Eintrag von Schneidstoffen oder Partikeln muss vermieden werden. Eine Bewertung der Trennverfahren für dünne und flache Erzeugnisse im Hinblick auf die Konfektionierung von Dünnschichtbatterien ist daher in der folgenden Tabelle dargestellt. Dabei ist die Korrelation des entsprechenden Trennverfahrens je Spalte mit dessen Einfluss auf die Merkmale des Schnittes je Zeile in die Klassen hoch, mittel und niedrig eingeteilt.

	Wasserstrahl-schneiden	Keilschnei-den	Scher-schneiden	Laserstrahl-brenn-schneiden	Laserstrahl-schmelz-schneiden	Laserstrahl-sublimier-schneiden
Wärmeein-flusszone	○ Trennen durch Abrasion	○ Trennen durch Umformung	○ Trennen durch Umformung	● Trennen durch Plastifizierung	● Trennen durch Plastifizierung	◐ Gering bei kurzer Pulsdauer
Eintrag von Schneidhilfs-stoffen	● Wasser oder Wassergemische	○ Keine Hilfsstoffe benötigt	○ keine Hilfsstoffe benötigt	● Sauerstoff not-wendig	○ Inertgas im Schnittbereich	○ Keine Hilfsstoffe benötigt
Partikelent-stehung	◐ Austrieb mit Schneidstoff	○ keine Material-entfernung	○ keine Material-entfernung	◐ Partikelabfuhr an Schnittunterseite	◐ Partikelabfuhr an Schnittunterseite	● Trennen durch Verdampfung
Neigung zu Gratbildung	○ Abrasivschnitt gratfrei	◐ Insbesondere Messerschneiden	○ Präzise Stanzwerkzeuge	◐ Spritzer und Grat am Einstichloch	◐ Spritzer und Grat am Einstichloch	○ Ablation nahezu gratfrei
Kurzschluss-neigung	● Eintrag von Wasser	● Kontaktbildung im Scherbereich	● Kontaktbildung im Scherbereich	● Trennung mit Schmelzbad	● Trennung mit Schmelzbad	◐ Partikeleintrag möglich

Korrelation zwischen Trennverfahren und Schnittmerkmal: ● = hoch ◐ = mittel ○ = niedrig

Tabelle 1: Korrelationsmatrix der Trennverfahren für dünne und flache Erzeugnisse im Hinblick auf die Konfektionierung von Dünnschichtbatterien

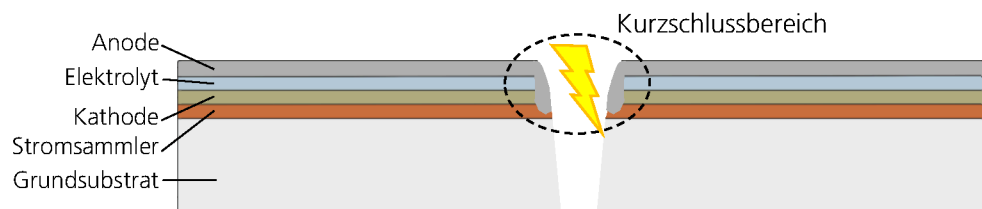
Grundsätzlich kann dem Wasserstrahlschneiden keine Eignung für das Vereinzeln von Dünnschichtbatterien mit Lithium als Anodenmaterial zugewiesen werden, da Lithium mit Wasserstoff unter der Bildung von Lithiumhydroxid sowie mit Sauerstoff unter der Bildung von Lithiumoxid reagiert. Würde der Zuschnitt der einzelnen Batteriezellen über einen Scherschnitt mit dem Eingriff eines Keils oder durch ein Stanzwerkzeug durchgeführt, kann das Trennen ohne Wärmeeinflusszone sowie ohne die Verwendung von Schneidhilfsstoffen erfolgen. Der Schervorgang ist nahezu frei von Partikeln, dennoch kann für Keil- und Messerschneidverfahren im Scherbereich ein Grat entstehen. Dieser lässt sich auch für das Scherschneiden bei der Verwendung fester Stanzwerkzeuge nicht gänzlich verhindern. Allen Trennverfahren, welche auf einer Umformung des Werkstoffes basieren, ist gemein, dass die Substratoberfläche durch das Schneidwerkzeug bzw. den Schneidstempel und dafür notwendige Haltevorrichtungen berührt wird. Damit ist die Kurzschlussneigung als hoch einzustufen. Dadurch, dass Laserstrahlung zum berührungslosen Schneiden verwendet werden kann, lassen sich einzelne Batteriezellen prinzipiell flexibel und mit hoher örtlicher Genauigkeit nebeneinander ausschneiden. Schmelzbasierte Laserschneidverfahren weisen jedoch eine nennenswerte

Wärmeeinflusszone auf. Durch die Schmelzebildung im Schnittbereich können sich die im Schichtstapel obenliegende Anodenschicht und die untenliegende Kathodenschicht verbinden und elektrisch kontaktieren, so dass auch hier eine hohe Kurzschlussneigung vorliegt.

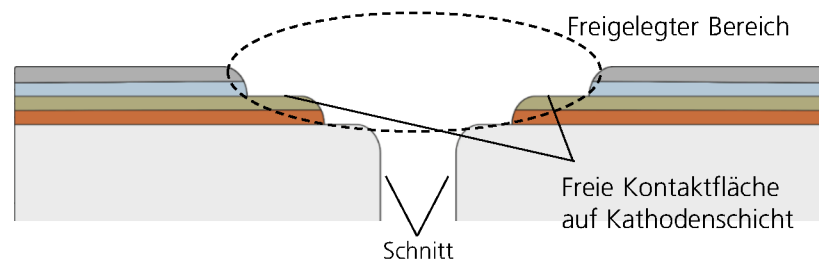
Innerhalb der Laserschneidverfahren bietet sich die Verwendung von ultrakurz gepulsten Strahlquellen an, womit die schmelzfreie Sublimation der Batterieschichten und das Laserstrahlsublimierschneiden des Trägersubstrats möglich sind. Bei der Ultrakurzpulsbearbeitung zur Vereinzelung der Batteriezellen wird in einem zweistufigen Prozess zunächst mittels Laserabtrag der Schichtmaterialien der Bereich für die spätere Schnittfuge freigelegt. Innerhalb dieses Bereiches, der frei von Elektroden und Elektrolytmaterial ist, kann ein Trennen erfolgen, ohne dass die Gefahr eines Kurzschlusses besteht. Schematisch ist dies in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

Bild 4:  
Schematisch vergleichende Darstellung des Vereinzelns mittels Klinge und mittels Ultrakurzpulsabtrag

Schnitt mittels Klinge oder schmelzbasiertem Laserstrahlschneiden



Schnitt mittels Ultrakurzpulsabtrag



Die Wärmeeinflusszone beim Laserstrahlschneiden des Batteriesubstrats kann mehrere Mikrometer betragen. Dem ist bei der Auslegung des freigelegten Bereiches Rechnung zu tragen, sodass die Wärmeeinflusszone in Tabelle 2 mit einer mittleren Ausprägung bewertet ist. Die Neigung zur Gratbildung ist für das Laserstrahlschneiden mittels

ultrakurzen Pulsen als gering zu bewerten. Durch die verfahrensbedingte Materialsublimation, wird jedoch eine große Menge an mikro- bis nanoskaligen Partikeln erzeugt. Diese können sich bei der Ablagerung im Bereich der Schnittfuge zu einem elektrisch leitfähigen Staub ausbilden und eine Kontaktierung von Anode und Kathode ermöglichen. Darüber hinaus ist eine Ablagerung auf der Oberseite der Lithium-Anode möglich, was für nachfolgende Stapelprozesse als kritisch zu bewerten ist. Sofern eine zuverlässige Entfernung von Partikeln gegeben ist, ist der Verwendung von ultrakurz gepulster Laserstrahlung für die Vereinzelung von Dünnschichtbatterien dennoch eine gute Eignung zuzusprechen.

#### **1.4 Laserablation zur Kontaktflächenerzeugung**

Um eine ausgeschnittene Batteriezelle kontaktieren zu können, werden Kontaktbereiche für die Kathoden und Anodenschicht benötigt. Da bei der vollflächigen Beschichtung eine geschlossene Elektrodenschicht den Abschluss des Schichtstapels bildet, muss die zuunterst liegende Elektrode entweder über die Substratseite kontaktiert werden oder es müssen bereits bei der Abscheidung Kontaktflächen zu den unteren Stromsammlern freigehalten werden, damit die unterste Elektrode ebenfalls von der Oberseite aus kontaktiert werden kann. Dies Verringert die Flexibilität.

Idealerweise lässt sich der Schichtstapel daher an einzelnen Bereichen bis auf den zu kontaktierenden Stromsammler wieder entfernen. Dabei muss ebenso flexibel wie beim Laserstrahlschneiden an genau definierten Orten ein Bereich freigelegt werden, der dann zur elektrischen Kontaktierung genutzt werden kann. In der industriellen Praxis wird das Laserabtragen mit Ultrakurzpulslasern, auch Laserablation genannt, bereits erfolgreich für das Entfernen von Verkapselungsschichten für OLEDs sowie für das elektrische Isolieren von Photovoltaikelementen eingesetzt [SCH12]. Hierbei wird gepulste Laserstrahlung derart eingesetzt, dass dünne Schichten mit geringer thermischer Einwirkung orts- und tiefenselektiv aus zuvor vollflächig beschichteten Bereichen entfernt werden können. Eine Übertragung dieses Verfahrens auf die Produktion von Dünnschichtbatterien für das nachträgliche Freilegen von Kontaktbereichen birgt daher vielversprechendes Potential, um Dünnschichtbatterien effizienter produzieren zu können.

## 1.5 Ziel dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit liefert eine Neugestaltung der Prozesskette zur laserbasierten Bearbeitung von dünnen Schichten, welche für die Herstellung von Feststoffbatterien verwendet werden. Dazu werden die vorherrschenden Ablationsmechanismen bei der Schichtablation mittels kurzer und ultrakurzer Pulse analysiert und charakterisiert. Ferner wird der schichtselektive Abtrag innerhalb eines Schichtstapels untersucht, sodass entsprechende Prozessgrenzen abgeleitet werden können. Von großer Bedeutung für den Ultrakurzpulsabtrag von dünnen Schichtsystemen im Allgemeinen, sowie für den vorliegenden Anwendungsfall, ist ein partikelfreies Bearbeitungsergebnis. Zu dessen Realisierung werden verschiedene Technologien zur Partikelentfernung evaluiert. Durch die Analyse der zeitlichen Partikelbildung beim Abtrag von metallischen und keramischen Schichten wird die Grundlage für den simulativen Entwurf und schließlich die Konstruktion eines derartigen Systems zur Partikelabfuhr gebildet. Durch eine hiermit erfolgende Prozessentwicklung können die Möglichkeiten und Grenzen der partikelfreien Konfektionierung von Feststoffbatterien mittels Ultrakurzpuls-Laserbearbeitung aufgezeigt werden.

Die folgenden drei Kapitel geben einen Überblick über Batterien und Batteriewerkstoffe, die Grundlagen der Lasermaterialbearbeitung mit gepulsten Strahlquellen sowie die in dieser Arbeit verwendeten Analyseverfahren. Im Anschluss, im fünften Kapitel, werden die dünnen Schichten Lithiumcobaltoxid, Lithiumphosphoroxynitrid und Lithium sowie das Substratmaterial Aluminium auf ihr Ablationsverhalten hin untersucht. Die selektive Ablation im Schichtstapel einer Dünnschichtbatterie unter Argon-Atmosphäre schließt sich im sechsten Kapitel an. Unter Verwendung des im siebten Kapitel entworfenen Absaugmoduls erfolgt im achten Kapitel die Qualifizierung eines partikelfreien Abtragsprozesses.



## 2 Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

Im Folgenden soll ein Überblick über die Grundlagen zu Dünnschichtbatterien gegeben werden. Dazu werden der schematische Aufbau und die Funktionsweise von Batterien und Dünnschichtbatterien näher erläutert.

### 2.1 Grundlagen zu Batterien

Eine galvanische Zelle wandelt chemische in elektrische Energie um, wobei stets mindestens eine negative und eine positive Elektrode sowie ein Separator bzw. Elektrolyt eine Zelle bilden. Solche Zellen, die ausschließlich chemische Energie in elektrische Energie umwandeln, werden Primärzellen genannt. Sekundärzellen sind Zellen, in welchen dieser Vorgang auch reversibel betrieben werden kann. Beim Ladevorgang wird die zur Speicherung zur Verfügung stehende elektrische Energie in chemisches Potenzial umgewandelt und kann dann reversibel als Entladestrom in Form von Gleichstrom wieder abgegeben werden [BOH12].

Im Allgemeinen besteht eine Zelle aus zwei Elektroden, den dazugehörigen Stromsammlern, bzw.- ableitern und einem Elektrolyten, der in der elektrischen Leitung isoliert aber Ionen leitet. Um diese Leitfähigkeit zu gewährleisten, enthalten Elektrolyte eines Akkumulators häufig Salze, Säuren oder Basen. An den Elektroden läuft jeweils eine Oxidationsreaktion mit Elektronenabgabe und eine Reduktion unter Aufnahme von Elektronen ab. Die Elektroden werden nach der jeweiligen ablaufenden Reaktion bezeichnet. Die Elektrode mit der Oxidationsreaktion wird als Anode und die Elektrode mit der Reduktion als Kathode bezeichnet. Während die Kapazität einer einzelnen Zelle durch ihre räumliche Ausdehnung bestimmt wird, ist die Spannung einer Zelle durch die Elektrochemie der Zellmaterialien bzw. der Elektroden festgelegt. Einzelne Zellen werden wiederum elektrisch zu Batterien verschaltet, um die Spannung oder die Kapazität durch Reihen- oder Parallelschaltung zu erhöhen [BIR13].

Elektrochemisch-reversible Speicher werden neben Sekundärbatterien im täglichen Gebrauch häufig Akkumulatoren genannt. In einem wieder aufladbaren Akkumulator funktionieren die Elektroden abwechselnd als



Anode und Kathode, je nachdem ob ein Lade- oder Entladevorgang vollzogen wird. In der Regel wird bei Sekundärbatterien die Bezeichnung der Elektroden für den Entladevorgang festgelegt [WIE15].

Im Folgenden werden die grundlegenden Kenngrößen zur Charakterisierung von Batterien dargestellt. Dies sind Zellspannung, Kapazität, Energiedichte und spezifische Energie, C-Rate sowie Zyklenstabilität.

### Zellspannung

Die unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale von Lithium in der Anode  $\mu_{Li,A}$  und in der Kathode  $\mu_{Li,K}$  einer Batterie bestimmen die elektromotorische Kraft, mit der sich die Ladungsträger bewegen. Abhängig von der Differenz der elektrochemischen Potentiale wird die Spannung in Volt (V) im Gleichgewicht  $U_{OC}$  (OC entspricht open circuit) an der offenen Zelle definiert.

2.1

$$U_{OC} = -\frac{\mu_{Li,K} - \mu_{Li,A}}{nF}$$

Dabei ist  $F = 96.485 \text{ As/mol}$  die Faraday-Konstante und  $n$  die Anzahl der zwischen Anode und Kathode transferierten Ladungsträger. Da sich mit dem Ladungstransfer beim Laden und Entladen einer Batterie das elektrochemische Potential der Elektroden aufgrund des veränderlichen Lithiumgehalts ändert [BOH12], gilt:

2.2

$$\mu_{Li,A/K} = \mu_{Li}^0 + RT \ln a_{Li}$$

mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$  und dem konstanten chemischen Potential  $\mu_{Li}^0$  von Lithium. Der Aktivitätskoeffizient  $a_{Li}$  des Lithiums beschreibt dabei die konzentrationsabhängige Aktivität [KOH14].

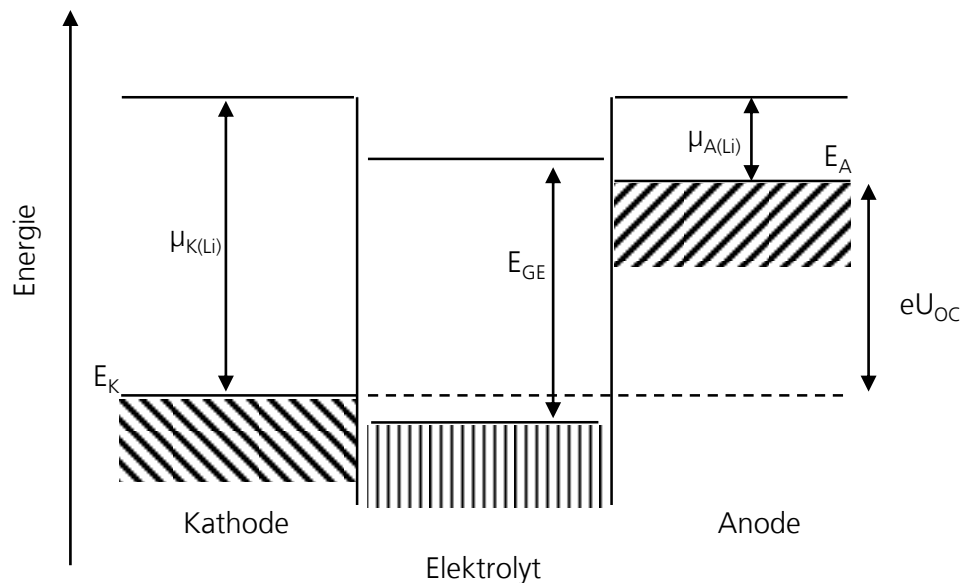
Damit ein thermodynamisch stabiles System vorliegt und der Elektrolyt beim Laden und Entladen nicht durch Oxidation oder Reduktion zersetzt wird, müssen die Reaktionsenergien der Kathode  $E_K$  und Anode  $E_A$  in der Bandlücke des Elektrolyten  $E_{GE}$  liegen. Damit ist die maximal erreichbare Zellspannung nicht nur von den elektrochemischen Potentialen, sondern auch vom Elektrolyten abhängig, welcher sie begrenzen kann [LAU08].

2.3

$$e \cdot U_{OC} = \mu_{Li,K} - \mu_{Li,A} < E_{GE}$$

Die folgende Abbildung zeigt das Energieniveaudiagramm für eine Lithium-Ionen-Batterie im Gleichgewichtszustand.

Bild 5:  
Schematisches  
Energieniveaudiagramm einer Lithium-Zelle mit offener Zellspannung, nach [NAZ09]



Für eine Batterie ist eine hohe Zellspannung vorteilhaft, da das Produkt aus Kapazität und Spannung die Ladung ergibt [NAZ09].

### Ladung

Die gesamte Ladungsmenge, die eine Batterie speichern kann, wird Ladung  $Q$  genannt und wird in Coulomb (C) oder Amperestunden (Ah) angegeben. Sie entspricht dem Integral der zeitabhängigen Stromstärke  $I(t)$  im Intervall von  $t_1$  bis  $t_2$  [KOH14].

2.4

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$$

Da die Kapazität einer Zelle von der Masse der aktiven Materialien einer Batterie abhängt, lassen sich unterschiedliche Batteriesysteme schwer vergleichen. Daher werden spezifische Größen eingesetzt.

## Energiedichte und spezifische Energie

Die spezifische Energie  $E_m$  (Wh/g) gibt die Energiemenge in Wattstunden an, welche pro Gewichtseinheit in einer Batterie gespeichert werden kann. Sie wird auch gravimetrische Energiedichte genannt. Analog zur spezifischen Energie gibt die volumetrische Energiedichte  $E_V$  (Wh/m<sup>3</sup>) an, welche Energiemenge pro Raumeinheit in der Batterie gespeichert werden kann.

2.5

$$E_m = \frac{Q \cdot U}{m} \quad \text{bzw.} \quad E_V = \frac{Q \cdot U}{V}$$

Mit der Zellspannung  $U$  in Volt, der Masse  $m$  in Gramm (g) und dem Volumen  $V$  in Kubikmeter (m<sup>3</sup>) der Zelle [KOH14].

## C-Rate

Eine weitere, von der Zellgröße unabhängige Größe, ist die C-Rate (1/h). Diese beschreibt den maximalen Lade- bzw. Entladestrom  $I$  (A) einer Batterie, um die Kapazität  $Q$  (Ah) zu laden bzw. zu entladen [ELE16].

2.6

$$I = C \cdot Q$$

Gleichzeitig gibt sie Aufschluss über die Zeit  $t$ , mit der eine Batterie mit ihrem maximalen Lade- bzw. Entladestrom belastet werden kann.

2.7

$$t = \frac{1}{C}$$

Eine C-Rate von 1C gibt also an, mit welchem Strom eine Batterie innerhalb von einer Stunde be- oder entladen werden kann. Die Werte für C-Raten unterscheiden sich für das Laden und Entladen, aber auch für die Dauerbelastung und kurzzeitig ertragbare Spitzenströme.

## Zyklenstabilität

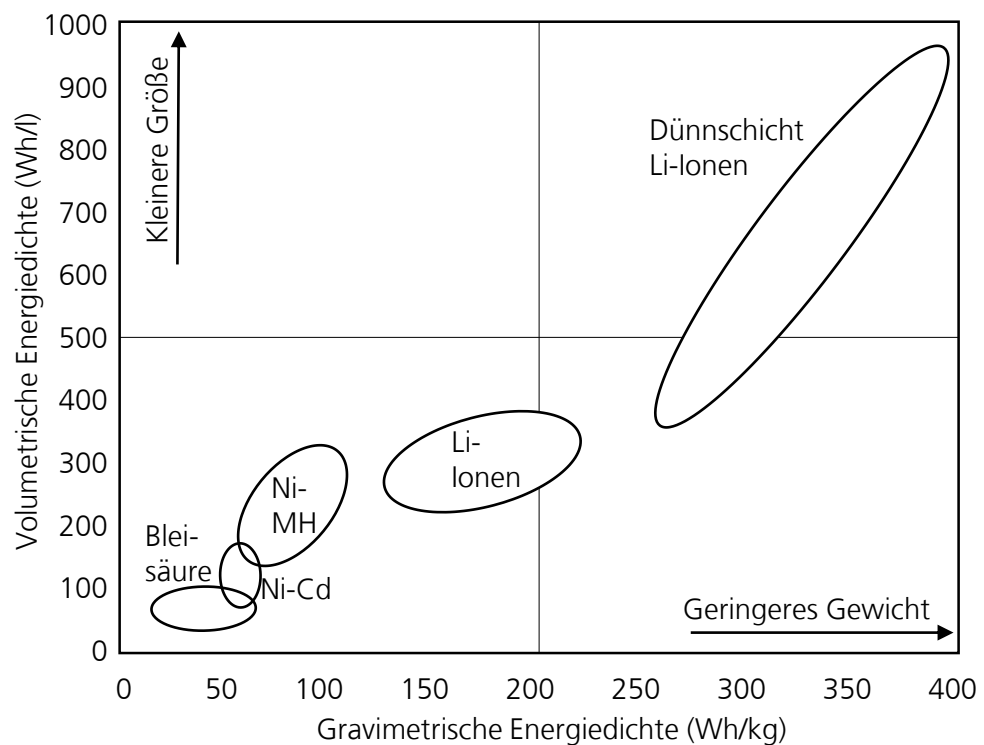
Weiterhin lässt sich mit der Zyklenstabilität eine Aussage darüber treffen, wie oft eine Batterie geladen und entladen werden kann, da die verfügbare Kapazität aufgrund der Belastung der aktiven Massen abnimmt. Dazu wird zumeist die Entladetiefe, auch DOD (englisch: depth of discharge), angegeben, da hiervon die Anzahl der ertragbaren Zyklen ab-

hängt. Je nach Zellentyp entspricht eine tiefe Entladung und anschließende Beladung einem Anteil von 80–100% der Nominalkapazität [BIR13].

## 2.2 Batterietypen

Zu den bekanntesten Akkumulatortypen gehören der Blei-Säure Akkumulator, der Nickel-Basis Akkumulator und der Lithium-Ionen-Akkumulator. Seit Beginn der neunziger Jahre existiert zudem der Batterietyp der Dünnschicht-Feststoffbatterie, welche zu den Lithium-Ionen-Batterien zählt. Insbesondere diese Batterievariante wird zu den leistungsstärksten Batterietypen gezählt, was auf ihre hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichte zurückzuführen ist [PAT07]. In der folgenden Darstellung sind die spezifische Energie und die Energiedichte der gängigsten Batterietypen dargestellt [LAN09].

Bild 6:  
Spezifische Energie und Energiedichte der gängigsten Batterietypen, nach [LAN09], [PAT07]

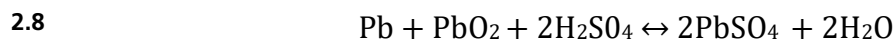


Das Ziel der Batterieentwicklung ist es, die Energie- und Leistungsdichte von Akkumulatoren stets weiter zu erhöhen, ohne dabei ebenfalls das Volumen bzw. das Gewicht zu steigern. In Bild 6 sind diese Ausprägungen

für unterschiedliche Batterietypen dargestellt [BOH12]. Im Folgenden sollen diese Batterietypen näher erläutert werden.

### 2.2.1 Blei-Säure Akkumulatoren

Blei-Säure Akkumulatoren (Pb) werden üblicherweise in Kraftfahrzeugen als Starterbatterien eingesetzt. Der Blei-Säure Akkumulator besitzt eine vergleichsweise niedrige Energiedichte von 30 Wh/kg und existiert in offener Bauweise mit flüssigem Elektrolyt und geschlossener Bauweise mit einem gelförmigen Elektrolyten (Gel-Akku). Der Elektrolyt ist in der Regel Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Wird der Blei-Akku entladen, bildet sich an beiden Elektroden Bleisulfat (PbSO<sub>4</sub>), im geladenen Zustand bildet sich an der Kathode Bleidioxid (PbO<sub>2</sub>) und an der Anode Blei (Pb). Die Gesamtreaktion ist [KOH96], [WIE15]:



Blei-Säure Akkumulatoren zählen zu den Konversionsbatterien, besitzen eine Zellenspannung von etwa 2 Volt und zeichnen sich durch niedrige Gesamtkosten durch die Verwendung von günstigen Ausgangswerkstoffen aus.

### 2.2.2 Nickelbasierte Akkumulatoren

Nickelbasierte Akkumulatoren werden insbesondere im Bereich der tragbaren Elektronikgeräte verwendet. Die Energiedichte von nickelbasierten Akkumulatoren liegt im Bereich von 40 bis 110 Wh/kg und ist damit wesentlich höher als bei Blei-Säure Akkumulatoren. Als Vertreter der nickelbasierten Akkumulatoren sind der Nickel-Cadmium (NiCd) Akkumulator und der Nickel-Metallhydrid (NiMH) Akkumulator zu nennen. Letztere haben die Nickel-Cadmium Akkumulatoren ersetzt, da Cadmium hochgiftig ist und durch das europäische Parlament das Inverkehrbringen aller Batterietypen mit einem Anteil von mehr als 0,0005 Gewichtsprozent Quecksilber oder mehr als 0,002 Gewichtsprozent Cadmium bis auf wenige Ausnahmen verboten wurde [BES15], [EUR06]. Als Elektrolyt kommt für beide Typen meistens Kaliumhydroxid sowie Nickelhydroxid zum Einsatz. In einem geladenen NiCd-Akkumulator besteht die Anode aus einer Schicht Cadmium (Cd) und die Kathode aus einer Schicht aus Nickel(III)-oxidhydroxid (NiOOH). Wird der Akkumulator entladen, so wird das Cadmium der Anode zu Cadmiumhydroxid (Cd(OH)<sub>2</sub>) oxidiert, während die Kathode zu

Nickel(II)-Hydroxid  $\text{Ni(OH)}_2$  reduziert wird. Damit werden an der positiven Elektrode Wasserstoff-Ionen eingelagert, während an der negativen Elektrode eine Konversion des Cadmiums vollzogen wird [BIR13]. Die Gesamtreaktionsgleichung im geladenen und entladenen Zustand lautet, [DIE13]:



In NiMH-Akkumulatoren wird anstelle von Cadmium Wasserstoff verwendet und eine Einlagerung der Wasserstoff-Ionen findet reversibel an beiden Elektroden statt [BIR13]. Die Anode besteht dabei aus einer Metalllegierung, wie Nickel, Titan oder Vanadium, und kann Wasserstoff durch den Aufbau eines Metallhydrids im Kristallgitter einlagern. Die Gesamtreaktion eines NiMH Akkumulators lautet gemäß [DIE13] vereinfacht:



Sowohl NiCd-Akkumulatoren wie auch NiMH-Akkumulatoren besitzen beide eine Zellspannung von etwa 1,2 V, wobei die spezifische Energiedichte des Ni-MH-Akkumulators die Energiedichte des Nickel-Cadmium-Akkumulators um circa 30-40% übertrifft [TRU98].

Das Prinzip der Ein- und Auslagerung von Ionen in der Gitterstruktur der Elektroden wird Interkalation genannt und ist als wesentlicher Unterschied zu Konversionsbatterien mit wässrigem Elektrolyten zu bezeichnen. Der Elektrolyt dient nur als Ionenleiter und geht bei Interkalationsbatterien keine Wechselwirkung mit den Elektroden ein, welche nicht chemisch auf- und abgebaut werden. Damit ändert der Elektrolyt nicht seine Konzentration und die Masse der Elektroden bleibt erhalten. NiCd Akkumulatoren stellen somit eine Mischform dar, während NiMH Akkumulatoren reine Interkalationsbatterien sind [BIR13].

### 2.2.3 Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Der Anwendungsbereich von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist hauptsächlich bei besonders energieintensiven Produkten wiederzufinden. Dazu zählen unter anderem Digitalkameras, Smartphones, Laptops oder Elektrowerkzeuge, die ohne die Nutzung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in der heutigen Zeit nicht denkbar wären. Parallel dazu gehören Lithium-Ionen-

nen-Akkumulatoren zum Hauptaugenmerk der Forschung an elektrochemischen Speichermedien [BRE09], [OER08]. Wichtig sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren auch in ihrer Form als Speichermedien für andere energieintensive Geräte und beispielsweise elektrisch betriebene Fahrzeuge, da sie eine hohe Energie- und Leistungsdichte aufweisen [BRE09], [DIE14]. Bemerkenswert an Lithium-Ionen-Batterien ist vor allem, dass sich ihre Leistungsdichte innerhalb von circa 10 Jahren beinahe verdoppeln ließ [CRA12]. Aufgrund der vielfachen Kombinationsmöglichkeiten von Elektrolyten mit einer Variation von Elektrodenmaterialien, können unterschiedliche Lithium-Ionen-Akkumulatoren hergestellt werden, die sich in ihren Merkmalen voneinander unterscheiden [STE10]. Die Grundlage des Speichervorgangs der Energie ist die Interkalation und damit die Einlagerung von Lithium-Atomen in das Elektrodenmaterial. Die Ionen werden somit zwischen den Elektroden hin- und hergeschaukelt, weshalb das Prinzip der Interkalationsbatterie auch als Schaukelstuhl-Prinzip (rocking chair) bezeichnet wird. Die Lithiumionentechnologie zeichnet sich nicht nur durch die hohe Energiedichte, sondern auch durch eine hohe Leistungsdichte aus [CRA12].

Auf dem Markt eingeführt wurden Li-Ionen-Interkalationsbatterien im Jahr 1990 von der Firma Sony [NAZ09]. Für die Anode wird in der Herstellung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren oftmals Graphit als Werkstoff und für die Kathode ein Lithium-Metalloxid genutzt [OER08]. Wasserfreie organische Lösungsmittel, Lithium enthaltene Salze und andere Additive zählen zu den Inhaltsstoffen flüssiger Elektrolyten. Häufig wird Lithiumhexafluorophosphat-Salz ( $\text{LiPF}_6$ ) in Lösungsmitteln eingesetzt, womit eine Lithium-Ionen-Leitfähigkeit von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  S/cm erreicht wird [HUB13]. Dabei kann ein Elektrolyt auch durch feste bzw. gelartige Folien auf Polymerbasis realisiert werden, sowie auch durch Feststoff-Dünnschichten [BRE09], [DIE14]. Abhängig von den genutzten Inhaltsstoffen kommt es bei der Herstellung zu einer Hochleistungs- oder Hochenergiebatterie, was auf die verschiedenen Energiedichten und Charakteristika der Werkstoffe zurückzuführen ist [CRA12]. In der folgenden Formel sind die Einzel- und Gesamtreaktionsvorgänge in einem Lithium-Ionen-Akkumulator mit einer Kathode aus lithiiertem Cobaltoxid ( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ) und einer Anode aus Graphit ( $\text{C}_6$ ) zu sehen [OER08], [LAU08].

2.11

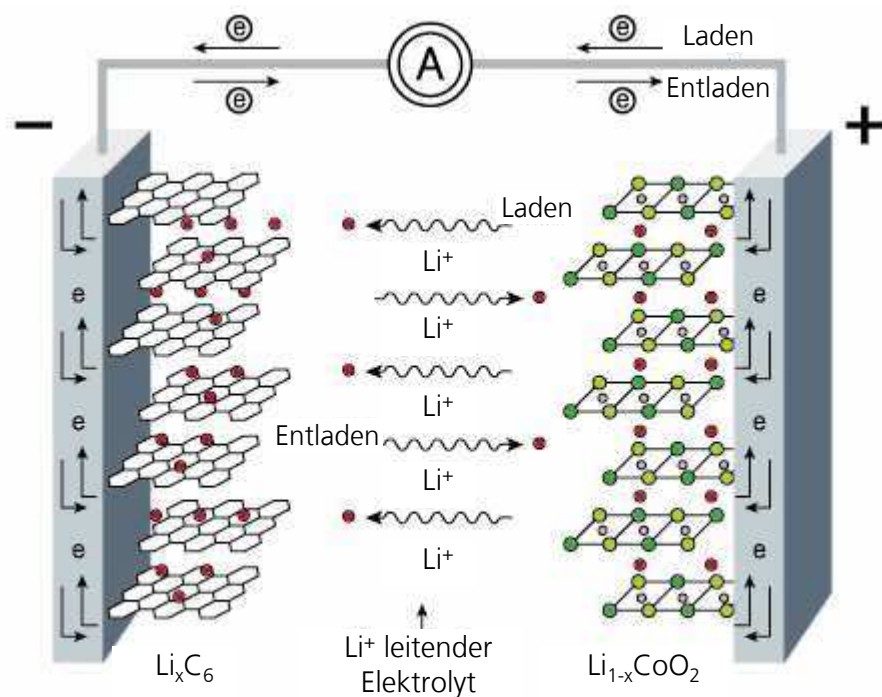
Anode:  $\text{Li}_x\text{C}_6 \leftrightarrow \text{C}_6 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$

Kathode:  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{LiCoO}_2$

Gesamt:  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6 \leftrightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$

Während des Entladens wird ein Lithium-Ion von der Graphit-Anode durch den Elektrolyten zur Kathodenseite transferiert, wohin sich auch das dazugehörige Elektron bewegt. Dort angekommen diffundiert es in das Wirtsgitter der Cobaltoxid-Kathode.

Bild 7:  
Schematischer  
Aufbau der Li-  
thium-Interkalati-  
ons-Batterie, nach  
[LAU08]



Der Ladeprozess läuft umgekehrt ab. Unter Anlegen einer äußeren Spannung bewegt sich das Lithium-Ion von der positiven  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  Elektrode über den Elektrolyten bis hin zur Anode, wo es eingelagert wird. Das dazugehörige Elektron wird entsprechend von der  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Seite über den äußeren Stromkreis zum lithiierten Graphit ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) bewegt [BRE09]. Eine solche Lithium-Ionen-Zelle hat eine Nennspannung von 3,6 Volt und liegt damit weit über der Zellspannung von nickelbasierten Zellen. Die wieder



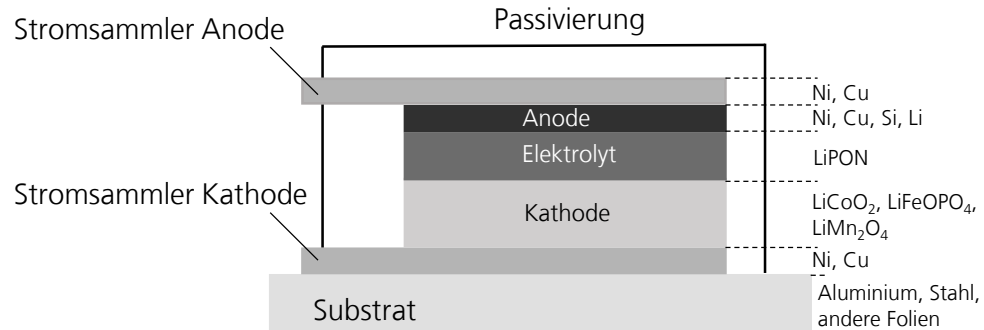
aufladbare Knopfbatterie CP 1254 A3 von Varta Microbattery verfügt beispielsweise über Abmessungen von zumindest 12,1 mm Durchmesser bei einer Höhe von 5,4 mm und wiegt 1,6 Gramm [VAR15].

#### **2.2.4 Lithium-Ionen Dünnschichtbatterien**

Bedingt durch den Trend der Miniaturisierung von elektrischen Systemen haben sich die Abmessungen von mobilen Geräten und Sensoren in den letzten Jahren stark verringert. Mikroprozessoren und mikroelektronische Systeme (MEMS) weisen Größen von nur noch wenigen Mikrometern aus [COO08]. Zugleich benötigen diese Systeme eine zuverlässige und leistungsstarke Energieversorgung. Durch die Integration von flexibel gestaltbaren Feststoffbatterien in Dünnschichtbauweise lässt sich diese Forderung erfüllen [SRI10]. Mögliche Einsatzbereiche der neuartigen Feststoffbatterien sind CMOS-Halbleiterspeicher (complementary metal-oxide-semiconductor), Smartcards, RFID Tags, Wearables und medizinische Implantate. Aber auch die Speicherung größerer Energiemengen ist mit Batterien in Dünnschichttechnik denkbar und Marktanalysen zeigen ein signifikantes Potential [HE16].

In der folgenden Abbildung ist der schematische Aufbau einer Dünnschichtbatterie mit der Benennung möglicher Schichtmaterialien gezeigt. Die Batterie besteht aus den wesentlichen Bauelementen Anode, Elektrolyt und Kathode. Diese sind schichtweise aufeinander auf einem Substratmaterial aufgebracht. Der Hauptunterschied zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien liegt in der Verwendung eines festen Elektrolyten. Die Schichtdicken der einzelnen Komponenten liegen im Bereich von wenigen Mikrometern, zusammen mit dem Substrat beträgt die Batteriehöhe weniger als 100  $\mu\text{m}$  [NAT05]. Über dem Schichtstapel liegt eine Passivierungsschicht, die als Verkapselung, insbesondere für die reaktive Lithiumschicht, dient [SAL09].

Bild 8:  
Typischer Aufbau  
einer zweidimen-  
sionalen Dünnschichtfestkörper-  
batterie,  
nach [BAT00]



Als Dünnschichtbatterien haben sich Lithiumcobaltoxid-Systeme mit LiPON-Elektrolyten durchgesetzt [BOH12] und sind mittlerweile kommerziell erhältlich. Aufgrund der eingesetzten Herstellungsverfahren sind sie jedoch nur zu sehr hohen Preisen und in geringen Stückzahlen verfügbar.

Zur Herstellung von Dünnschichtbatterien wird zumeist ein elektrisch leitfähiges Substrat verwendet oder ein Stromsammler durch DC-Sputtern abgeschieden. Auf diesen wird anschließend die Kathode, üblicherweise mittels Magnetron-Sputtern, aufgebracht. Im Fall einer LiCoO<sub>2</sub> Kathode wird dieser Schritt zur Ausbildung und Erhöhung der Kristallinität von einem Tempersschritt auf 400 °C bis 700 °C gefolgt [BOH12]. Teil derzeitiger Forschungsbestrebungen ist daneben die Verwendung von Sol-Gel-Verfahren, chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) und physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) [KOH14], um die Ausbringung bei der Schichtherstellung zu erhöhen. Nach weiterem Abscheiden der Elektrolytschicht und dem Aufbringen einer Anodenschicht liegt der Zellstapel vollständig vor. Die Anode wird über einen Stromleiter in Form dünner Folien oder abgeschiedenen Leiterbahnen kontaktiert, während zumeist elektrisch leitfähige Substrate die Kontaktierung der Kathode übernehmen.

## 2.3 Materialien für Dünnschichtbatterien

Im Folgenden sollen die Materialien für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien auf Basis des Kathodenmaterials Lithiumcobaltoxid näher erläutert werden. Zwar existieren neben Lithiumcobaltoxid andere Materialkombinationen und Kathodenmaterialien für Dünnschichtbatterien, wie beispielsweise LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, häufig mangelt es aber an der elektrochemischen Kompatibilität und Stabilität der Schichtmaterialien im Schichtstapel.

### 2.3.1 Trägersubstrat

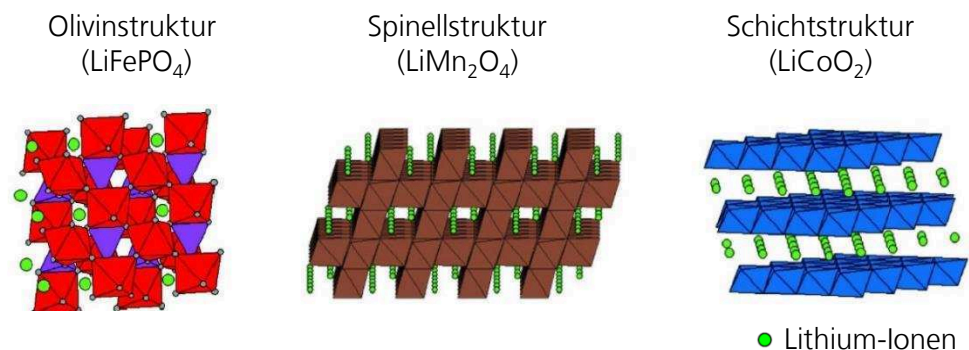
Als Trägersubstrat kann grundsätzlich jedes Substrat aus Metall, Keramik, Kunststoff oder Silizium verwendet werden, welches eine möglichst glatte Oberfläche für die Abscheidung der Elektroden-schicht bietet, deren Rauheit geringer als die Elektroden-schichtdicke ist. Je nach Abscheidungs- oder Temperprozess ist zudem eine gewisse Temperaturstabilität von Relevanz. Wenn nichtleitende Substrate verwendet werden, muss zwischen der Elektrode und dem Substrat ein Stromsamm-ler aus Platin, Gold, Nickel, Kupfer oder Vanadium aufgebracht werden. Flexible Substrate bieten dabei die Möglichkeit biegsame und anpassbare Batterien zu entwickeln [BÜN15].

Als Trägersubstrat wird für Dünnschichtbatterien daher eine möglichst dehnungsstabile Folie verwendet. Da bei der aufeinanderfolgenden Beschichtung mit den Batteriematerialien erhöhte Temperaturen auftreten, sind Kunststoff-folien nur eingeschränkt nutzbar. Insbesondere wird zur Erzeugung der Kristallstruktur von Kathoden, wie  $\text{LiCoO}_2$ , eine Erwärmung auf 400 °C bis 700 °C benötigt. Diese Temperatur kann in Grenzen durch Aluminium ertragen werden, weshalb es für Rolle zu Rolle Prozesse als leichte und flexible Folie in Dicken von wenigen 10 µm für Dünnschichtbatterien verwendet werden kann. Zudem wird Aluminiumfolie mit einer Nickel-Vanadium Schicht von wenigen hundert Nanometern versehen. Diese dient als Stromsamm-ler [RIE09] sowie zur Verbesserung der Haftung der Lithiumcobaltoxid-Kathode. Ebenso dient eine Nickelbeschichtung als Diffusionsbarriere unterhalb der Kathode, um die Diffusion von Aluminium in die Kathodenschicht  $\text{LiCoO}_2$  beim Temperprozess zu verhindern. Die Nickelschicht wird mittels Sputtern auf die Aluminiumfolie aufgebracht. Um im Rolle zu Rolle Prozess eine hohe Abscheiderate zu erzielen, wird das Magnetronsputtern verwendet. Soll Nickel mittels Magnetronsputtern verarbeitet werden, muss jedoch der Ferromagnetismus des Nickels aufgehoben werden. Dazu wird dem Nickel das Übergangsmetall Vanadium in Konzentrationen von bis zu 10 Atomprozent beige-mischt, wodurch die magnetische Suszeptibilität herabgesetzt wird und das Material paramagnetisch wird [ARA64], sodass Nickel-Vanadium im Magnetronsputtern prozessierbar ist.

### 2.3.2 Kathodenmaterial $\text{LiCoO}_2$

Interkalationsverbindungen mit Olivin- ( $\text{LiFePO}_4$ ), Spinell- ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) oder einer Schichtstruktur ( $\text{LiCoO}_2$ ) (vgl. Bild 9) eignen sich als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Akkumulatoren [BAZ06]. Diese Strukturen weisen Ebenen bzw. Kanäle auf, die eine schnelle Umlagerung der Ionen begünstigen, da sich die Lithium-Ionen in den darin befindlichen Freiräumen gut bewegen können.

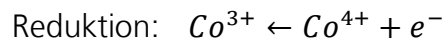
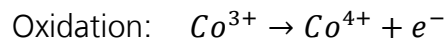
Bild 9:  
Strukturen von Interkalationsverbindungen für Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien,  
Quelle [BAZ06]



Von diesen Interkalationsverbindungen wird die Schichtstruktur (Interkalationsverbindung  $\text{LiCoO}_2$ ) am häufigsten eingesetzt. Der Grund dafür liegt in der hohen resultierenden Zellspannung, auf die viele Elektronikkomponenten ausgelegt sind [BOH12]. Zudem besitzt  $\text{LiCoO}_2$  ein hohes elektrochemisches Potential, eine hohe spezifische Kapazität sowie eine hohe Zyklenstabilität und einfache Synthetisierbarkeit.  $\text{LiCoO}_2$  wird vornehmlich mittels RF-Magnetron-Sputtern in dünnen Schichten abgeschieden [KOK96], [BAZ06], wobei auch die Aufbringung mittels Sol-Gel Verfahren möglich ist [KIM00]. Nachteilig wirken sich die hohen Kosten für das Cobalt, sein Gewicht, seine Toxizität und die Umweltunverträglichkeit aus.  $\text{LiCoO}_2$  wird zur Ausbildung von stabilen Kristallstrukturen auf  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , bei der die Tieftemperaturphase vorliegt, auf bis zu  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , bei der die Hochtemperaturphase vorliegt, erhitzt. Die Tieftemperaturphase besitzt eine kubische Spinellstruktur, während die Hochtemperaturphase eine rhomboedrische Schichtstruktur aufweist [BOH12]. Die Dichte von  $\text{LiCoO}_2$  ist von der Kristallstruktur abhängig und beträgt in etwa  $5\text{ g/cm}^3$  [ANT94].

Das schichtartig aufgebaute Lithiumcobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) ist der lithiierten Übergangsmetalloxide zuzuordnen. Das Cobaltoxid ist das Wirtsgitter, in welches die Lithium-Ionen eingelagert werden. Beim Laden des Akkumulators deinterkalieren Lithium-Ionen aus der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht heraus und das Cobalt wird oxidiert [BOH12]. Beim Interkalieren der Lithium-Ionen in die Kathode (Entladen) wird das Cobalt wieder zu  $\text{Co}^{3+}$  reduziert. Die Nennspannung von Li-Ionen Zellen mit Graphitanoden beträgt 3,6 Volt (vgl. Abschnitt 2.2.3). In der folgenden Formel wird die Reaktionsgleichung für den Interkalationsvorgang im Cobaltoxidgitter der Batterie dargestellt.

2.12



Durch die Aus- und Einlagerung von 50 % der Lithium-Ionen werden die Gitterparameter nur geringfügig verändert, sodass keine mechanische Zerstörung des Cobaltoxidgitters stattfindet. Die Ladeschlussspannung liegt bei Batterien mit  $\text{LiCoO}_2$ -Kathoden bei 4,2 Volt, was einer Deinterkalation von 50 % der Lithium-Ionen aus der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht entspricht. Bei einer vollgeladenen Lithium-Ionen Batterie liegt demnach  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  vor, welches eine theoretische spezifische Kapazität von  $Q_{\text{spez}} = 137 \text{ mAh/g}$  aufweist [ANT04], [BAT00]. Daraus resultiert unter anderem die hohe Zyklenstabilität bei der Verwendung von  $\text{LiCoO}_2$  [BOH12].

Beim elektrischen Überladen der Batterie (Spannung über 4,2 Volt) erhöht sich die  $\text{Co}^{4+}$ -Konzentration im Cobaltoxidgefüge und es kann rasch zu irreversiblen Veränderung der Cobaltoxidstruktur kommen. Die nun elektrochemisch inaktiven Teile der Kathodenschicht tragen nicht mehr zur Kapazität des Akkumulators bei. Auch die elektrische Tiefenentladung der Batterie (die  $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ -Schicht wird mit Lithium-Ionen überladen) führt zu irreversiblen Schäden im Gefüge des Wirtsgitters. Dieser irreversible Vorgang wird als Tiefenentladung bezeichnet und entsteht bei Lithium-Ionen-Akkus ab einer Zellspannung von 2,5 Volt [BIN06].

Die Kapazität einer Dünnschichtbatterie ist also primär von der Kathodenschicht und deren Einlagerungsmöglichkeiten abhängig. Zur Steigerung der Kapazität ist es erforderlich, das Volumen der Interkalationsverbindung zu steigern. Dies kann entweder durch Vergrößerung der aktiven Oberfläche, durch welche die Lithium-Ionen hindurchtreten, oder durch einer Verringerung der Schichtdicke der Elektrode erreicht werden [KOH14].

### 2.3.3 Festkörperelektrolyt LiPON

Im Gegensatz zu Polymer- oder Flüssigelektrolyten weisen Festkörperelektrolyte eine deutlich geringere ionische Leitfähigkeit auf, sind jedoch mechanisch wesentlich stabiler. Ein verbreiteter Festkörperelektrolyt ist Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON). LiPON wurde 1992 von Bates et al. als amorpher Festkörperelektrolyt vorgestellt [BOH12]. Es besitzt bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  [YOO08] und weist eine gute Langzeitstabilität gegen metallisches Lithium auf [BAT92]. Damit ist seine ionische Leitfähigkeit um drei bis vier Zehnerpotenzen schlechter als die von flüssigen Elektrolyten mit Leitsalzen, weshalb eine entsprechend dünne Schicht aus Feststoffelektrolyt notwendig ist, wodurch die Diffusionswege und die Diffusionsdauer für die Lithium-Ionen verkürzt werden.

Die chemische Struktur von LiPON ist die eines amorphen Glases, in dem Sauerstoff in Teilen durch Stickstoff ersetzt wird. Die Dichte von LiPON beträgt etwa  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , und eine elektrochemische Stabilität gegenüber Lithium ist bis zu 5,5 Volt gegeben [DUD99], [XU13]. Das gängige Verfahren zum Aufbringen der LiPON-Schicht ist das Abscheiden durch reaktives RF-Magnetron-Sputtern, wobei ein Lithiumphosphat-Target ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) in Stickstoffatmosphäre verwendet wird [MAN15]. Um bei der Abscheidung eine vollständige Abdeckung der Oberfläche der Elektroden zu gewährleisten, müssen die Grenzflächen daher möglichst homogen und flach sein. Im Falle eines flüssigen Elektrolyten würde dies entsprechend durch die Benetzung der Gegenseiten kompensiert [KIM15].

### 2.3.4 Anodenschicht Lithium

Als Anodenschicht kommen für Feststoffbatterien sowohl Schichten mit Verbindungen aus Zinn oder Silicium als auch metallische Schichten aus Nickel, Kupfer oder Lithium in Betracht. Nickel und Kupferschichten fungieren in diesem Fall als Stromsammelr, an deren Grenzfläche bei der ersten Ladung der Batterie eine metallische Lithiumschicht aus den Lithium-Ionen der Kathode entsteht und so die Anode bildet [BÜN15]. Die Verwendung von metallischem Lithium als Anode ist jedoch weit verbreitet und wird in ersten, kommerziell erhältlichen Feststoffbatterien eingesetzt.

Lithium ist das dritte Element im Periodensystem und gehört zur Gruppe der Alkalimetalle. Es ist mit  $0,534 \text{ g/cm}^3$  das leichteste aller Leichtmetalle und besitzt die geringste Dichte der unter Standardbedingungen festen

Elemente. Lithium ist als typisches Metall zudem ein guter Strom- und Wärmeleiter [BIN06]. Wie alle Alkalimetalle ist Lithium reaktiv und reagiert mit den meisten Elementen und Verbindungen unter Wärmeabgabe [TRU98]. Lithium besitzt mit -3,045 Volt das niedrigste Normalpotential im Periodensystem, ist demnach das unedelste aller Elemente und eignet sich deshalb hervorragend für die Nutzung in Batterien. Durch das geringe Normalpotential lassen sich große Zellspannungen und hohe Energiedichten erzeugen. Wie auch andere Alkalimetalle kristallisiert Lithium bei Standardbedingungen in einem kubisch-raumzentrierten Gitter [BIN06]. Im Jahr 2011 lag die Lithiumproduktion bei 34.000 t weltweit. Für die stark wachsende Branche der Batterieproduktion wurden hiervon ca. 27 % (9.180 t) verwendet [DAV10].

## 2.4 Realisierungen

Nachdem im Bereich der Festelektrolytbatterien von John Bates et al. [BAT92] und der Firma Oak Ridge Micro Energy Inc. im Jahr 1992 erste Erfolge erzielt wurden, sind auch andere Anbieter der neuartigen Speichertechnologie in den Markt eingetreten. Erste Modelle sind daher kommerziell erhältlich und werden in Kleinserien produziert. Mehrheitlich werden dabei Batteriesysteme mit Lithiumphosphoroxynitrid als Elektrolyt und Lithiumcobaltoxid als Elektrode verwendet, wie auch in Zellen der Firma Front Edge Technology [BIR13]. Weitere Anbieter sind die Firmen Cymbet, Infinite Power Solutions (IPS) und STMicroelectronics. Häufig werden Lithiumanoden verwendet, die Zelle M250 der Firma Ilika besitzt hingegen eine Anode aus Silizium. Das Angebot richtet sich an Integratoren, welche die dünnen Batterien in eigene Schaltkreise verbauen, sodass häufig Sets zur Zellüberprüfung und externe Laderegler mit erworben werden können [COL15]. Dabei unterscheiden sich die angebotenen Zellen in ihren Abmessungen und Leistungswerten, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 2:  
Übersicht über  
kommerziell er-  
hältliche Dünnschichtbatterien

	Illica Ste-reax [ILI16]	CYMBET Enerchip [CYM16]	IPS Thinergy [IPS11] [IPS12]	STMicro-electronics [STM14]	Front Edge Technol. [FET16]
Modell	M250	CBC005 / CBC050	MEC 201 / MEC 202	EFL700A39	Nanoenergy
Kapazität [mAh]	0,25	0,005 / 0,05	1,0 / 2,2	0,7	1,0 / 5,0
Nominalspannung [V]	3,5	3,8	3,9	3,9	
Abmessungen [mm x mm]	10 x 10	1,7 x 2,25 5,7 x 6,1	25,4 x 25,4 25,4 x 50,8	25,7 x 25,7	20 x 25 42 x 25
Höhe [µm]	750	200	170	220	100
Betriebsbereich [°C]	-20 bis 100	-40 bis 70	-40 bis 85	-20 bis 60	-40 bis 100
Zyklische Lebensdauer bis 80 % Restkapazität bei 25 °C	>5000 Zyklen bei 10 % DoD	1000 Zyklen bei 50 % DoD	>5000 Zyklen bei 100 % DoD	4000 Zyklen bei 100% DoD	>1000 Zyklen bei 100% DoD

In der folgenden Abbildung sind Dünnschichtbatterien der Hersteller STMicroelectronics und Infinite Power Solutions abgebildet. Es handelt sich in beiden Fällen um Batterien mit den ungefähren Abmessungen 25 mm x 25 mm, siehe obige Tabelle.

Bild 10:  
Dünnschichtbatterien der Hersteller Infinite Power Solutions links (eigene Fotografie) und STMicroelectronics rechts, [STM14]



Das Modell Thinergy MEC201 verfügt über seitliche Ableiter, während die Batteriezelle EFL700A39 der Firma STMicroelectronics frontseitig kontaktiert wird.





### 3 Grundlagen zur Lasermaterialbearbeitung mit gepulsten Strahlquellen

Die Einteilung von Laserstrahlquellen bezüglich ihrer Bauart erfolgt innerhalb der Laserklassen Diodenlaser, Festkörperlaser, Gaslaser und Freielektronen-Laser. Zur Einordnung der unterschiedlichen Arten der Laserstrahlung werden vorwiegend die Wellenlänge und die zeitliche Leistungsmodulation herangezogen [EIC15]. Die Wellenlänge des von einer Laserstrahlquelle emittierten Lichts zeichnet sich durch eine hohe Kohärenz und Monochromasie aus und kann im Bereich von Ultraviolett (UV) bis Infrarot (IR) liegen. So wird die Grundwellenlänge von Nd:YAG Festkörperlaser bei 1064 nm im nahen IR-Bereich. Gleichzeitig bieten sich die aus dieser Grundwellenlänge mittels Frequenzverdopplung und –verdreifachung erzeugten Wellenlängen 532 nm (sichtbarer Bereich, grün) und 355 nm (Ultraviolett) je nach Anwendungsfall zur Nutzung an [DOH10]. Die zeitliche Leistungsmodulation lässt sich zunächst in kontinuierliche (cw-) Laser (cw = continuous wave) und gepulste Laser unterteilen. Gepulste Laser werden ferner anhand ihrer Pulsenergie  $E_p$  (in Joule) und ihrer Pulsdauer  $\tau$  (in Sekunden) unterschieden [EIC15]. Dabei lassen sich grob drei Kategorien feststellen, innerhalb derer sich die Pulsdauer erstreckt (siehe Tabelle 3). Die Pulsdauer reicht von vergleichsweise langen Dauern einiger Millisekunden (ms,  $10^{-3}$  Sekunden) und Mikrosekunden ( $\mu$ s,  $10^{-6}$  Sekunden) über Nanosekunden (ns,  $10^{-9}$  Sekunden) bis hin zu Pikosekunden (ps,  $10^{-12}$  Sekunden) und Femtosekunden (fs,  $10^{-15}$  Sekunden).

Tabelle 3:  
Einteilung der Laserstrahlquellen,  
nach [FOR16]

Bezeichnung	Pulsdauerbereich
Pulslaser	$\tau > 1 \mu\text{s}$
Kurzpulslaser	$1 \mu\text{s} > \tau > 100 \text{ ps}$
Ultrapulslaser	$100 \text{ ps} > \tau$

Im Gegensatz zu cw-Lasern erfolgt die Leistungsabgabe bei gepulsten Strahlquellen innerhalb einzelner Pulse mit hoher Spitzenleistung. Für eine gleichbleibende mittlere Leistung  $P$  (in Watt) steigt entsprechend die Pulsspitzenleistung  $P_{\text{Puls}}$  (in Watt) für kürzer werdende Pulse, sofern die Pulse mit derselben Wiederholrate emittiert werden. Die Pulsspitzenleistung ist der Quotient aus der Pulsenergie  $E_p$  und der Pulsdauer  $\tau$  eines Laserpulses.

### 3.1

$$P_{Puls} = \frac{E_p}{\tau}$$

Derartige Pulse können bei den oben angegebenen Pulsdauern im ps- und fs-Bereich Spitzenleistungen von einigen Megawatt bis Gigawatt erreichen, obwohl die mittlere Leistung der Strahlquelle 100 Watt nicht übersteigt [FOR16].

Bei der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Materie spielt die Pulsdauer eine besondere Rolle. Je kürzer die Wechselwirkungszeit des eintreffenden Laserpulses ist, desto weniger Zeit steht im Material für die Diffusion der Wärme ins Werkstück zur Verfügung. Werden zudem Pulse mit einer hohen Intensität verwendet, ist die Erwärmung des Materials gehemmt und die Bindungen zwischen den Atomen des Stoffs werden aufgebrochen, sodass das Material ablatiert [DOH10] und eine weitere Erwärmung minimiert wird. Dies resultiert in einer geringen thermischen Eindringtiefe (siehe Abschnitt 3.2 - Wechselwirkung mit Materie).

## 3.1 Optische Grundlagen

Die Ausbreitung der Laserstrahlung wird allgemein mit der paraxialen Optik beschrieben. Diese nähert die Ausbreitung des fokussierten Laserstrahls gemäß einer Gaußverteilung an. Für die Betrachtung des Laserabtrags im Rahmen dieser Arbeit sind die wesentlichen Parameter der Laserstrahlung im Folgenden beschrieben.

### 3.1.1 Strahleigenschaften

Die Fokussierbarkeit von Laserstrahlung wird gemäß der ISO Norm 11146 über die Beugungsmaßzahl  $M^2$  beschrieben. Die Beugungsmaßzahl vergleicht den Divergenzwinkel des realen Strahls mit dem eines idealen Gaußstrahls. Der Wert von  $M^2$  ist stets größer als eins. Seltener wird auch der Kehrwert von  $M^2$  verwendet, welcher zumeist als Parameter K deklariert ist. Weiterhin ist die Angabe des Strahlparameterprodukts ( $SPP$ ) eine Möglichkeit der Beschreibung der Strahlgüte. Das Strahlparameterprodukt entspricht dem Produkt aus Fernfelddivergenzwinkel  $\theta_F$  und Strahlradius  $w_0$  in der Strahltaile [POP05], [SIL10]. Der Zusammenhang der Größen untereinander sowie in Zusammenhang mit der Wellenlänge  $\lambda$  ist in Formel 3.2 dargestellt.

3.2

$$SPP = w_0 \cdot \theta_F = M^2 \frac{\lambda}{\pi}$$

Da für die Materialbearbeitung die Strahlungsdichte im Fokus von Interesse ist, spielt der Strahlradius  $w_0$  im Fokus bzw. der Fokussdurchmesser  $d_f$  bei der Lasermaterialbearbeitung eine wichtige Rolle. Sie ist gemäß Formel 3.3 mit der Beugungsmaßzahl  $M^2$ , der verwendeten Fokussierbrennweite  $f$ , dem Strahldurchmesser des Rohstrahls  $D_R$  und einem sogenannten Apodisations-Faktor (APO) verbunden.

3.3

$$w_0 = \frac{APO}{2} \cdot \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{f}{D_R} \cdot M^2 = \frac{d_f}{2}$$

Der APO-Faktor wird durch das Verhältnis des Rohstrahldurchmessers  $D_R$  und der freien Apertur der Fokussieroptik bestimmt. Dieser beträgt den Wert 1,27 für alle Versuche in dieser Arbeit, da die freie Apertur der verwendeten Optiken stets mehr als doppelt so groß wie der Rohstrahldurchmesser ist, vgl. [SIL10].

Dabei ist der Strahlradius in radialer Strahlrichtung als die Entfernung von der geometrischen Strahlmitte definiert, an der die Intensität  $I_0$  auf den  $1/e^2$ -Anteil abgefallen ist [POP05]. Die Intensität eines Laserstrahls gibt die Leistungsdichte innerhalb einer Fläche in der Einheit W/cm<sup>2</sup> wieder. Die Spitzenintensität  $I_0$  im Strahlfokus lässt sich gemäß Formel 3.4 bestimmen. Ausgehend von der Spitzenintensität bestimmt sich die in radialer und axialer Strahlrichtung abnehmende Intensität nach Formel 3.5.

3.4

$$I_0 = \frac{2 P_{Puls}}{\pi w_0^2}$$

3.5

$$I(r, z) = I_0 \left( \frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \cdot e^{-2 \left( \frac{r}{w(z)} \right)^2}$$

Dabei lässt sich der Strahlradius  $w(z)$  entlang der Strahlkaustik des Laserstrahls an einer beliebigen Stelle  $z$  des Strahls wie folgt bestimmen.

3.6

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left( \frac{z}{z_R} \right)^2}$$

In Formel 3.6 gibt die Rayleigh-Länge  $z_R$  den axialen Abstand von der Strahltaile an, bei dem sich die Strahlquerschnittsfläche verdoppelt hat.

Dies geht mit einer Vergrößerung des Strahlradius  $w_0$  um den Faktor  $\sqrt{2}$  einher. Die Rayleigh-Länge ist abhängig von der Fokussierung des Laserstrahls sowie der emittierten Wellenlänge der verwendeten Strahlquelle [POP05].

**3.7**

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$$

Da sich die Kaustik des Strahls im Bereich der Rayleigh-Länge nur minimal aufweitet, ist bei der Lasermaterialbearbeitung darauf zu achten, dass Laserabtragsprozesse in diesem Kaustikbereich betrieben werden. Anderenfalls verringert sich die nutzbare Strahlintensität stark und der Fokus muss bei Abweichungen korrigiert werden. Für die Ablation von Schichten mit Dicken im Bereich einiger Mikrometer sowie im Rahmen dieser Arbeit ist eine Fokuskorrektur jedoch nicht erforderlich [FOR16].

Analog zur Beschreibung der Leistungsdichte im Fokusbereich des Gaußstrahls lässt sich die Energiedichte in  $\text{J}/\text{cm}^2$  im Fokus über die Fluenz  $F_0$  ausdrücken.

**3.8**

$$F_0 = \frac{E_p}{\pi \left(\frac{w_0}{2}\right)^2}$$

Bei der Lasermaterialbearbeitung mit ultrakurzen Pulsen kann der auf dem Werkstück realisierte Abtragsdurchmesser vom berechneten Fokusbereich abweichen. Grund dafür ist die vom Material abhängige Abtragschwelle, welche im Abschnitt 3.2.2 näher behandelt wird.

### 3.1.2 Pulsabstand und Pulsüberlapp

Neben der Strahlleistung und Pulsdauer ist der räumliche Pulsüberlapp ein wesentlicher Parameter bei der Lasermaterialbearbeitung mit gepulsten Strahlquellen. Der Pulsabstand  $P_A$  bzw. der Pulsüberlapp  $P_U$  von zwei aufeinander folgenden Pulsen ergibt sich durch die Relativbewegung zwischen Werkstück und Laserstrahl. Erfolgt die Emission der Pulse und damit deren Auftreffen auf die Werkstückoberfläche schneller als die Zeit, die benötigt wird, um eine Relativbewegung von mindestens einem Fokusbereich zu erzeugen, überlappen sich der bereits bearbeitete Bereich und der neu bestrahlte Bereich. Sofern die Relativbewegung schneller erfolgt, werden die Pulse räumlich getrennt. Der Pulsabstand und -überlapp werden gemäß Formel 3.9 berechnet.

3.9

$$P_A = \frac{v_s}{f_{Rep}}$$
$$P_{\ddot{U}} = 1 - \frac{P_A}{d_f}$$

Dabei sind  $v_s$  die Strahlablengeschwindigkeit,  $f_{Rep}$  die Repetitionsrate und  $d_f$  der Fokussdurchmesser. Die Relativbewegung zwischen Werkstück und Strahlfokus kann über verschiedene Möglichkeiten realisiert werden, welche im Abschnitt 3.4.1 dargestellt sind [FOR16].

## 3.2 Wechselwirkung mit Materie

Durch die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Werkstück wird Energie im Material deponiert, welche zum Laserabtrag der Materie führt. Bei der Überschreitung von materialspezifischen Schwellwerten wird der Werkstückzusammenhalt an der Stelle aufgehoben, an der die Laserstrahlung absorbiert wird. Die hierfür relevanten Größen und Bewertungsverfahren sollen im Folgenden erklärt werden.

### 3.2.1 Energieeinkopplung

Bei der Bestrahlung eines Objekts werden stets unterschiedliche Anteile der einfallenden Laserstrahlung reflektiert, absorbiert und transmittiert. Nur der Teil der Strahlenergie, der im Material absorbiert wird, trägt damit zum Abtrag des Materialvolumens bei. Die Absorption der Strahlung geht mit einer Schwächung der Strahlintensität einher und nimmt mit steigender Durchdringung des Materials zu, analog zur Dämpfung einer elektromagnetischen Welle. Dieser Zusammenhang wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben.

3.10

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

In Formel 3.10 ist  $\alpha$  der materialabhängige Absorptionskoeffizient für die einfallende Strahlung und  $z$  die Tiefe im Material [DOH15]. Die Tiefe im Material, bei der die Ursprungsintensität auf den e-ten Teil abgeschwächt wurde, wird optische Eindringtiefe  $l_\alpha$  genannt und ist der Kehrwert des Absorptionsgrades.

3.11

$$l_{\alpha} = \frac{1}{\alpha}$$

Ausgehend vom Zentrum des bestrahlten Bereichs entwickelt sich durch die Absorption der Strahlung eine Wärmeeinflusszone, in welcher Wärme in den unbestrahlten Bereich abgeleitet werden kann. Im Wesentlichen hängt die Ausbildung dieser Wärmeeinflusszone von der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  des Materials ab. Diese berechnet sich mit der spezifischen Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{th}$ , der Dichte  $\rho$  sowie der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  des Materials gemäß Formel 3.12. [BÄU11].

3.12

$$\kappa = \frac{\lambda_{th}}{\rho \cdot c_p}$$

Zusammen mit der Pulsdauer  $\tau$  lässt sich analog zur optischen Eindringtiefe die thermische Eindringtiefe  $\delta_{th}$  definieren [SCH13].

3.13

$$\delta_{th} = 2\sqrt{\kappa \tau}$$

Die Verwendung der obenstehenden Beziehung für die Wärmeeindringtiefe ist für Pulse von kürzerer Dauer als wenigen Pikosekunden nicht ohne Einschränkungen möglich, da hier die Pulsdauer kleiner oder gleich der Relaxationszeit zur Thermalisierung zwischen Elektronen- und Phononensystem ist [FOE11].

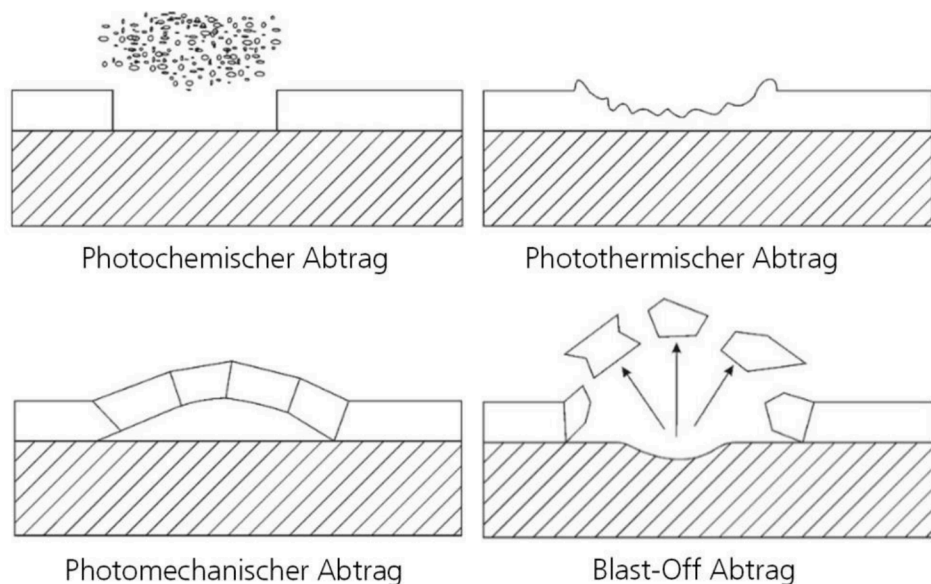
### 3.2.2 Abtragsschwelle

Zur Bestimmung der Abtragsschwelle, welche die Fluenz definiert, bei der erstmalig ein Materialabtrag stattfindet, wird im Rahmen dieser Arbeit eine von J.M. Liu im Dezember 1981 entwickelte Methode verwendet [LIU82]. Der charakteristische Schwellwert für einen Materialabtrag lässt sich nicht direkt messen, sondern muss über eine geometrische Auswertung des Abtragsergebnisses auf der Materialoberfläche erfolgen. Konkret werden hierfür Einzelpulsabträge auf den erzielten Abtragsdurchmesser hin vermessen und mit ihrer Pulsenergie korreliert. Auf Basis einer Untersuchung mit variierenden Pulsenergien kann so der Abtragsschwellwert innerhalb eines Graphen extrapoliert werden. Dazu wird der quadrierte Abtragsdurchmesser auf der Ordinate über der logarithmischen Auftragung der Spitzenintensität auf der Abszisse abgebildet. Durch eine lineare Regression der Messwerte lässt sich am Schnittpunkt mit der Abszisse die Schwellfluenz ablesen [LIU82].

### 3.2.3 Abtragsmechanismen dünner Schichten

Abhängig von Material und Schichtkombination sowie der Pulsdauer und der Wellenlänge, lässt sich das Abtragsverhalten dünner Schichten grob in vier Kategorien einteilen. Zwar treten regelmäßig Kombinationen der Abtragsmechanismen innerhalb eines Abtrags auf, dennoch lassen sich Tendenzen der Abträge anhand der im Folgenden dargestellten Mechanismen feststellen. Schematisch sind die Mechanismen in der nachstehenden Grafik dargestellt [SCH12].

Bild 11:  
Überblick über die  
Abtragsmechanis-  
men dünner  
Schichten,  
Quelle [SCH12]



Der photochemische Abtrag ist insbesondere bei der Ablation von organischen Materialien von Relevanz, wobei zumeist Laserstrahlung im UV-Bereich verwendet wird. Dabei werden die chemischen Bindungen des abzutragenden Materials durch die hochenergetische Strahlung aufgebrochen und das Material wird in Form einer gasartigen Materialdampf Wolke im Fokusbereich sublimiert. Ebenso tritt dieser Abtragsmechanismus bei nichtorganischen Materialien unter Einwirkung ultrakurzer Pulse mit hoher Energie bei einigen Femto- bis zu wenigen Pikosekunden auf. Ein scharf abgetrennter Abtragsbereich in Kombination mit schnell ausgetriebenen Partikeln in Form von molekularen Fragmenten ist die Folge. Dadurch ist die thermische Einwirkung dieses Abtragsmechanismus sehr gering [MEI02], [SCH13].



Wird die notwendige Energie für die Ionisation eines Materials und das Brechen der Bindungen nicht erreicht, so wird es photothermisch abgetragen. Bei der Einwirkung des Pulses wird das Material erhitzt, schmilzt in der Folge und verdampft. Dabei geht das Material in einer Phasenexplosion vom Zustand der überhitzten Flüssigkeit zum Flüssigkeits-Dampfgemisch über [LU02] und wird ähnlich einer Explosion von der Ablationsstelle ausgeworfen. Der Ablationsmechanismus der photothermischen Ablation ist nicht auf Schichten begrenzt sondern auch bei Festkörpern anzutreffen. Der Abtrag ist durch rekondensierte Schmelze und einen kraterartigen Abtragsrand charakterisiert [SCH13].

Der photomechanische Abtrag ist ein spannungsinduzierter Abtragsmechanismus und tritt an der Grenzfläche zwischen einer Schicht und dem darunterliegenden Substrat auf. Er tritt auf, wenn die benötigte Energiemenge für ein Zersprengen der Schicht kleiner ist als die Energie, die für eine Ionisation des Schichtmaterials notwendig ist. Durch die lokale Erwärmung und die damit verbundene Ausdehnung der Schicht werden thermoelastische Spannungen in der Schicht induziert, welche zu einem Zerbrechen oder Abplatzen der Schicht führen [KOU01].

Der vierte Abtragsmechanismus ist der Blast-Off Abtrag, bei dem durch eine Transmission der Laserstrahlung durch die Schicht ein Großteil der Strahlung im Substrat darunter absorbiert wird. Es findet ein Abtrag des Substrats gemäß der drei zuvor beschriebenen Mechanismen statt, wodurch Abtragsprodukte und die Ausdehnung des Substratmaterials zu einem Druckanstieg unter der darüber liegenden Schicht führen. Je nach Elastizität der Schicht platzt diese in der Folge explosionsartig ab [SCH13]. Begünstigt wird dies durch eine geringe Absorption der Strahlung in der Schicht und eine hohe Absorption im Substrat sowie einer geringen Schichtelastizität. Die Splitter der Schicht sind im Umkreis des Abtrags zu finden und führen zu einem wenig konturtreuen Abtrag [SCH12].

### **3.3 Wechselwirkung mit der Atmosphäre**

Aufgrund der hohen Intensität ultrakurzer Laserpulse entstehen bei der Lasermaterialbearbeitung mit gepulsten Strahlquellen häufig dielektrische Durchbrüche im Gas oberhalb des Werkstückes. Dies geht einher mit der Zündung einer kurzlebigen Plasmawolke oberhalb des Werkstückes, welche optisch sichtbar ist [BRE10]. Durch den Materialabtrag infolge des ultrakurzen Pulses entstehen daneben weitere Wechselwirkungseffekte, welche im Folgenden beschrieben werden.

### 3.3.1 Laserinduziertes Dampfplasma

Durch die Verdampfung des Materials bei der Lasermaterialbearbeitung, entsteht eine Zone aus feinen Partikeln oberhalb des Bearbeitungsortes, der mit der Laserstrahlung in Wechselwirkung treten kann. Abhängig von Material und Laserparametern sind diese Partikel wenige Nanometer bis hin zu einigen Mikrometern groß und formieren Cluster im Materialdampf [SEM07]. Der Materialdampf wird erhitzt und es bildet sich ein Plasma aus.

Für die Bildung des Plasmas sind hauptsächlich Ionisierungsprozesse aufgrund der Bildung freier Ladungsträger verantwortlich. Bei der Photoionisierung werden Elektronen aus den Molekülen im Materialdampf abgespalten, welche im elektromagnetischen Feld des Laserstrahls beschleunigt werden. Durch die Stoßionisation mit anderen Teilchen im Materialdampf werden erneut freie Elektronen erzeugt, welche wiederum im elektromagnetischen Feld der Laserstrahlung beschleunigt werden. Durch diese lawinenartige Vervielfachung der Elektronendichte steigt der Absorptionskoeffizient des Plasmas zunehmend [FOE11]. Dabei ist es möglich, dass das Plasma die Laserstrahlung teilweise abschirmt [LIU05].

Für längere Pulse als solche im Pikosekunden-Zeitregime ist die Interaktion zwischen Laserstrahlung und Materialdampf stärker ausgeprägt als für ultrakurze Pulse. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Materialdampfteilchen nicht ausreichend Zeit haben, mit den ultrakurzen Laserpulsen im Bereich von Pikosekunden und Femtosekunden zu interagieren [BRO10].

### 3.3.2 Laserinduzierte Stoßwellen

Wird eine Materialoberfläche mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung bestrahlt, so wird das Material verdampft, was zu einer schlagartigen Volumenzunahme führt. Die daraus resultierende Verdrängung der umgebenden Atmosphäre führt zur Entstehung einer Stoßwelle mit schneller Ausbreitung, deren Stärke von der verdampften Masse abhängig ist [BRE10]. Der Materialdampf wird im Plasma mit hoher Temperatur und Druck von der Oberfläche wegbewegt, wobei die Temperatur und der Druck insbesondere zu Beginn der Stoßwellenformation sehr hoch sind [LIU05].

Derartige laserinduzierte Stoßwellen werden auch laserinduzierte Absorptionswellen, kurz LSA-Wellen (engl.: laser-supported-absorption) genannt. Dabei werden zwei unterschiedliche Arten von Absorptionswellen unterschieden. Dies sind zum einen die laserinduzierten Verbrennungswellen

(LSC- Wellen, engl.: laser-supported combustion) und zum anderen die laserinduzierten Explosionswellen (LSD-Wellen, engl.: laser-supported detonation) [BRE10]. Während LSC-Wellen oberflächennah auftreten und vertikal bis zum Bereich der Plasmaausdehnung reichen, können sie eine seitliche Ausdehnung von einigen Millimetern bis Zentimetern erreichen. Sie sind materialdampf-gezündet und unterstützen die Einkopplung der Laserstrahlung in das Material. LSD-Wellen werden durch die Plasmaausdehnung vorangetrieben und treten in einem Bereich unmittelbar hinter der Stoßwelle auf. Sie absorbieren die Laserstrahlung teilweise und können sogar zu einer Abschirmung der Materialoberfläche für die Laserstrahlung führen [BLI13]. Die Stoßwellenenergie innerhalb der LSA-Wellen ist von der Pulsenergie und der Wellenlänge abhängig und kann einen erheblichen Anteil der Pulsenergie ausmachen. Nach [BRE10] macht sie für 12 ns-Laserpulse mit verschiedenen Wellenlängen zwischen 60% des Laserpulses für UV-Strahlung und bis zu 90% bei IR-Strahlung aus [BRE10].

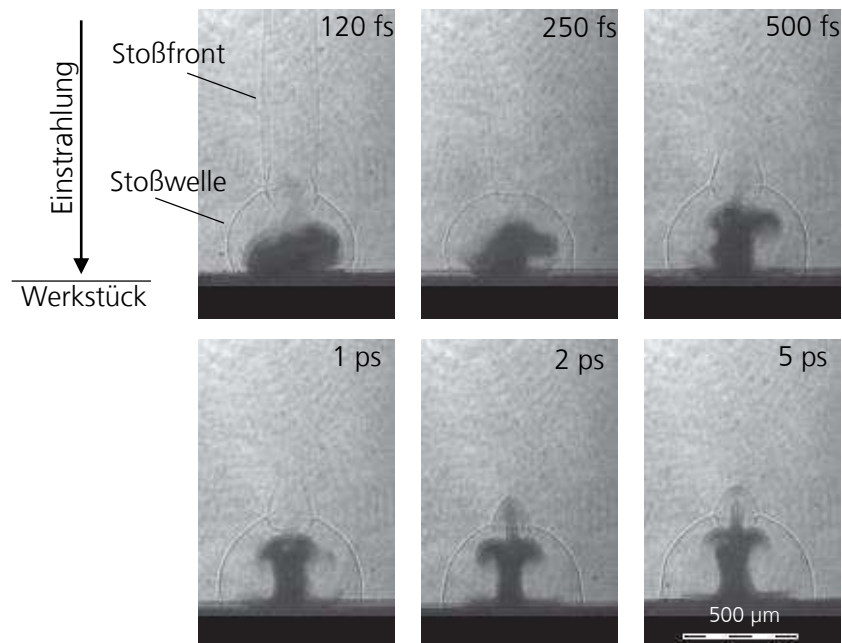
### **3.3.3 Laserinduzierter Luftdurchbruch**

Bei einer Ionisierung der Umgebungsatmosphäre im Fokus des Laserpulses entsteht der sogenannte Luftdurchbruch. Hierbei handelt es sich um die Beschleunigung der freien Elektronen im Gas und die darauf folgende Stoßionisation anderer Elektronen im gasförmigen Medium ohne einen Materialdampf. Gleichzeitig begünstigt das Vorhandensein einiger weniger Verunreinigungen durch Kleinstpartikel, welche eine geringere Ionisationsschwelle besitzen, den Luftdurchbruch, sodass die dafür notwendige Leistungsdichte im Laserfokus sinkt [BRE10]. Die Intensität für die Entstehung eines Luftdurchbruchs ist um etwa zwei Größenordnungen höher als die zur Zündung eines Materialdampfplasmas notwendige Intensität [FOE11]. Bei der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen wird diese Schwelle schnell erreicht und kann Energieverluste im Laserpuls bewirken. Die durch laserinduzierte Luftdurchbrüche verursachten Stoßwellen können mehrere Millimeter betragen und breiten sich mit schmalem Profil in Richtung des einfallenden Laserpulses aus, wobei die Ausbreitung für kürzere Pulse erheblich stärker ausgeprägt ist [BRE10]. Der Anteil der Pulsenergie dieser Stoßwellen kann bis zu 15 % eines 120 fs-Pulses, 3 % eines 500 fs-Pulses und 2 % eines 1 ps-Pulses betragen [BRE04].

### 3.3.4 Wechselwirkung von Materialdampf und Stoßwelle

Die zuvor beschriebenen Effekte, die bei der Lasermaterialbearbeitung mit ultrakurzen Pulsen auftreten, sollen in der folgenden Abbildung dargestellt und erläutert werden. Es handelt sich um Resonanzabsorptionen der Ablation von Aluminium mit einzelnen Laserpulsen unterschiedlicher Pulsdauer [BRE03]. Kugelförmig bildet sich um jeden der abgebildeten Laserpulse eine Stoßfront aus, welche der laserinduzierten Stoßwelle zugeordnet werden kann. Oberhalb der sphärischen Stoßwelle lässt sich die Stoßfront des Luftdurchbruches erkennen.

Bild 12:  
Materialdampf-  
wolken beim Ab-  
trag von Alumi-  
nium mit unter-  
schiedlicher Puls-  
dauer bei 800 nm  
Wellenlänge und  
500  $\mu$ J Pulsener-  
gie,  
Quelle [BRE03]



Die Aufnahmen wurden 100 ns nach dem Auftreffen des Laserpulses aufgezeichnet [BRE10], [BRE03]. Die Stoßfront des Luftdurchbruches ist für kurze Pulsdauern wesentlich ausgeprägter als für längere Pulsdauern. Während sie für einen 120 fs-Puls den Aufnahmebereich verlässt, ist sie im 5 ps-Puls nur als kleine Ausbeulung über der sphärischen Stoßwelle zu beobachten. Entgegengesetzt verhält sich die Entwicklung der Stoßwelle. Sie ist für lange Pulsdauern wesentlich ausgeprägter als für kurze Pulsdauern [FOE11].

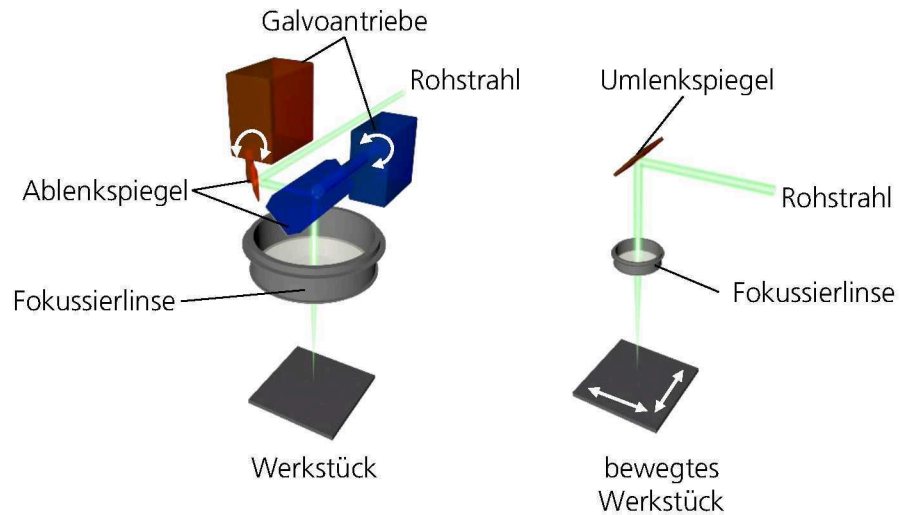
### **3.4 Anlagen- und Systemtechnik**

Für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit werden verschiedene Laserstrahlquellen verwendet, welche im Folgenden aufgezeigt werden. Bei der Lasermaterialbearbeitung wird neben einer Strahlquelle eine Anlagenperipherie benötigt, welche in der Regel aus einem Strahlablenk-system in Form eines Galvanometerscanners sowie beweglichen Achsen zur Probenbewegung und Fokuseinstellung besteht.

#### **3.4.1 Strahlablenkung**

Um eine Relativbewegung zwischen Laserstrahl und Werkstück zu erzeugen, können das Werkstück bei ortsfestem Laserstrahl oder der Laserstrahl bei ortsfestem Werkstück bewegt werden. Ebenfalls ist auch eine Kombination dieser Bewegungen denkbar, was jedoch eine maschinenseitige Koppelung notwendig macht. Üblicherweise wird bei der Lasermaterialbearbeitung mit ultrakurzen Pulsen eine Bewegung des Laserstrahls vorgenommen. Durch die hohen Repetitionsraten im Bereich von mehreren hundert Kilohertz bis Megahertz muss der Strahl sich entsprechend schnell relativ zur Werkstückoberfläche bewegen, um thermische Akkumulations-effekte zu vermeiden und die Vorteile des Laserabtrags auszunutzen. Da bewegte Achsen ein hohes Massenträgheitsmoment aufweisen, eignet sich die schnelle Bewegung des Werkstückes nicht, stattdessen wird der Strahl über einen Galvanometerscanner bewegt. Ein Galvanometerscanner, auch Laserscanner genannt, besteht im Wesentlichen aus zwei ansteuerbaren, hochdynamischen Galvanometerantrieben, an denen Ablenkspiegel angebracht sind, die den Strahl durch Rotation bewegen. Die Strahlbewegung wird vor der Fokussierung des Rohstrahls vorgenommen, sodass der Laserstrahl die Fokussieroptik, je nach Auslenkung, außermittig passiert. Daher ist eine Korrektur der Fokusposition in z-Richtung erforderlich, was über eine Planfeldoptik oder auch f-Theta-Optik, realisiert wird. Im Falle einer Festoptik mit einem bewegten Werkstück ist diese Korrektur nicht notwendig, zumal der Laserstrahl stets durch die optische Achse der Fokussierlinse verläuft, wie im folgenden Bild dargestellt.

Bild 13:  
Vergleich der Er-  
zeugung einer Re-  
lativbewegung  
zwischen Strahl  
und Werkstück,  
Laserscanner links  
und Festoptik  
rechts



Bei der Bewegung des Werkstücks über ein Achssystem lassen sich mas-sebedingt nur geringe Verfahrensgeschwindigkeiten erzielen, wobei die Dy-namik entsprechend eingeschränkt ist. Wesentlich höhere Ablenkge-schwindigkeiten von mehreren Metern pro Sekunde lassen sich mittels Galvanometerscannern erzielen, da nur die leichten Ablenkspiegel rotato-risch bewegt werden müssen. Eine Variation des Fokus wird in beiden Fäl-len durch eine vertikale Bewegung der Fokussierlinse bzw. Optik oder ei-ner vertikalen Bewegung des Werkstückes erzielt. Im Falle der Bearbeitung dünner Schichten ist eine Nachführung des Fokuspunktes in der Regel nicht notwendig, da die Schichtdicken sehr klein im Vergleich zur Ra-yleigh-Länge der Laserstrahlung sind. Die für den Abtrag wirksame Spit-zenintensität kann somit stets unter Annahme eines fokussierten Laser-strahls bestimmt werden.

### 3.4.2 Strahlquellen

Im Rahmen der Untersuchungen zum selektiven Laserabtrag des Schichtstapels sowie zum Trennen der Substratfolie kommen unterschied-liche Laserstrahlquellen zum Einsatz. Die Strahlquellen unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich ihrer Pulsdauer und Strahlleistung, womit diese Parameter über einen weiten Bereich variiert werden können. Die Laser-strahlquellen verfügen über eigene experimentelle Aufbauten mit jeweili-gen Achssystemen und Strahlablenksystemen. Zwei der im Folgenden auf-gelisteten Strahlquellen sind zur Prozessierung des sensiblen Lithium-Schichtmaterials in ein Inertgassystem einkoppelbar.

Tabelle 4:  
Übersicht der ein-  
gesetzten Laser-  
strahlquellen

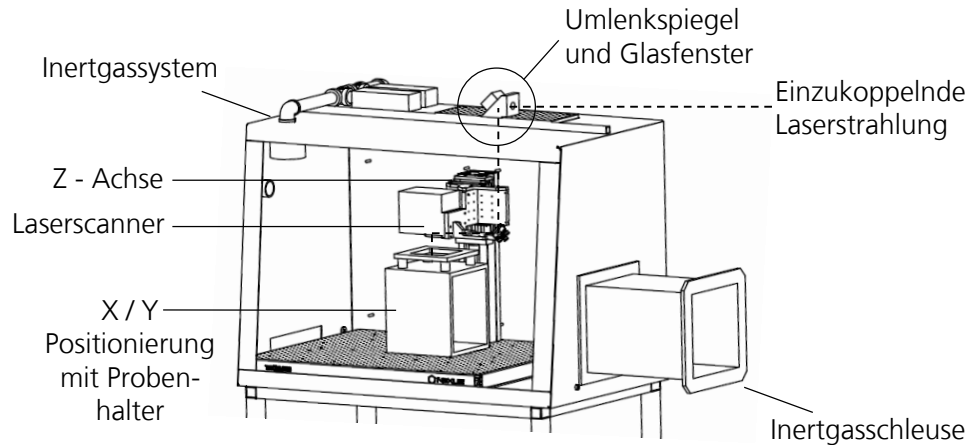
	Laserstrahlquelle		
	1	2	3
Hersteller	Lightcon- version	Coherent	SPI
Modell	Pharos	HyperRapid	G4 EP-Z
Wellenlänge [nm]	1028	355, 532, 1064	1060
Pulsdauer	0,2 – 20 ps	10 ps	27 ns
Beugungsmaßzahl	<1,1	<1,3	<1,6
Mittlere Leistung [W]	12	100	70
Max. Repetitionsrate (var.) [kHz]	600	1000	1000
Max. Pulsenergie [ $\mu$ J]	80	250	1000
Fokusedurchmesser ( $f = 100$ mm), [ $\mu$ m]	30	24 (532nm)	31
Inertgassystem	verfügbar	nicht verfü- bar	verfügbar

Sofern Untersuchungen der Dünnschichtbatterien an Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden, erfolgen diese an Zellen mit bereits an Luft exponierten Lithiumschichten, die für eine spätere Funktionsprüfung nicht mehr verwendet werden können. Bei allen Strahlquellen können die Pulsabstände über die einstellbare Repetitionsrate verändert werden. Dies dient der Untersuchung der Wechselwirkung einzelner Pulse mit den unterschiedlichen Schichtmaterialien.

### 3.4.3 Inertgassystem

Für die Bearbeitung von reaktiven Dünnschichtmaterialien wie Lithium ist eine Argon-Atmosphäre notwendig. Aus diesem Grund können die Laserstrahlquellen LightConversion Pharos (Laser 1) und SPI G4 (Strahlquelle 3) in eine UNILab-Glovebox des Herstellers M. Braun eingekoppelt werden, in dessen Innerem die notwendigen Komponenten zur Lasermaterialbearbeitung integriert wurden. Die Argon-Atmosphäre der Glovebox wird durch eine Gasaufräumung aufrechterhalten und erreicht Werte von <0,5 ppm O<sub>2</sub> und <0,5 ppm H<sub>2</sub>O, womit die herstellerseitig bestmöglich erzielbare Reinheit gewährleistet ist. Die Prinzipskizze dieses Anlagenaufbaus ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

Bild 14:  
Inertgassystem mit  
integriertem  
Achssystem und  
Laserstrahl-  
Einkopplung



Bedingt durch den Umstand, dass ein Glasfenster zur Einkopplung der Laserstrahlquelle im oberen Bereich der Glovebox eingebracht ist, können nicht jegliche, von der Laserstrahlquelle 1 emittierte Wellenlängen unter Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Leistung verwendet werden, da die Transmissivität des Glasfensters für einen bestimmten Wellenlängenbereich ausgelegt ist. In dem vorliegenden Fall besteht das Laserfenster aus Quarzglas und besitzt eine Antireflexbeschichtung, die für den Bereich von 650 nm bis 1050 nm eine Reflektivität von weniger als 0,5 % aufweist. Andere Wellenlängen werden um bis zu 3 % reflektiert. Damit ist die Grundwellenlänge des Ytterbium-dotierten Kalium-Gadolinium-Wolframat- Lasers (Yb:KGW) Pharos (Laser 1) von 1028 nm unter Abzug geringer Verluste im Glasfenster nutzbar, während die mittels Frequenzverdopplung und –verdreifachung erzeugten Wellenlängen 514 nm (sichtbarer Bereich, grün) und 343 nm (Ultraviolett) beim Durchgang durch das Glas abgeschwächt werden.





## 4 Eingesetzte Analysemethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Analyseverfahren und Messsysteme beschrieben, welche der Untersuchung der Ausgangsmaterialien sowie der Analyse der einzelnen Bearbeitungsschritte dienen. Weitere Informationen sind der einschlägigen Literatur zu entnehmen.

### 4.1 Lichtmikroskopie

Über die Mikroskopie wird die Probenoberfläche optisch betrachtet. Im Rahmen der Untersuchungen zur Lasermaterialbearbeitung eignet sie sich als schnelles Analyseverfahren mit einer Auflösung im Bereich von wenigen Mikrometern. Durch die Betrachtung von Abtragsgeometrien können im Rahmen der Versuche erste Rückschlüsse auf die Auswirkung der Laserstrahlung gezogen werden.

### 4.2 Konfokale Laser-Scanning Mikroskopie

In einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) wird nicht das gesamte Präparat beleuchtet, sondern zu jedem Zeitpunkt nur ein Bruchteil davon. Ein Laserstrahl rastert Stück für Stück über die Probe, wobei das Bild durch Überlagerung der einzelnen Bereiche entsteht. Im Strahlengang des detektieren Lichts wird mittels einer Lochblende nur ein geringer Teil des reflektierten Lichts ausgewertet, sodass ein scharf abgebildeter Bereich durch das Abrastern mit dem Laserlicht entsteht. Durch die Zusammensetzung der einzelnen Bildpunkte werden optische Bilder mit hohem Kontrast und einer Auflösung im Nanometerbereich erzeugt. In dieser Arbeit wird das Laser-Scanning-Microscope VK-9700 der Firma Keyence International eingesetzt. Dieses besitzt zudem die Möglichkeit einer dreidimensionalen Vermessung einer Probe, wozu mehrere Bildebenen überlagert werden. Dadurch kann die Abtragstiefe bei der Lasermaterialbearbeitung erfasst werden.

### 4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (REM) ist der eines Auflichtmikroskops ähnlich, jedoch wird zur Erzeugung des Bildes ein

Elektronenstrahl zeilenförmig über die zu analysierende Oberfläche gerasert. Die Signale, welche die Elektronen des Strahls bei der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche abgeben, werden detektiert und zur Erzeugung einer Darstellung der Oberflächentopographie genutzt. Typischerweise werden hierfür die durch die Primärelektronen des Strahls erzeugten Sekundärelektronen genutzt. Die Schärfentiefe von Rasterelektronenmikroskopen ist bis zu 400 x größer als die von herkömmlichen Lichtmikroskopen und die Auflösung liegt bei drei Nanometern [ROM15]. Die Rasterelektronenmikroskopie wird in dieser Arbeit verwendet, um die lokale Beschaffenheit der Schichtsysteme und Abtragsgeometrien hochaufgelöst zu betrachten. Da die Rasterelektronenmikroskopie ein Graustufenbild der Probenoberfläche ausgibt, können auch solche Schichten analysiert werden, welche für das Lichtmikroskop transparent erscheinen.

#### **4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Wie in einem Rasterelektronenmikroskop werden beim Auftreffen von elektromagnetischer Strahlung auf eine Probenoberfläche Photoelektronen aus den betroffenen Atomen des Probenkörpers abgestreut und anschließend detektiert, sodass Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probenoberfläche gezogen werden können. Die EDX-Messung dient damit der oberflächlichen Materialanalyse und gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung. Mittels EDX lässt sich der oberflächennahe Bereich einer Probe in einer Tiefe von wenigen Nanometern zerstörungsfrei bestimmen. Für den Materialabtrag von dünnen Schichten im Stapelverbund ist diese Analysemethode von besonderer Relevanz, da somit ein selektiver Abtrag in der Tiefe den einzelnen Schichtmaterialien zugeordnet werden kann.

#### **4.5 Optische Spektrometrie**

Ein optisches Spektrometer misst die frequenzabhängigen Absorptions- und Reflexionsspektren einer Probe. Die Messung liegt bei optischen Spektrometern im Bereich sichtbaren Lichts sowie den angrenzenden Bereichen des elektromagnetischen Spektrums. Der spektrale Absorptionskoeffizient spielt bei der Lasermaterialbearbeitung eine wichtige Rolle. Die in das zu bearbeitende Material eingekoppelte Energie ist direkt proportional zum Absorptionskoeffizient. Die Kenntnis der Absorptionsspektren bei zu bearbeitenden Materialien ist daher von Relevanz für den Laserabtragsprozess. In dieser Arbeit wird das Spektrometer Lambda 1050 der Firma PerkinElmer eingesetzt und die Absorptions- und Reflexionsspektren

der Proben werden in einem Wellenlängenbereich von 250 nm – 2000 nm gemessen.

#### **4.6 Hochgeschwindigkeitsaufzeichnung**

Zur direkten Analyse eines Abtragsprozesses bedarf es einer hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung, weshalb eine Hochgeschwindigkeitskamera eingesetzt wird. Die eingesetzte Hochgeschwindigkeitskamera FASTCAM SA5 Modell 1000K-M3 der Firma Photron USA besitzt einen CMOS Chip mit einer quadratischen Pixelgröße von 20µm. Die maximale Auflösung beträgt 1 Megapixel und misst 1024 Pixel in der vertikalen und horizontalen Bildrichtung. Die maximale Bildfrequenz liegt bei 1.000.000 Bildern pro Sekunde (engl.: frames per second).



## 5 Analyse der Einzelschichten der Dünnschichtbatterie

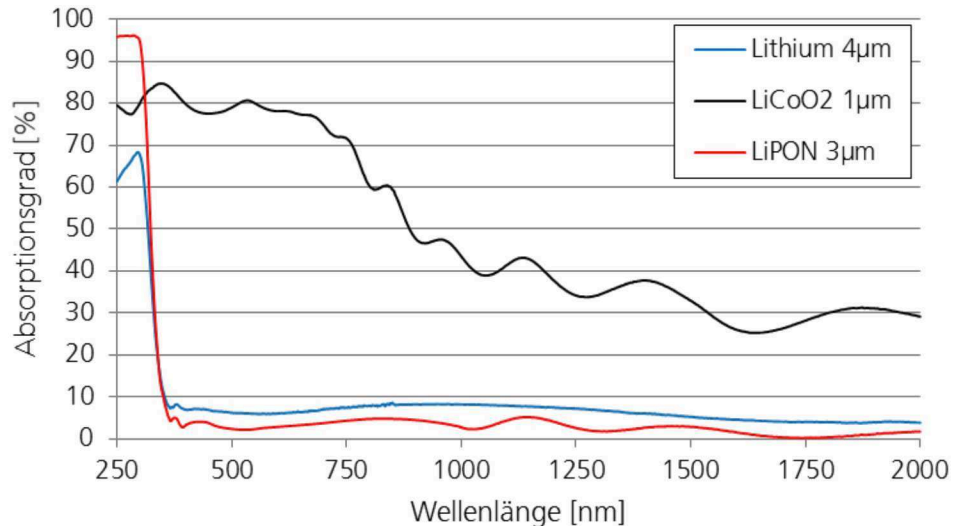
In den folgenden Unterkapiteln wird ein Überblick über die zu untersuchenden Materialien gegeben. Es wird das Absorptionsspektrum der Materialien im Bereich von 250 nm bis 2000 nm Wellenlänge aufgezeigt. Des Weiteren erfolgt eine Bestimmung der Abtragsschwellen der Einzelschichten.

### 5.1 Spektrometrische Analyse der Einzelschichten

Die einzelnen Batterieschichten werden für die spektrometrische Analyse und für die spätere Untersuchung des Abtragsverhaltens der Schichten auf Kalknatron-Glasträger der Abmessungen 75 mm x 25 mm x 1 mm abgeschieden. Die Schichtdicken der einzelnen Schichten betragen 1  $\mu\text{m}$  für die  $\text{LiCoO}_2$  Schicht, 3  $\mu\text{m}$  für die LiPON Schicht und 4  $\mu\text{m}$  für die Lithium Schicht. Die Lithiumschicht liegt dabei mit Dickenschwankungen von bis zu 2  $\mu\text{m}$  vor, was auf den Aufdampfprozess zurückzuführen ist. Die Oberfläche der  $\text{LiCoO}_2$  Schicht zeigt im optisch sichtbaren Bereich ein metallisch schwarzes Glänzen und ist vollständig intransparent. Bei mikroskopischer Betrachtung weist die Oberfläche kleine Risse auf, welche auf den Temperprozess zurückzuführen sind. Sowohl LiPON als auch Lithium sind bei optischer Betrachtung weiß-transluzent. Dieser Umstand erschwert beim selektiven Abtrag im Schichtstapel die Möglichkeit, die Abtragstiefe mittels Mikroskopie einer der beiden Schichten LiPON oder Lithium zuzuordnen. Deshalb wird hierzu im weiteren Verlauf der Untersuchung die EDX Analyse verwendet.

Die spektrometrische Messung der einzelnen Schichten erfolgt unter Differenzierung des Absorptionsverhaltens des Glassubstrats, welches als Trägermaterial für die Schichten dient. Die Absorptionsspektren der drei Schichtmaterialien sind im folgenden Graphen dargestellt.

Bild 15:  
Absorptionsspek-  
tren der Schicht-  
materialien  
LiCoO<sub>2</sub>, LiPON,  
Lithium



Im Bereich der eingesetzten gepulsten Laserstrahlquellen mit den Wellenlängen 355 nm, 532 nm und 1064 nm weisen sowohl Lithium als auch LiPON einen vergleichsweise geringen Absorptionsgrad von unter 10 % auf. Lithiumcobaltoxid besitzt für die Wellenlängen 355 nm und 532 nm einen Absorptionsgrad von 84 % und 80 %. Für größer werdende Wellenlängen nimmt dieser ab und so beträgt der Absorptionsgrad bei der Wellenlänge 1064 nm nur noch 39 %.

## 5.2 Bestimmung der Ablationsschwellen der Schichtmaterialien

Für die Untersuchung der Ablationseigenschaften der Einzelschichten einer Dünnschichtbatterie ist die Schwellintensität von Interesse, bei der erstmalig ein Abtrag der einzelnen Schichtmaterialien stattfindet. Die notwendige Intensität zum Abtrag einer Schicht bestimmt die bereitzustellende Laserleistung der Strahlquelle. Die Schwellintensität, die für einen Abtrag notwendig ist, kann nicht direkt gemessen werden. Er wird in der Regel aufgrund von Extrapolationen erfasst. Die 1982 von J.M. Liu [LIU82] entwickelte Methode vermisst den Durchmesser von Einzelpulsabträgen und bezieht diese auf die verwendete Pulsenergie. Nach deren Auftragung über der errechenbaren Intensität bzw. Fluenz und dem quadrierten Durchmesser lässt sich die Abtragsschwelle als Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmen (vgl. Anhang). Dabei ist zu beachten, dass die Angabe einer Abtragsschwelle als Fluenz oder Schwellfluenz nur für eine konkrete Konfiguration aus Strahlparametern und Material gelten kann. Beispiels-

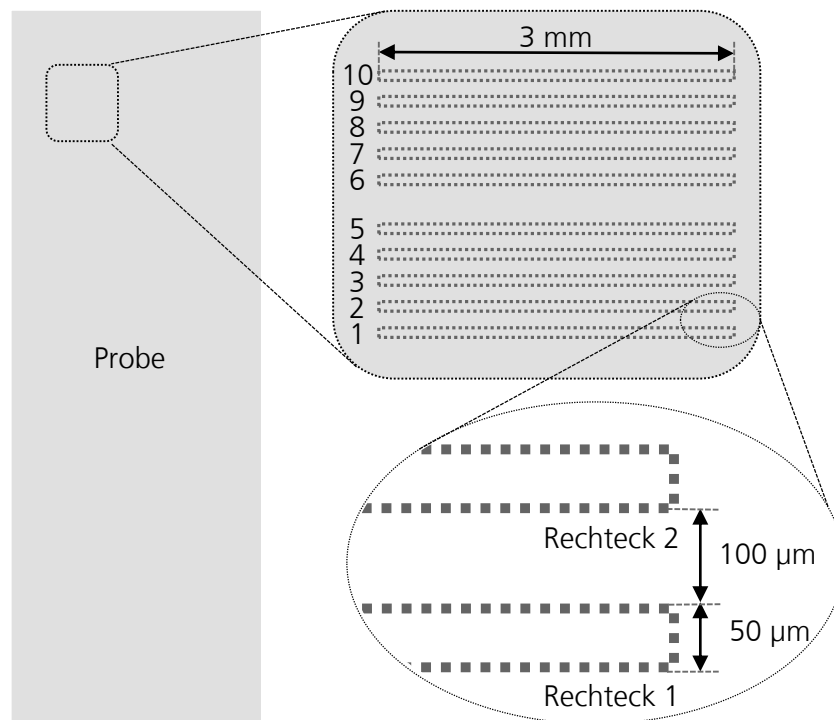
weise wird materialeitig nie die vollständig vorliegende Strahlenergie aufgenommen. Aufgrund des spektralen Absorptionsverhaltens des Materials muss dann eine umso höhere Intensität und folglich eine höhere Laserleistung erzeugt werden, um erstmalig einen Abtrag der Schichtmaterialien zu erzielen. Laserprozesse müssen stets unter Berücksichtigung vieler Einflussfaktoren, wie der räumlichen und zeitlichen Pulsdauer, der Wellenlänge oder der Puls-zu-Puls Interaktion bewertet werden. Deshalb sollen die im Folgenden bestimmten Abtragsschwellen für ultrakurze Pulse als Anhaltswert für das Ablationsverhalten der untersuchten Materialien dienen.

Zur Bestimmung der Ablationsschwellen bei der Verwendung ultrakurzer Pulse wird ein Pikosekundenlaser verwendet, welcher auf einem Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall (Nd:YAG-Laser) als aktivem Medium basiert (Strahlquelle 2, vgl. Seite 43). Dieser wird mittels Frequenzverdoppelung bei einer Wellenlänge von 532 nm, einer Repetitionsrate von 400 kHz und einer Pulsdauer von 10 ps betrieben. Der Laserstrahl wird mittels eines Galvanometerscanners über das Probensubstrat bewegt. Um den Laserstrahl zu fokussieren, wird an den Scanner ein F-Theta Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm montiert. Ein Probentisch mit den Probensubstraten ist mittig unter dem Scanner positioniert.

Um die Ablationsschwelle eines Materials untersuchen zu können, müssen räumlich getrennte Einzelpulse auf der Probe erzeugt werden, die im Anschluss vermessen werden. Hierbei wird, von einer hohen Pulsenergie ausgehend, die Pulsenergie sukzessiv verringert, bis kein Abtrag mehr zu erkennen ist. Bild 16 zeigt die schematische Anordnung eines Versuchsfeldes zur Bestimmung der Abtragsschwelle auf einer Probe. Auf dem Versuchsfeld werden jeweils Rechtecke mit den Abmessungen  $50\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ mm}$  gescannt, auf dessen Bahnen Einzelpulse mit variierender Pulsenergie liegen (siehe Rechteck 1). Das nächste Rechteck (2) schließt sich oberhalb mit einem Abstand von  $100\text{ }\mu\text{m}$  an und wird mit einer leicht verringerten Pulsenergie als der des darunter liegenden Rechtecks gescannt. Dieses Muster wird für alle Materialien angewendet und jeweils für alle Pulsenergie-Abstufungen wiederholt, bis kein Abtrag mehr zu erkennen ist.



Bild 16: Schematische Anordnung des Versuchsfeldes auf einer Probe



Zur Auswertung der Versuche werden die einzelnen Abträge mithilfe des Laser-Scanning-Microscope (LSM) und der dazugehörigen Software VK-Analyzer vermessen. Für jede Pulsenergiestufe werden fünf einzelne Abträge vermessen und gemittelt, wobei die Ablationsschwelle unter Anwendung der LIU-Methode bestimmt wird. Um die Hypothese eines linearen Abtragverhaltens, die der Bestimmung einer Ablationsschwelle zugrunde liegt, zu überprüfen, wird das Bestimmtheitsmaß der Messdaten herangezogen. Das Bestimmtheitsmaß wird durch das Quadrat der multiplen Korrelationskoeffizienten definiert. Ein Wert von eins entspricht einem idealen linearen Zusammenhang der gemessenen Werte, während der Wert null keinen linearen Zusammenhang erkennen lässt. Die so erfolgende Ablationsbestimmung nach Liu ist dem Anhang zu entnehmen.

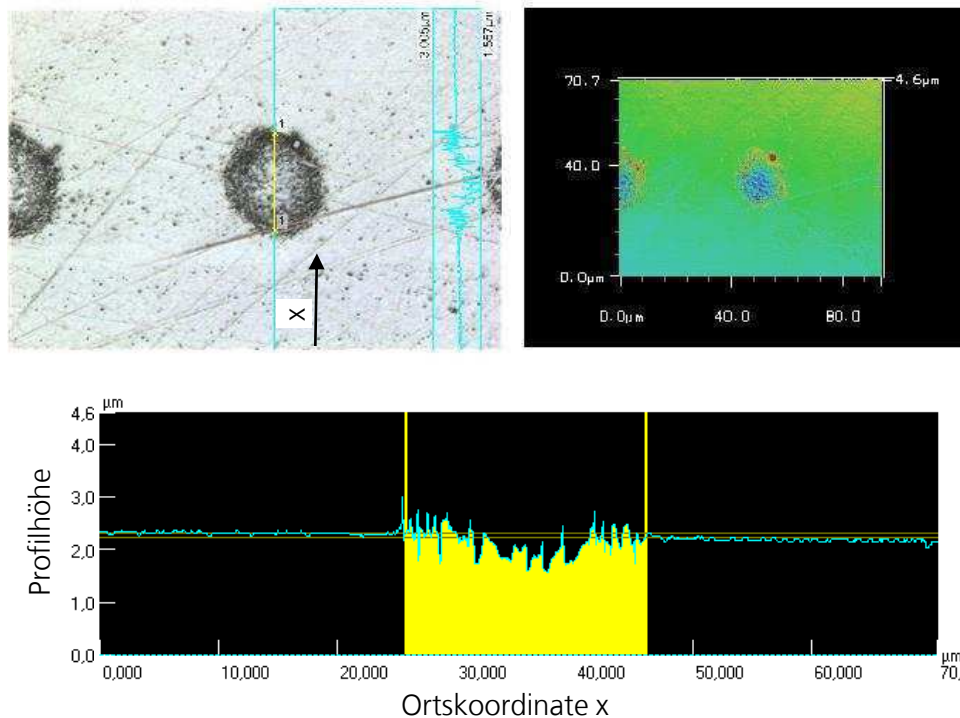
### 5.2.1 Aluminiumsubstrat

Für die Herstellung der Dünnschichtbatterien wird in dieser Arbeit Aluminium AlMg4,5Mn als Trägermaterial verwendet. Wobei für die Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Abtragsschwelle eine Probe aus Aluminium-Vollmaterial verwendet wird. Die Probe weist die Abmessungen

90 mm x 50 mm x 10 mm auf. Die Oberfläche der zu bearbeitenden Probe-  
seite ist geschliffen und poliert und gleicht damit der Oberflächengüte  
einer gewalzten Folie.

Bei der Untersuchung der Abtragsschwelle lässt sich der Abtragsdurch-  
messer durch die im Abtrag hervorgerufene Oberflächenrauheit nicht zu-  
verlässig über die Topographiedaten bestimmen. Für die Messung wird  
das Reflektivbild oben links in Bild 17 benutzt, um den Durchmesser des  
Abtrags zu bestimmen. Bild 17 zeigt exemplarisch die Topografie eines  
Abtrags auf Aluminium. Durch den Abtrag ist eine Profilmesslinie gezogen  
und das Oberflächenprofil ist gezeigt. Deutlich ist der Abtragskrater mit  
einer Zone des stärksten Abtrags in der Mitte des Abtragsbereiches zu  
erkennen, in dem die größte Intensität im Gauss-Strahl vorliegt.

Bild 17:  
Abtrag von Alumi-  
nium bei einer Pul-  
senergie von  
8,9  $\mu\text{J}$ , Wellen-  
länge 532 nm,  
Pulsdauer 10 ps



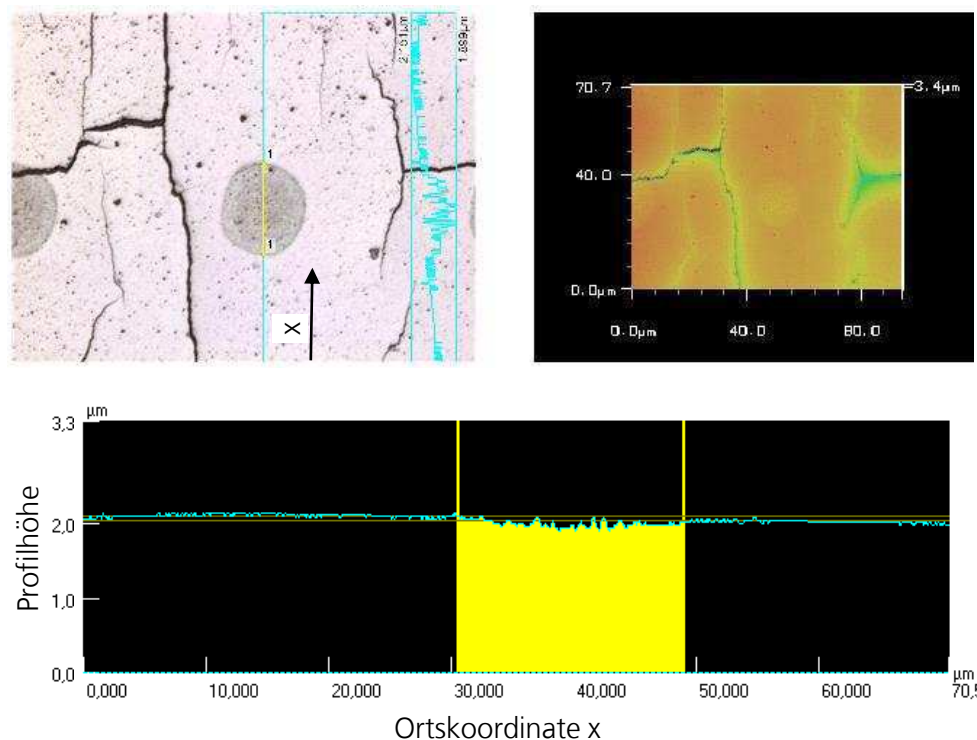
Die Auswertung der Abträge von Aluminium nach der LIU-Methode (siehe  
Kapitel 3.5) ergibt eine Abtragsschwelle von  $F_{\text{th,Al}} = 0,1 \text{ J/cm}^2$ . Die Mess-  
werte liegen eng im Bereich der Regressionsgeraden (siehe Anhang) und  
weisen ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,99$  im untersuchten Pulsenergie-  
bereich von 0,3  $\mu\text{J}$  bis 24,5  $\mu\text{J}$  auf.

### 5.2.2 Lithiumcobaltoxid

Das Probenmaterial  $\text{LiCoO}_2$  ist mit der Schichtdicke von  $1\text{ }\mu\text{m}$  auf einem Glassubstrat mit den Abmessungen  $75\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  aufgebracht. Der Abtrag auf  $\text{LiCoO}_2$  ist ebenso durch eine geringe Abtragstiefe gekennzeichnet. Die Messung der Abtragsdurchmesser wird jedoch durch Hinzunahme der farbmikroskopischen Aufnahme (siehe Bild 18, oben links) vereinfacht, da deutliche Kontrastunterschiede zwischen der bearbeiteten und der unbearbeiteten Oberfläche gegeben sind. Bei geringen Pulsenergien ist hauptsächlich ein Aufräumen mit geringem Abtragsvolumen zu beobachten. Der Übergang zu einem Abtrag mit deutlich messbarer Abtragstiefe ist fließend.

Bild 18 zeigt die Topografie und einen Profilschnitt bei einer Pulsenergie von  $4,68\text{ }\mu\text{J}$  auf  $\text{LiCoO}_2$ . Die geringe Abtragstiefe von  $75\text{ nm}$  wird hier deutlich.

Bild 18:  
Abtrag von  $\text{LiCoO}_2$   
bei einer Pulsenergie von  $4,7\text{ }\mu\text{J}$ ,  
Wellenlänge  $532\text{ nm}$ ,  
Pulsdauer  $10\text{ ps}$



Die Auswertung der Abträge von  $\text{LiCoO}_2$  nach der LIU-Methode ergibt eine Abtragsschwelle von  $F_{\text{th},\text{LiCoO}_2} = 0,1\text{ J/cm}^2$ . Die Messungen für  $\text{LiCoO}_2$

erreichen ein Bestimmtheitsmaß zu der Regressionsgeraden von  $R^2_{\text{LiCoO}_2} = 0,99$ .

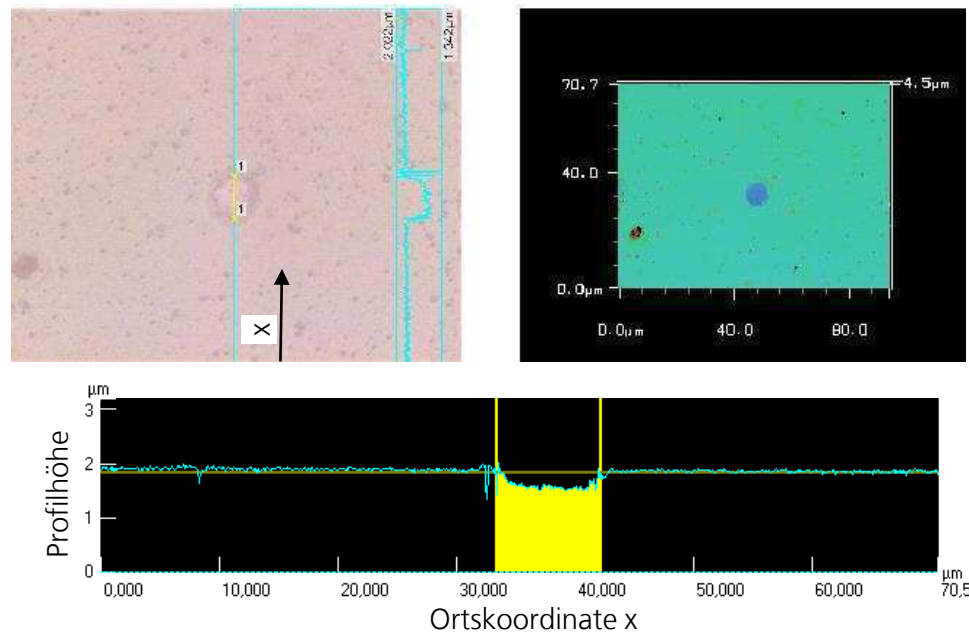
Die Oberfläche des Lithiumcobaltoxid ist durchzogen von Rissen. Diese Rissbildung ist auf den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungs-koeffizienten zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und dem Glasträger zurück zu führen.  $\text{LiCoO}_2$  besitzt bei 300 K einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\text{LiCoO}_2}$  von  $12,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [HOF95]. Damit ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Kalknatronglas mit  $\alpha_G = 9,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [SHA05] geringfügig kleiner, wobei sich die Ausdehnungskoeffizienten oberhalb von 300 K sowie im Bereich der Temperprozesse stärker unterscheiden [SIA15]. Da der Ausdehnungskoeffizient für  $\text{LiCoO}_2$  mit zunehmender Temperatur stark ansteigt [SIA15], ist davon auszugehen, dass bei einer, mit erhöhter Temperatur abgeschiedenen  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht, infolge der Abkühlung und Kontraktion Rissbildung auftritt. Ähnliches lässt sich auch bei Lithiumcobaltoxidschichten beobachten, welche auf Aluminiumsubstraten abgeschieden werden [LEE99]. Die inneren Spannungen in der Ebene zwischen Schicht und Substrat führen so zu einem Brechen der Schicht, sofern sie dünner als das Substrat ist [HAR98]. Ebenso tritt Rissbildung in  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten auch bei der Wärmenachbehandlung größerer Schichtstärken auf [PAN09]. Rissbildung wird gemäß Literatur ab einer Schichtdicke von  $1,8 \mu\text{m}$  bei Temperaturen von  $700^\circ\text{C}$  beobachtet [WAN96] sowie bei Schichten größer als 700 nm und bei Temperaturen von über  $650^\circ\text{C}$  [YOO11]. Dies ist für die vorliegende Schicht zutreffend.

### 5.2.3 Lithiumphosphoroxynitrid

Der Feststoffelektrolyt LiPON bildet die mittlere Schicht im Schichtsystem der Dünnschichtbatterie. Die hier vorliegende Probe besteht aus  $3 \mu\text{m}$  LiPON auf einem Kalknatron-Glassubstrat. Der Abtrag von LiPON ist homogen und es wird mit zunehmender Pulsenergie ein zunehmender Anteil Material entfernt. Die Messung des Abtragskraters zeigt einen deutlichen Abtragsbereich im Vergleich zu der ebenen Probenoberfläche. Die Messung eines Abtrags auf LiPON gestaltet sich aufgrund der geringen Oberflächenrauheit zudem als kontrastreich. Während des mikroskopischen Vermessens hilft die klare Struktur des Abtrags und reduziert somit die Fehlermöglichkeiten.

Bild 19 zeigt die Topografie und einen Profilschnitt im unteren Teil der Abbildung bei einer Pulsenergie von  $4,7 \mu\text{J}$  eines Abtragspunktes auf LiPON. Deutlich zu erkennen ist die geringe Oberflächenrauheit des glasartigen LiPON und der klar abgegrenzte Abtrag.

Bild 19:  
Abtrag von LiPON  
bei einer Pulsenergie von  $4,7 \mu\text{J}$ ,  
Wellenlänge  $532 \text{ nm}$ ,  
Pulsdauer  $10 \text{ ps}$



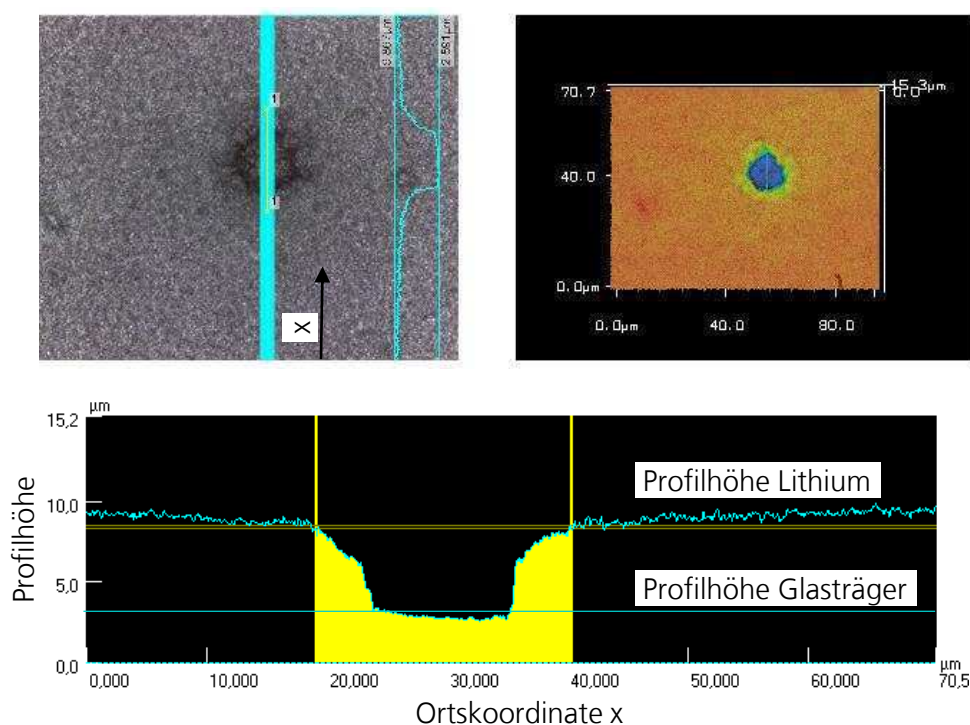
Die Auswertung der Abträge von LiPON nach der LIU-Methode ergeben eine Abtragungsschwelle von  $F_{\text{th, LiPON}} = 1,2 \text{ J/cm}^2$ . Dabei liegen die Messwerte insgesamt sehr nah an der Regressionsgeraden. Das hohe Bestimmtheitsmaß  $R^2_{\text{LiPON}} = 0,98$  bestätigt, dass dem Material im untersuchten Bereich ein lineares Abtragsverhalten zugeordnet werden kann, wobei die spektrale Absorption entsprechend gering ist.

## 5.2.4 Lithium

Die Schicht von Lithium beträgt  $4$  bis  $6 \mu\text{m}$  auf dem Substrat aus Glas. Mit steigender Pulsenergie wird der mittlere Bereich des Abtrags vollständig bis auf das Glassubstrat abgetragen. In Bild 20 ist deutlich zu erkennen, dass im mittleren Bereich des Abtrags die komplette Lithiumschicht von teilweise mehr als  $4 \mu\text{m}$  bis zum Glassubstrat abgetragen wird. Dieser abgetragene Bereich ist deutlich zum nicht abgetragenen Bereich abgegrenzt. Der Rand vom abgetragenen Bereich bis zur vollständig abgetragenen Lithiumschicht bildet steile Flanken aus.

Die lichtmikroskopische Messung des Abtrags an Lithium wird auf Grund begrenzter technischer Möglichkeiten in Umgebungsluft durchgeführt. Unmittelbar nach der Bearbeitung mit dem Laser wird die Lithium Probe in einem verschließbaren Beutel zum Messgerät transportiert. Die Messung der Probe wird 10 Minuten nach der Laserbearbeitung durchgeführt. Somit ist eine komplette Vermeidung der Reaktion von Lithium mit der Umgebungsluft nicht zu gewährleisten. Um die Genauigkeit der Messung zu erhöhen, werden zehn vertikale Messlinien nebeneinander durch den Durchmesser des Abtrags gelegt und die Messergebnisse der zehn einzelnen Messungen gemittelt. Die Abweichungen innerhalb der Messung mit nur einer vertikalen Linie durch den Durchmesser des Abtrags werden damit minimiert. Bild 20 zeigt die Topografie eines Abtrags des Materials Lithium. Durch den Abtrag sind zehn einzelne Profilmesslinien gezogen und das arithmetische Mittel der Messpunkte als Profilschnitt gelegt.

Bild 20:  
Abtrag von Li-  
thium bei einer Pul-  
sennergie von  
9,2  $\mu\text{J}$ , Wellen-  
länge 532 nm,  
Pulsdauer 10 ps



Die Auswertung der Abträge von Lithium nach der LIU-Methode ergibt eine Abtragsschwelle von  $F_{\text{th,Li}} = 0,6 \text{ J/cm}^2$ . Jedoch deutet der beobachtete Abtrag bei steigenden Pulsenergien auf eine unzureichende Haftung der Schicht auf dem Grundsubstrat hin. Ähnlich wie auch bei dünnen oxydischen Schichten [SCH12] platzt das Schichtmaterial aufgrund innerer

Spannungen vom Grundsubstrat ab. Der Abtragsmechanismus einer photomechanischen bzw. Blast-Off Ablösung der Schicht vom Glassubstrat ist damit feststellbar.

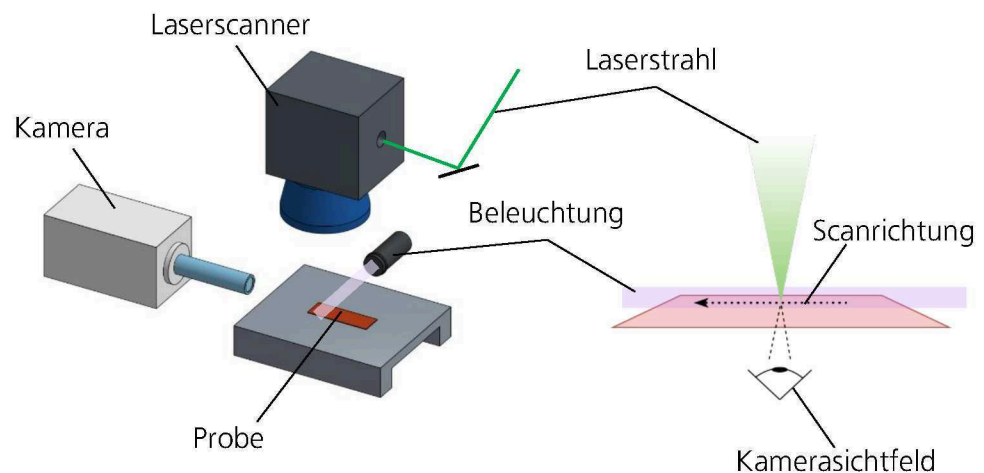
### **5.3 Untersuchung der Partikelbildung bei der Ablation der Einzelschichten**

Werden die Schichtmaterialien der Dünnschichtbatterie mit ultrakurzen Pulsen abgetragen, gelangt der Materialauswurf von der Abtragszone in die darüber liegende Atmosphäre. Dabei kann sich eine Partikelansammlung in der Atmosphäre oberhalb des Substrats bilden, die noch für Zeiten im Bereich von Mikro- bis Millisekunden oberhalb des Bearbeitungsorts verbleibt. Diese Ansammlung besteht aus Partikeln, die direkt aus dem Abtragsort entstammen oder aus Agglomerationen solcher Partikel [CAL99]. Bei räumlich zusammenhängenden Wolken aus Partikeln wird im Folgenden die Bezeichnung einer Partikelwolke verwendet. Eine Ablagerung von Partikeln auf der Oberfläche der Batterieschichten kann die Funktion der Dünnschichtbatterie negativ beeinflussen. Ähnlich wie beim Zuschnitt mit einer Klinge oder einem schmelzbasierten Laserschneidprozess, können sich die Anoden- und die Kathodenschicht elektrisch verbinden, wenn eine Partikelablagerung einen durchgehenden Stromfluss ermöglicht. Dies kann insbesondere beim Abtrag der Lithiumcobaltoxidschicht oder beim abtragenden Schnitt durch das Aluminiumsubstrat auftreten, wo am Rand eines Schnittes oder abgetragenen Bereichs die beiden Elektroden auf diese Weise miteinander kontaktiert werden. Die Untersuchung der Neigung zur Partikelbildung und die Analyse des Ausstoßes der Partikel der einzelnen Schichtmaterialien sind daher von Relevanz für eine zuverlässige Vereinzelung von Dünnschicht-Feststoffbatterien. Im Folgenden wird daher auf die Entstehung der Partikel nach dem Einwirken des Laserpulses eingegangen. Vor dem Hintergrund der Entfernung der Partikel werden insbesondere die räumliche Ausdehnung und die zeitliche Entwicklung der Partikelwolke analysiert.

Wie auch bei der Bestimmung der Ablationsschwellen werden dazu Einzelpulsabträge der Schichtmaterialien auf Glassubstraten erzeugt, welche während des Ausstoßens der Partikel mit einer Hochgeschwindigkeitskamera überwacht werden. Dazu wird ebenfalls die Strahlquelle 2 (vgl. Abschnitt 3.4.2 auf Seite 43) mit einer Pulsdauer von 10 ps, der Repetitionsrate 200kHz und der Wellenlänge 532 nm verwendet, vgl. Seite 30.



Bild 21:  
Schematische An-  
ordnung des Ver-  
suchs (links) und  
Darstellung der  
Blickrichtung der  
Kamera (rechts)



Der Ort des Abtrags muss aufgrund der kurzen Verschlusszeiten bei der Hochgeschwindigkeits-Bildaufnahme stark beleuchtet werden, was mittels eines Diodenlasers mit einer Wellenlänge von 808 nm erfolgt. Der Strahl des Diodenlasers wird kollimiert und besitzt einen Durchmesser von etwa 1,5 Millimeter, mit dem die abgetragenen Teilchen der Partikelwolke bei einer Leistung von bis zu 35 W beleuchtet werden. Die Beleuchtungsrichtung liegt rechtwinklig zur Blickrichtung der Hochgeschwindigkeitskamera, sodass das an den Partikeln winkelabhängig gestreute Licht erfasst wird. Das nachfolgende Bild zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Die Bildwiederholrate beträgt, je nach räumlichem Aufnahmebereich, zwischen 15.000 Bildern pro Sekunde und 93.000 Bildern pro Sekunde. Je nachdem, wie groß der zu betrachtende Aufnahmebereich gewählt wird, ist eine unterschiedlich große Datenmenge zu verarbeiten, daher ist die Übertragungsrate der Kamera mit den oben genannten Werten vollständig ausgelastet.

Basierend auf diesen Kameraaufnahmen können Aussagen zur Partikelbildung in den betrachteten Abtragsprozessen getroffen werden. Die exakte Größe und Form der Partikel kann den Aufnahmen nicht entnommen werden, da das an den Partikeln gestreute Licht abgebildet wird. Aufgrund der teilweise hohen Geschwindigkeit der Partikel entsteht zudem eine Bewegungsunschärfe, die einzelne Partikel als längliche Streifen erscheinen lässt. Im Folgenden werden daher die Form des Auswurfkegels, die laterale und vertikale Ausdehnung der Partikelwolke und die Verweilzeit oberhalb der Bearbeitungszone bestimmt. Ebenfalls kann festgestellt werden, ob sich partikelfreie Zonen oberhalb des Probenmaterials ausbilden. Dazu

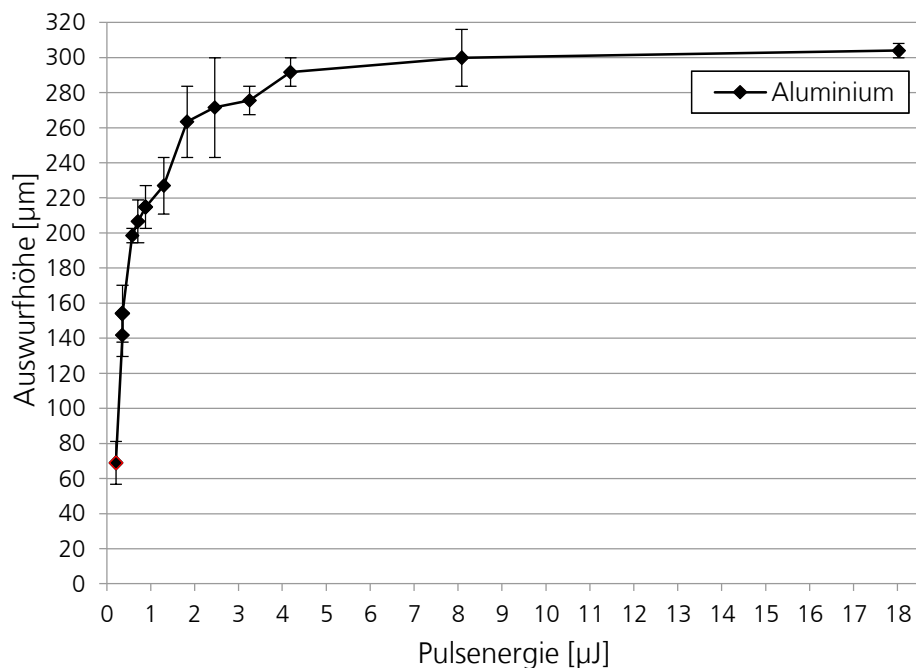


sind die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera mit Linien und Zeitstempeln versehen. Zudem erfolgt eine Nachverfolgung der Trajektorien einzelner Partikel über farblich zugeordnete Spuren.

### 5.3.1 Aluminiumsubstrat

Über die Aufzeichnung der Auswurfhöhe für steigende Pulsenergien beim Abtrag des Aluminiumsubstrats, welches als Trägerfolie für die Dünnschichtbatterie eingesetzt wird, wird die maximal erreichbare Höhe bestimmt, bis zu der die Partikel oberhalb der Abtragszone durch den Laserimpuls getragen werden. Die in der folgenden Grafik aufgeführte Auswurfhöhe gibt die vertikale Höhe an, in der sich, nach Abklingen der detonationsartigen Ablation, Partikel nachweisen lassen.

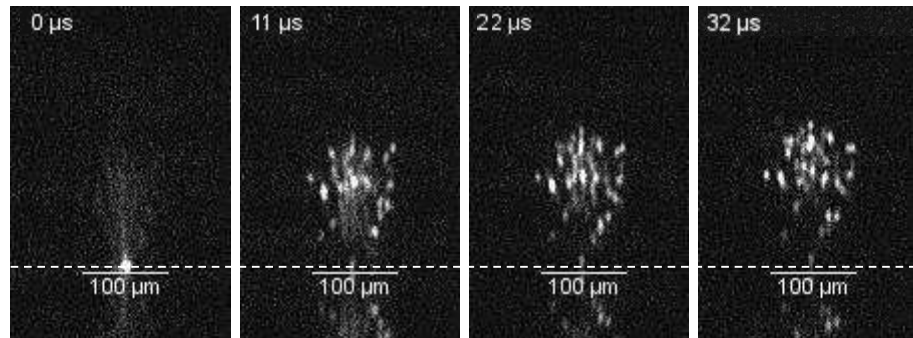
Bild 22:  
Auswurfhöhen der  
Partikel bei der  
Ablation von Alu-  
minium mit stei-  
gender Pulsener-  
gie bei der Puls-  
dauer 10 ps



Die Partikel des Abtrags von Aluminium reichen damit in eine Höhe von bis zu 300  $\mu\text{m}$  oberhalb des Punktes der Ablation, die sich auch für vergleichsweise große Pulsenergien nicht weiter steigern lässt. Dabei ähnelt die Ausbreitung der Aluminium-Partikelwolke der Ausbreitung einer pilzförmigen Wolke, wie sie auch in Folge starker Detonationen zu beobachten ist.

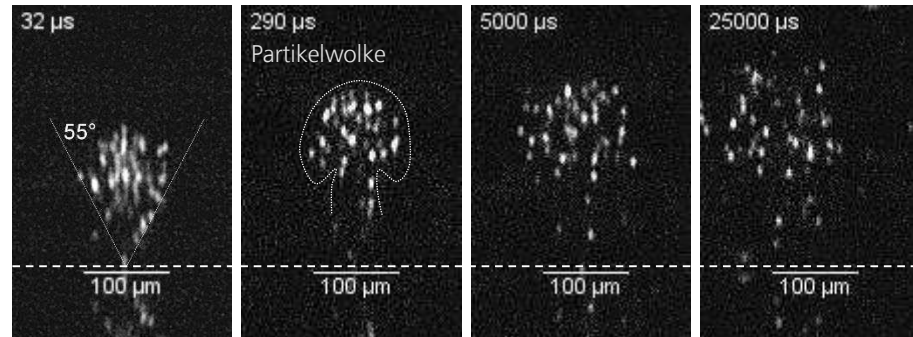
Die Entstehung einer Partikelwolke bei der Ablation von Aluminium ist in der folgenden Abbildung während der ersten 32  $\mu\text{s}$  für eine Pulsenergie von 1,2  $\mu\text{J}$  gezeigt. Aufgrund der Bildwiederholrate von 93.000 fps liegt der erste Aufnahmezeitpunkt der entstandenen Partikelwolke 11  $\mu\text{s}$  nach dem Auftreffen des Pulses der Pulsdauer 10 ps, wodurch die unmittelbar nach dem Puls zu beobachtenden Phänomene nicht aufgezeichnet werden können. Bei der Verwendung eines Laserpulses der Pulsdauer 10 ps kann aber davon ausgegangen werden, dass, ähnlich zu den Beobachtungen von Breitling und Foehl (vgl. [BRE10], [BRE03], [FOE11] bzw. Abschnitt 3.3.4 auf Seite 41), die Bildung einer sphärischen Stoßfront der Entwicklung der pilzförmigen Partikelwolke vorausgeht.

Bild 23:  
Entstehung der  
Partikelwolke  
beim Abtrag von  
Aluminium mit  
Pulsen der Pulse-  
energie 1,2  $\mu\text{J}$  und  
der Puls-  
dauer 10 ps



Die anfängliche und stoßartige Expansion der Partikelwolke ist nach einer Zeit von 33  $\mu\text{s}$  nahezu abgeschlossen. Die Partikelwolke formt sich nach der schlagartigen Expansion der Partikel direkt nach dem Auftreffen des Laserpulses und nimmt eine kugelige Form mit lateralen Abmessungen von 100  $\mu\text{m}$  an. Auch für größere Pulsenergien findet diese Ausformung im selben Zeitraum statt. Die Partikel werden dabei in einem Winkel von ungefähr  $55^\circ$  vom Bearbeitungsort ausgeworfen, woraufhin sie eine Partikelwolke formen, die sich von der Probenoberfläche entfernt. Die folgende Abbildung zeigt den Winkelbereich des Austrittskegels der Partikelwolke unmittelbar nach ihrer Ausformung sowie die Expansion und den Aufstieg der Partikelwolke (Bild 24, v.l.n.r.). Die Partikelwolke erreicht für die gezeigte Pulsenergie von 1,2  $\mu\text{J}$  nach circa 290  $\mu\text{s}$  ihre maximale Höhe von etwa 200  $\mu\text{m}$ . Nach ihrer Ausbildung entfernt sich die Pilzwolke ohne weitere Expansion in vertikaler Richtung von der Materialoberfläche, welche in allen im Folgenden dargestellten Abbildungen durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist. Zudem sind, mittig und rechts in Bild 24, Aufnahmen der Partikelwolke zum Zeitpunkt 5 ms und 25 ms nach dem Einbringen des Laserpulses gezeigt.

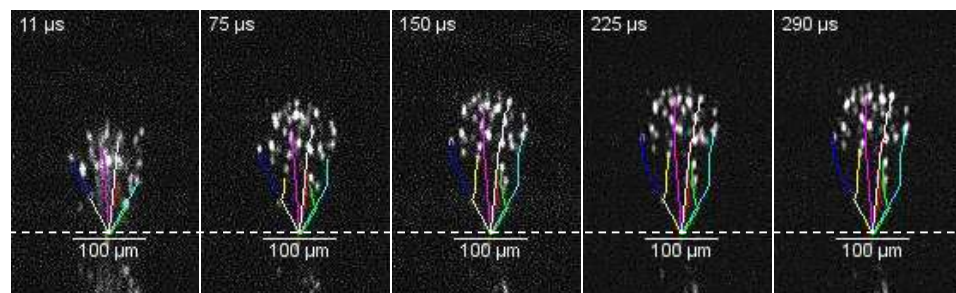
Bild 24:  
Austrittskegel,  
ausgebildete Partikelwolke sowie  
Auflösung der Partikelwolke beim  
Abtrag von Aluminium mit Pulsen  
der Pulsenergie  $1,2 \mu\text{J}$  und der  
Pulsdauer  $10 \text{ ps}$



Es ist festzustellen, dass die Partikel auch nach  $25 \text{ ms}$  nicht wieder zur Probenoberfläche herab sinken, sondern sich in der Umgebungsluft oberhalb vom Probenmaterial verteilen sowie weiterhin geringfügig aufsteigen. Diese Vermischungsphase schließt sich unmittelbar an die Ausbreitung der Partikelwolke an, nachdem diese nach circa  $290 \mu\text{s}$  voll ausgebildet ist.

Anhand der Trajektorien von einzelnen Partikeln, die während der Entstehung bis zum Beginn der Vermischung aufgezeichnet werden, lässt sich die Bewegung der Partikel verdeutlichen. Die Trajektorien sind durch farbige Pfade, welche der Partikelbewegung folgen, in Bild 25 sowie innerhalb des Graphen in Bild 26 gekennzeichnet. In Bild 25 ist die Entwicklung der Partikelwolke anhand von Einzelaufnahmen zu den Zeitpunkten  $11 \mu\text{s}$  (erste Bildung der Partikelwolke) sowie den Zeitpunkten  $75 \mu\text{s}$ ,  $150 \mu\text{s}$ ,  $225 \mu\text{s}$  und  $290 \mu\text{s}$  gezeigt.

Bild 25:  
Ausbildung der  
Partikelwolke mit  
gekennzeichneten  
Trajektorien beim  
Abtrag von Aluminium mit Pulsen  
der Pulsenergie  $1,2 \mu\text{J}$  und der  
Pulsdauer  $10 \text{ ps}$

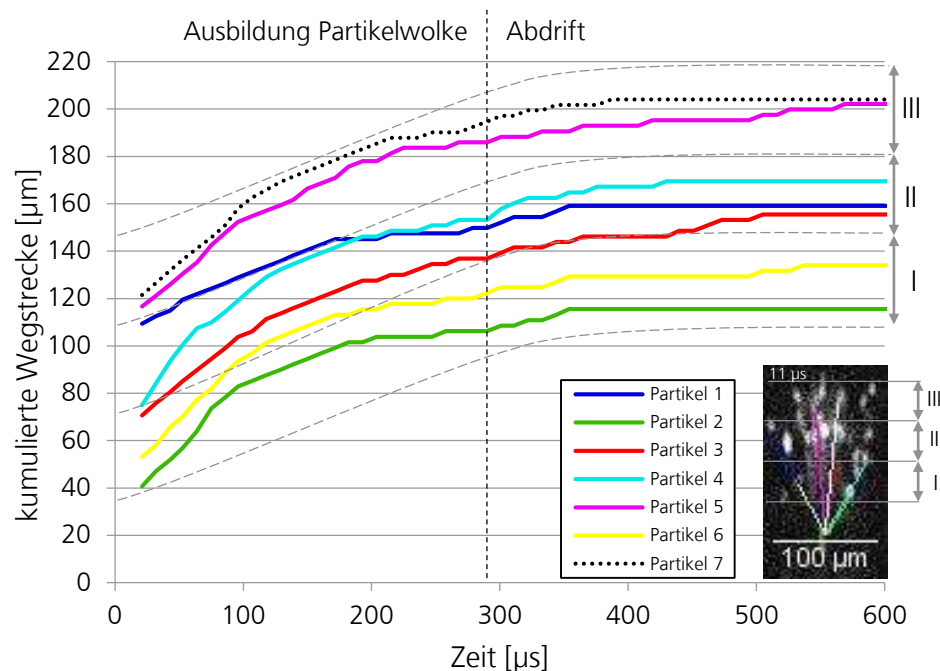


Solche Partikel, die sich zum Initialzeitpunkt mittig im Winkelbereich des Auswurfs befinden, werden im weiteren Zeitverlauf zum Bereich der Einschnürung unterhalb der pilzförmigen Wolke hingezogen. Insbesondere Partikel, welche sich zu Beginn der Bildung der Partikelwolke im unteren

Drittel des Expansionsbereichs befinden, erfahren eine Änderung Ihrer Bewegungsrichtung. In Bild 25 sowie im nachfolgenden Graphen tritt dies insbesondere für die Partikel 2 (grüne Trajektorie) und 6 (gelbe Trajektorie) auf. Die Bewegungsrichtung der Partikel, die sich in den oberen zwei Dritteln der anfänglich gebildeten Partikelwolke befinden, ändert sich in der weiteren Folge der Expansion nicht erheblich, jedoch werden diese Partikel kurz nach dem Verlassen des Abtragsbereichs in der Umgebungsluft abgebremst und steigen von der Probenoberfläche auf.

Der Graph in Bild 26 verdeutlicht das Bewegungsprofil der Partikel anhand der zurückgelegten Wegstrecke der Einzelpartikel. Die Trajektorien der sieben Partikel sind darin grob in drei Bereiche eingeteilt. Da das zeitliche Auflösungsvermögen der Hochgeschwindigkeitskamera begrenzt ist, liegt der erste Messpunkt zum Zeitpunkt 11  $\mu\text{s}$ . Hieran schließt sich die Expansionsbewegung der Partikelwolke an.

Bild 26:  
Zurückgelegte  
Wegstrecken aus-  
gewählter Partikel  
beim Abtrag von  
Aluminium mit  
Pulsen der Pulse-  
nergie 1,2  $\mu\text{J}$  und  
der Puls-  
dauer 10 ps



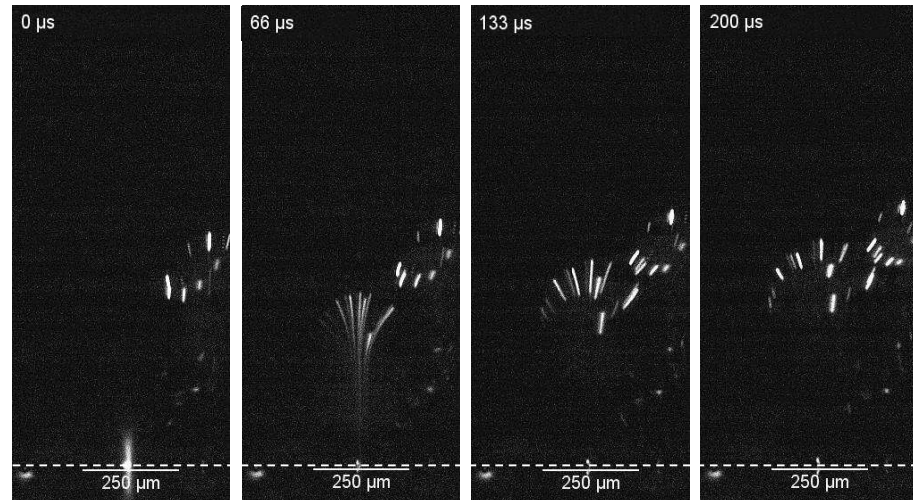
Innerhalb des Beobachtungszeitraums kann die Ausformung der Partikelwolke anhand zweier Steigungsbereiche der kumulierten Wegstrecke nachvollzogen werden. Bis zum Zeitpunkt 290  $\mu\text{s}$  erfolgt die Ausbildung der Partikelwolke, welche durch den Impuls des Abtrags vorangetrieben

wird. Nach dem Zeitpunkt 290  $\mu\text{s}$  tritt eine vollständige Abnahme der Steigung bis hin zu einer stark abgeflachten Kurve für alle Partikeltrajektorien auf. Ab diesem Zeitpunkt driften die Partikel langsam auseinander und verbleiben oberhalb der Probe. Insgesamt lässt sich für den Abtrag festhalten, dass eine Region von 100  $\mu\text{m}$  über dem Aluminiumsubstrat entsteht, in der die Atmosphäre nahezu frei von Partikeln ist.

### 5.3.2 Lithiumcobaltoxid

Der Abtrag des Lithiumcobaltoxids wird, im Gegensatz zur Untersuchung des Abtrags von Aluminium, an einem beschichteten Kalknatron-Glasträger durchgeführt. Auf diesem liegt die  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht vollflächig und mit einer Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  vor. Die Lithiumcobaltoxidschicht lässt sich ohne das Auftreten von photomechanischen Ablösungseffekten vom Glasträger abtragen, wie dem vorangegangenen Kapitel 5.2 zu entnehmen ist. Partikel des Abtrags von  $\text{LiCoO}_2$  lassen sich bei der Verwendung eines Laserpulses der Pulsdauer 10 ps und einer Pulsenergie von bis zu 20  $\mu\text{J}$  in eine Höhe maximal 900  $\mu\text{m}$  über der Probenoberfläche auswerfen. Dabei bilden sich beim Abtrag von Lithiumcobaltoxid keine Detonationswolken aus. Die Partikel werden vielmehr gerichtet ausgeworfen und formen beim Abklingen der initialen Geschwindigkeit eine Kuppe über dem Auftreffpunkt des Laserpulses. Die folgende Abbildung zeigt die Entstehung des Auswurfkegels der Partikel beim Abtrag von Lithiumcobaltoxid bei einer Pulsenergie von 6,3  $\mu\text{J}$ , wobei eine Auswurfhöhe von über 500  $\mu\text{m}$  erreicht wird. Die im Folgenden beschriebene Ausformung der Partikelwolke ist repräsentativ für den Abtrag des  $\text{LiCoO}_2$ , lediglich die erreichbare Höhe des Auswurfs unterscheidet sich bei Abträgen mit größerer Pulsenergie.

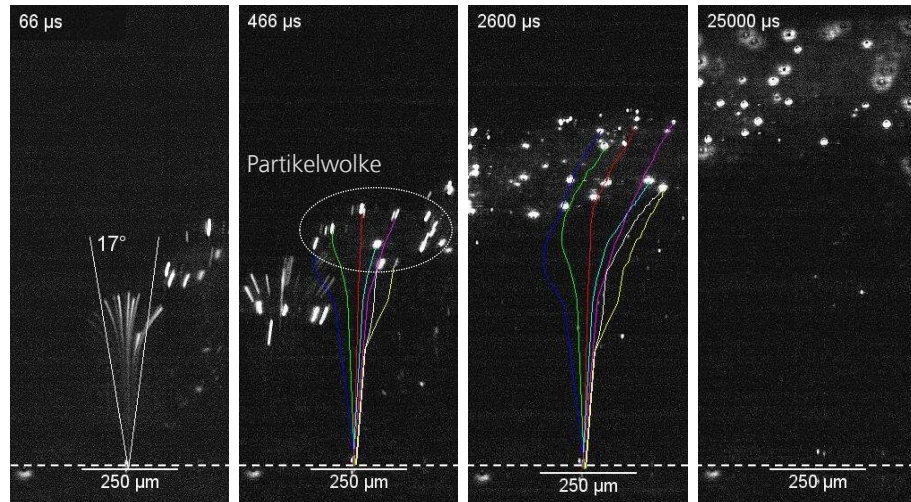
Bild 27:  
Entstehung der  
Partikelwolke  
beim Abtrag von  
Lithiumcobaltoxid  
mit Pulsen der Pul-  
senenergie 6,3  $\mu\text{J}$   
und der Puls-  
dauer 10 ps



Die Abtragsprodukte des Lithiumcobaltoxid erreichen zum ersten Aufzeichnungszeitpunkt eine Auswurfhöhe von bis zu 400  $\mu\text{m}$ . Bedingt durch den Umstand, dass für eine Auswertung mittels Hochgeschwindigkeitskamera ein entsprechend großer Bildausschnitt bei begrenzter Datenrate aufgezeichnet werden muss, ergibt sich mit 15.000 fps ein Aufzeichnungsintervall von etwa 66  $\mu\text{s}$ . Ausgehend vom weitestgehend vertikal und in einem Winkel von 17° verlaufenden Auswurf der Partikel, bildet sich nach 133  $\mu\text{s}$  eine sichelförmige Front aus Partikeln, welche sich halbkreisförmig ausdehnt. Im rechten Bereich der Einzelaufnahmen in Bild 27 sind die in der Atmosphäre verbliebenen Partikel eines vorangegangenen Pulses zu erkennen.

Bei der Aufwärtsbewegung des sichelförmigen Bandes aus Partikeln nimmt die Geschwindigkeit der Einzelpartikel kontinuierlich ab, sodass nach circa 500  $\mu\text{s}$  der Initialimpuls des Abtrags abgebaut ist und eine Partikelansammlung von 400  $\mu\text{m}$  horizontaler und 200  $\mu\text{m}$  vertikaler Ausdehnung entsteht. Diese befindet sich in einer Höhe von etwa 650  $\mu\text{m}$ , wie im folgenden Bild 28 zum Zeitpunkt 466  $\mu\text{s}$  dargestellt. Linksseitig in den Einzelaufnahmen der Zeitpunkte 466  $\mu\text{s}$ , 2600  $\mu\text{s}$  und 25000  $\mu\text{s}$  sind die emittierten Partikel des nachfolgenden Pulses zu erkennen. Der Folgepuls wurde in einem Abstand von 200  $\mu\text{m}$  neben dem zu beobachtenden Abtrag eingebracht.

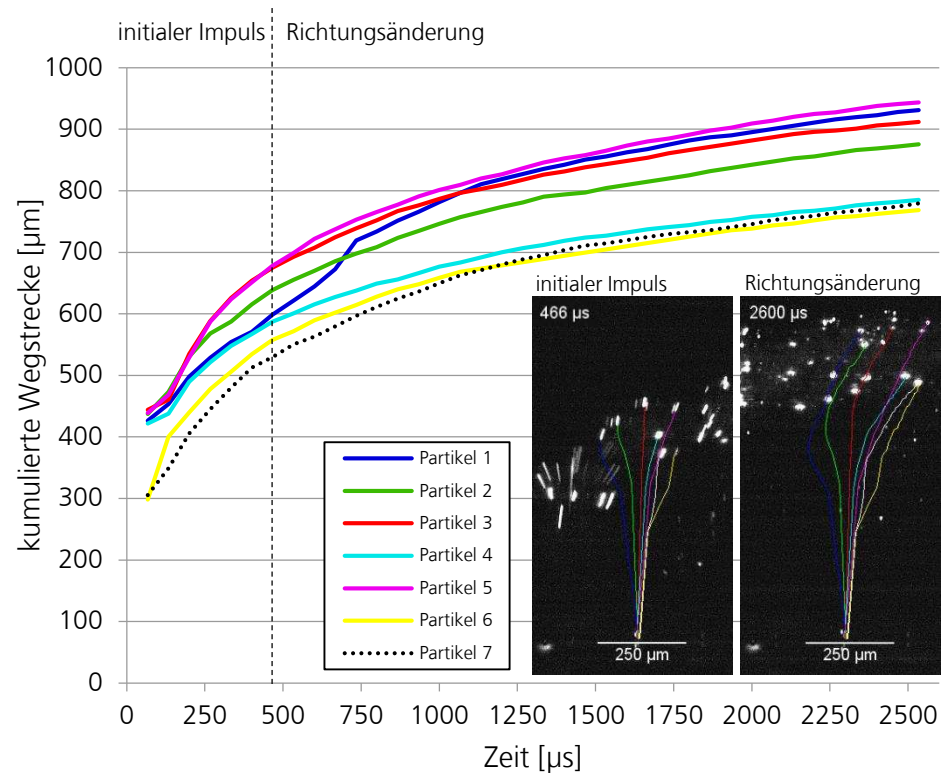
Bild 28:  
Austrittskegel,  
ausgebildete Partikelwolke sowie  
Auflösung der Partikelwolke beim  
Abtrag von  $\text{LiCoO}_2$   
mit Pulsen der Pulsenenergie 6,3  $\mu\text{J}$   
und der Pulsdauer 10 ps



Die Partikelwolke steigt weiterhin über dem Bearbeitungsort auf, wobei sie sich in der Umgebungsatmosphäre aufweitet und mit benachbarten Abtragswolken vermischt. Für die Zeiten 5000  $\mu\text{s}$  und 25000  $\mu\text{s}$  ist dies in der obigen Abbildung dargestellt. Der Übergang von der impulsartigen Bildung der Partikelwolke zur Abdrift der Partikel kann durch die Nachverfolgung der Trajektorien einzelner Partikel auf 466  $\mu\text{s}$  nach dem Einbringen des Laserpulses bestimmt werden, vgl. Bild 28 und Bild 29.



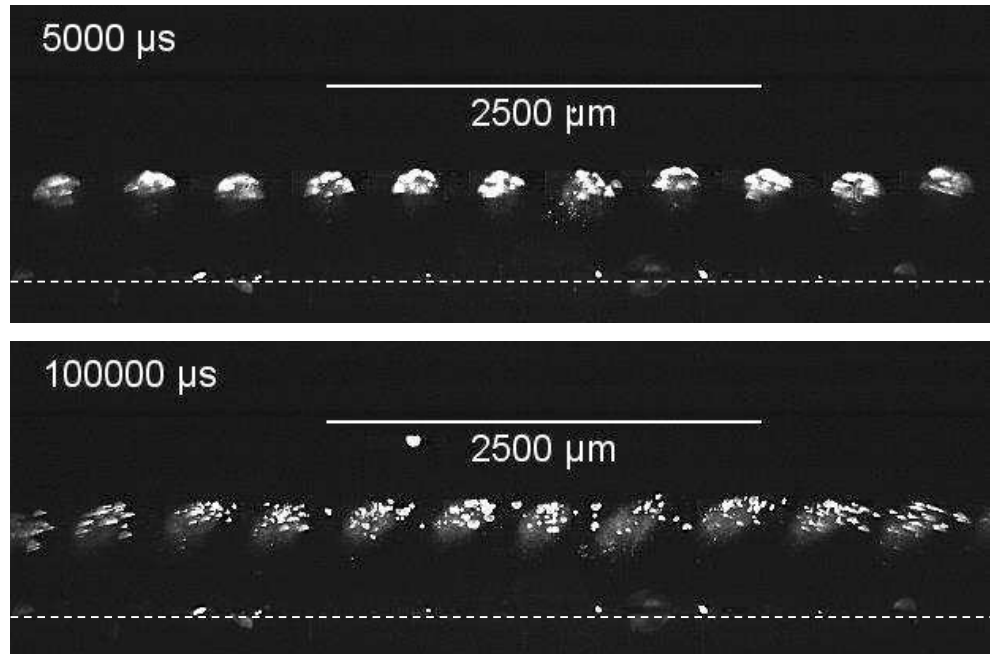
Bild 29:  
Zurückgelegte  
Wegstrecken aus-  
gewählter Partikel  
beim Abtrag von  
Lithiumcobaltoxid  
mit Pulsen der Pul-  
senenergie  $6,3 \mu\text{J}$   
und der Puls-  
dauer  $10 \text{ ps}$



Zu diesem Zeitpunkt erfolgt eine Richtungsänderung nach rechts, bezogen auf die Betrachtungsrichtung. Im Graphen in Bild 29 ist das anhand der Verringerung der Steigung im Verlauf der kumulierten Wegstrecke ausgewählter Partikel nachvollziehbar. Dieses Abdriften und Aufsteigen der Partikel ist vermutlich auf geringste Luftströmungen im Bereich von 1 Millimeter oberhalb der Probe zurückzuführen. Ebenfalls kann eine Aufwärtsströmung in Folge der geringfügigen Erwärmung der Probenoberfläche durch den Beleuchtungslaser entstehen. Die folgende Abbildung gibt daher Hochgeschwindigkeitsaufnahmen mit einem erweiterten Aufnahmebereich wieder. Sie zeigen das oberhalb der Probe verbleibende Band aus Partikelwolken der Abträge in Form von Pulsreihen zu den Zeiten 5 ms und 100 ms.



Bild 30:  
Pulsreihenabtrag  
und entstehende  
Partikelwolken  
beim Abtrag von  
 $\text{LiCoO}_2$  mit Pulsen  
der Pulsenergie  
 $6,3 \mu\text{J}$  und der  
Pulsdauer  $10 \text{ ps}$



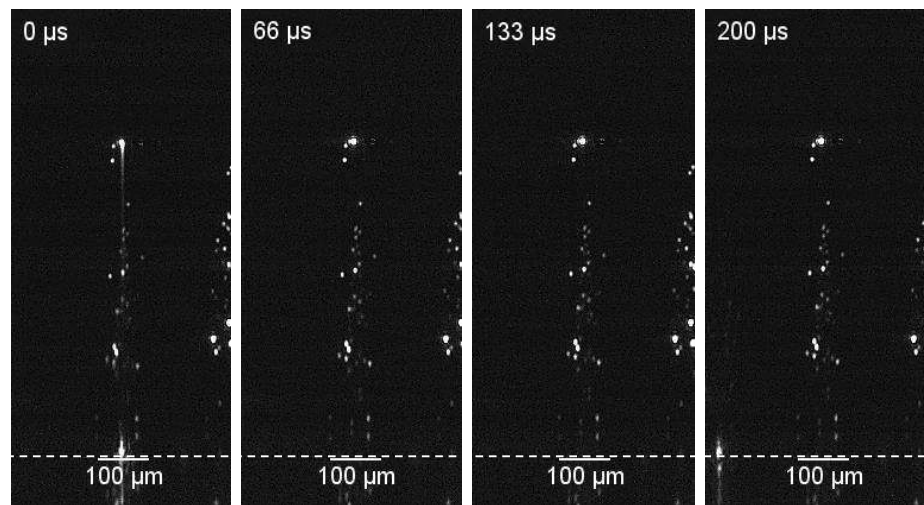
Demnach ist erkennbar, dass die Partikel des  $\text{LiCoO}_2$  kein nennenswertes Sinken erfahren, sodass auf eine Größe sowie ein vernachlässigbares Gewicht im Bereich von Nanogramm geschlossen werden kann. Beim Abtrag des Lithiumcobaltoxid mit ultrakurzen Pulsen der Pulsdauer  $10 \text{ ps}$  werden die Ablationsprodukte dazu unmittelbar nach dem Auftreffen des Laserpulses in eine Höhe von bis zu einem halben Millimeter über der Probenoberfläche ausgeworfen. Dadurch entsteht eine partikelfreie Zone von mehreren hundert Mikrometern, welche sich unterhalb des Bandes von Partikeln befindet.

### 5.3.3 Lithiumphosphoroxynitrid

Die Lithiumphosphoroxynitrid-Schicht liegt als Schicht der Dicke  $3 \mu\text{m}$  auf einem Kalknatron Glasträger vor und besitzt damit die ungefähre Schichtdicke der LiPON-Schicht von  $2,3 \mu\text{m}$ , wie sie in den sich diesem Kapitel anschließenden Versuchen zum Abtrag innerhalb des Schichtstapels verwendet wird. Im folgenden Bild 31 ist die Entstehung der Partikel für eine Pulsenergie von  $6,3 \mu\text{J}$  gezeigt, womit die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen direkt mit den Aufnahmen des Abtrags von Lithiumcobaltoxid im vorangegangenen Abschnitt vergleichbar sind. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Partikelentstehungen der Batteriematerialien schließt sich

in Abschnitt 5.3.5 auf Seite 74 an. Die Partikelwolke beim Abtrag von LiPON mit Pulsen der Pulsdauer 10 ps ist vertikal gestreckt und erreicht unmittelbar nach Einbringen des Pulses eine Höhe von 600  $\mu\text{m}$ . Mit einem entsprechend zu betrachtenden Aufnahmebereich ergibt sich eine zeitliche Auflösung von 66  $\mu\text{s}$ .

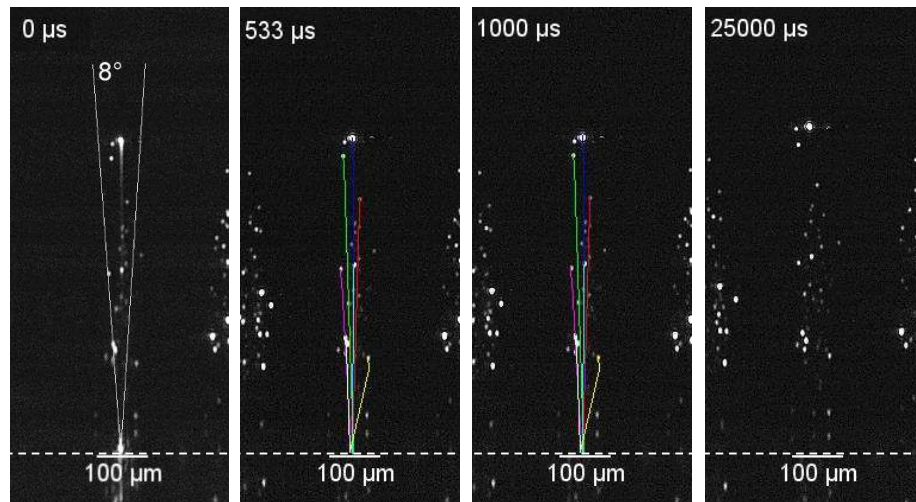
Bild 31:  
Entstehung der  
Partikelwolke  
beim Abtrag von  
LiPON mit Pulsen  
der Pulsenergie  
6,3  $\mu\text{J}$  und der  
Pulsdauer 10 ps



Links in Bild 31 ist der Zeitpunkt des Auftreffens des Laserpulses auf die Lithiumphosphoroxynitrid-Schicht gezeigt. Das Plasmaleuchten des Abtrags ist zum Aufnahmezeitpunkt bei 0  $\mu\text{s}$  noch zu erkennen, wobei nahezu zeitgleich eine vertikale Säule aus Partikeln entsteht bzw. entstanden ist. Die äußerst rasche Bildung der länglichen Abtragswolke zum Zeitpunkt 0  $\mu\text{s}$  ist mit dem verwendeten Verfahren der Hochgeschwindigkeitsaufzeichnung nicht darstellbar. Zudem ist der durch den Abtrag induzierte Impuls bereits bei der Betrachtung zum Zeitpunkt 66  $\mu\text{s}$  vollständig abgebaut. Im oberen Bereich der Partikelwolke kann zum Zeitpunkt 0  $\mu\text{s}$  die Bewegungsunschärfe eines bis zum Ende der Säule aus Partikeln ausgeworfenen Teilchens beobachtet werden, welches auch für lange Beobachtungszeiträume in dieser Position verbleibt. Ebenso bewegen sich andere Partikel, die sich längs der Partikelwolke befinden, nicht innerhalb der Atmosphäre über dem Abtragsort. Zum Zeitpunkt 200  $\mu\text{s}$ , rechts in Bild 31, ist im linken Aufnahmebereich das Plasmaleuchten des Nachfolgepulses zu erkennen. Die Partikelwolke in Form einer langgestreckten Säule hat sich währenddessen nicht verändert. Ausgehend von dem unter einem Winkel von  $8^\circ$  erfolgenden Auswurf der Partikel lässt sich auch zu Zeiten im Bereich von mehreren Millisekunden keine nennenswerte Veränderung der Partikelsäule feststellen. In Bild 32 sind der Austrittskegel (links), die

Trajektorien zu den Zeitpunkten 533  $\mu\text{s}$  und 1 ms (mittig) sowie eine Betrachtung der Partikelwolke 25 ms nach dem Abtrag von LiPON gezeigt (rechts).

Bild 32:  
Austrittskegel,  
ausgebildete Partikelwolke und statisches Verhalten der Partikelwolke beim Abtrag von LiPON mit Pulsen der Pulsenergie 6,3  $\mu\text{J}$  und der Pulsdauer 10 ps



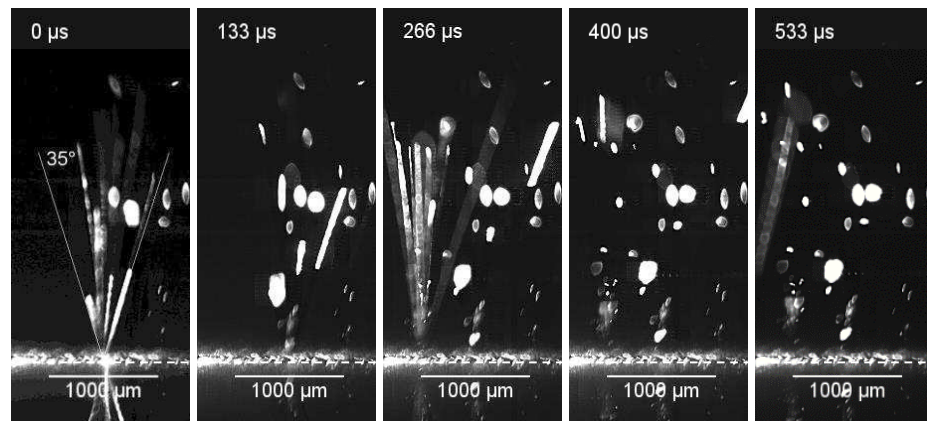
In den Aufnahmen wird deutlich, dass die betrachtete Partikelwolke sowie benachbarte Partikelwolken statisch in der Atmosphäre über der Probenoberfläche verbleiben. Aufgrund der nicht vorhandenen Bewegung der Partikel wird daher an dieser Stelle auf eine graphische Betrachtung der Partikelstrecke verzichtet. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die Partikel des LiPON schlagartig beim Auftreffen des Laserpulses in die vorliegende Konfiguration versetzt werden und die Partikel entlang der gesamten vertikalen Ausdehnung gleichmäßig verteilt vorliegen. Somit liegt kein identifizierbarer Bereich vor, welcher oberhalb der Probenoberfläche frei von Partikeln ist.

### 5.3.4 Lithium

Wird die Lithiumschicht der Dicke 4 bis 6  $\mu\text{m}$  von einem Glasträger abgetragen, zeigt sich ein differenzierteres Bild zu den vorherigen Abträgen. In Bild 33 ist der zeitliche Verlauf des Auswurfs der Partikel über der Bearbeitungszone dargestellt, welche mit einer Pulsenergie von 0,9  $\mu\text{J}$  erzeugt werden. Die Partikel werden in einem weiten Raumbereich von 35° vom Abtragsort verteilt. Dabei erscheinen die Partikel in Form und Größe in großer Varianz, was darauf zurück zu führen ist, dass die Abtragsprodukte in Form von ungleichförmigen Splittern vorliegen. An diesen Partikeln erfolgt eine stark unterschiedliche Streuung des Beleuchtungslasers, wobei

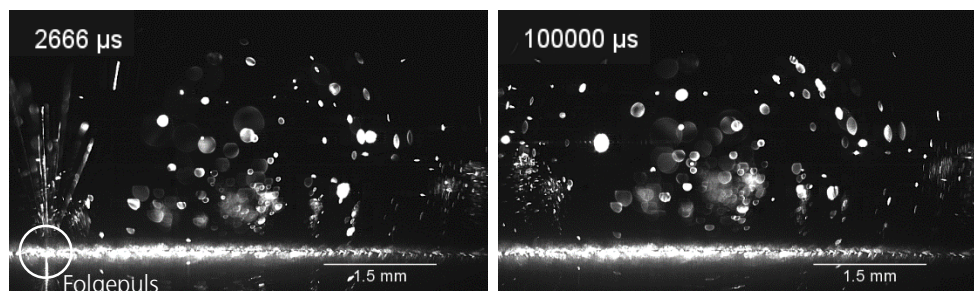
auch solche Partikel erfasst werden, welche nicht unmittelbar im Fokusbereich der Kamera liegen.

Bild 33:  
Auswurf der Partikel beim Abtrag von Lithium mit Pulsen der Pulsenenergie  $0,9 \mu\text{J}$  und der Pulsdauer  $10 \text{ ps}$



Im Gegensatz zu den vorangegangenen Schichtmaterialien kann beim Abtrag von Lithium keine zusammenhängende Partikelwolke nachgewiesen werden. Die Partikel verbleiben vielmehr im Bereich von mehreren Millimetern verstreut oberhalb der Probenoberfläche, nachdem die Mehrzahl der Partikel nach ca.  $400 \mu\text{s}$  die Geschwindigkeit aus dem Abtragsimpuls verloren hat. Um das Ausmaß der Streuung darzustellen sind in Bild 34 zwei Hochgeschwindigkeitsaufnahmen mit erweitertem Aufnahmebereich angegeben.

Bild 34:  
Pulsreihenabtrag und Partikel-  
auswurf beim Abtrag von Lithium mit Pulsen der Pulsenenergie  $0,9 \mu\text{J}$  und der Pulsdauer  $10 \text{ ps}$



Zum Aufnahmezeitpunkt  $2666 \mu\text{s}$  wurden bereits 10 Einzelpulse in einer Pulsreihe mit einem jeweiligen Abstand von  $500 \mu\text{s}$  eingebracht, wobei die Scanrichtung von rechts nach links verläuft. Der Folgepuls schließt sich demnach linksseitig der Pulsreihe an. Die oberhalb der Lithiumschicht verbleibenden Partikel der gesamten Pulsreihe sind in der rechten Aufnahme in Bild 34 für  $100 \text{ ms}$  abgebildet. Einzelne Partikel sind demnach bereits

wieder auf die Probenoberfläche herabgesunken, wobei andere Partikel noch in der Atmosphäre über der Probe verbleiben. Das Herabsinken einzelner Partikel kann anhand der Größe und des Gewichts der Lithiumsplitter erklärt werden. Wie bei der Bestimmung der Ablationsschwellen feststellbar ist, erfolgt der Abtrag von Lithium vom Trägerglas unter Auftreten von photomechanischen Ablösungserscheinungen (vgl. Abtragsmechanismen dünner Schichten in Abschnitt 3.2.3). Somit können sich große Schichtstücke aufgrund innerer Spannungen vom Substrat lösen und in dieser Form vom Bearbeitungsort austreten [SCH13].

### 5.3.5 Vergleich der Partikelbildung der Einzelschichten

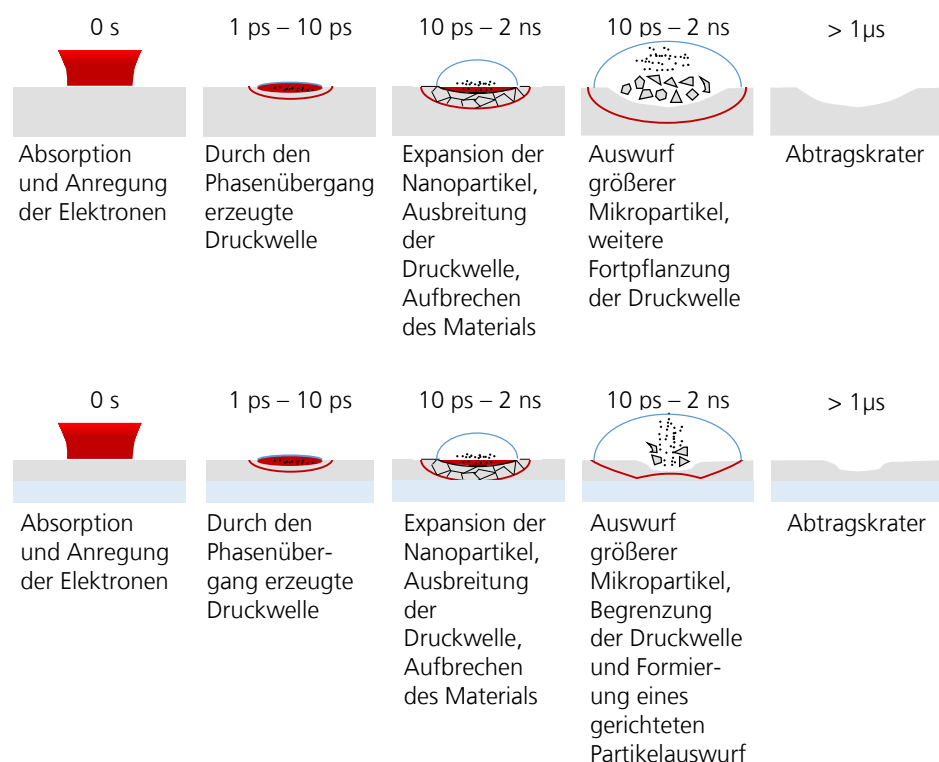
Bei der isolierten Ablation der verschiedenen Materialien der Dünnschichtbatterie lässt sich ein von Material zu Material variierendes Abtragsverhalten beobachten. Beim Abtrag von Aluminium lässt sich eine maximale Auswurfhöhe von 300  $\mu\text{m}$  realisieren, wobei eine Zone von 100  $\mu\text{m}$  über dem Substrat entsteht, welche frei von Partikeln ist. Die zu beobachtende Bildung einer pilzförmigen Abtragswolke lässt darauf schließen, dass die Partikel des Aluminiums vornehmlich durch eine Impulswelle mit sphärischer Ausdehnung in die Atmosphäre getrieben werden, wie es auch für starke Detonationen der Fall ist. Die Bildung der Pilzwolke kann als Folge einer kugelförmigen starken Stoßwelle beschrieben werden [BRE10]. Der laserinduzierten Stoßwelle (vgl. Abschnitt 3.3.2) folgt ein negativer Druckbereich, welcher die unmittelbar durch den Abtrag erzeugte Partikelwolke in die Höhe treibt und durch ihre sphärische Ausdehnung sowie das Nachströmen der Partikel eine Einschnürung unterhalb der kugelförmigen Wolke erzeugt. Die Partikel des Aluminium mit einem Schmelzpunkt von 660  $^{\circ}\text{C}$  [BOU02] werden beim Abtrag aus der Verdampfung des Materials hervorgerufen, wobei sie nach dem Verlassen des Abtragsbereiches unter einem Winkel von 55° Cluster aus Partikeln bilden können, sobald die Abkühlung der Partikel in der Umgebungsatmosphäre beginnt [LIU05]. Diese Partikelwolke folgt der Stoßwelle und verändert ihre Form während der weiteren Expansion.

Bei der Ablation des Lithiumcobaltoxids wird unmittelbar nach dem Abtragspuls eine Auswurfhöhe von mehreren hundert Mikrometern erreicht. Ebenso werden Höhen von 600  $\mu\text{m}$  und mehr beim Abtrag von Lithiumphosphoroxynitrid erreicht. Dabei ist für beide Materialien feststellbar, dass der Auswurf innerhalb eines engen Auswurfkegels erfolgt. Anders als das Trägersubstrat, dessen Dicke stets größer als der Durchmesser des Laser-

fokus ist, liegen die Materialien  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiPON}$  als Schichten von wenigen Mikrometern vor. Neben den verschiedenen Materialeigenschaften ist dies ursächlich für das gerichtete und von Aluminium unterschiedliche Auswurfverhalten.

Wird eine Materialoberfläche von einem ultrakurzen Puls getroffen, so verläuft im Zeitraum unterhalb von Nanosekunden nach dem Auftreffen des Laserpulses eine durch die Erhitzung, Expansion und Sublimation des Materials hervorgerufene Druckwelle durch das Material. Diese Druckwelle kann sich im Material unterhalb des Abtrags ausbreiten und das darüber liegende Material wird in Form von Partikeln in einem weiten Winkelbereich ausgeworfen [DOM15]. Begrenzt die abzutragende Schicht hingegen eine darunterliegende Schicht, bzw. im vorliegenden Fall das Trägersubstrat, so kann die Druckwelle sich nicht frei unterhalb der Schicht ausbreiten. Bild 35 zeigt schematisch den Vergleich zwischen der freien Propagation der Druckwelle im Vollmaterial (Bild 35 oben) und in einer nach unten begrenzten Schicht (Bild 35 unten). Beim Abtrag innerhalb der Dünnschichtbatterie liegen die einzelnen Schichten ebenfalls schichtweise vor (vgl. Bild 8, Seite 23).

Bild 35:  
Modell der unterschiedlichen Ausbreitung der Druckwelle im Material für Vollmaterial und Schichten bei der Ablation, obere Abbildung nach [DOM15]



Im Spannungszustand des dünnen Materials unterhalb des eingebrachten Laserpulses kann somit in vertikaler Richtung kein Druckgradient entstehen. Die Druckwelle kann des Weiteren an der nachfolgenden Schicht zurückgeworfen werden, vgl. Bild 35 unten rechts. Der Auswurf erfolgt damit gerichtet und es formt sich eine entsprechend längs gestreckte Partikelwolke aus.

Weiterhin lassen sich die Unterschiede hinsichtlich der Ausbildung der Partikelwolke bei der Ablation des Lithiumphosphoroxynitrid und des Lithiumcobaltoxid durch die verschiedenen Materialeigenschaften des metallischen Lithiumcobaltoxid und des keramischen Lithiumphosphoroxynitrid erklären. Da das Lithiumcobaltoxid den Abtragsort in Form von verdampftem Metall verlässt, formieren sich aufgrund der Oberflächenspannung einzelner Tröpfchen feine Partikel aus. Diese breiten sich im oberen Bereich der Partikelwolke aus und bilden die unter Abschnitt 5.3.2 beschriebene sichelförmige Partikelwolke, welche sich in ihrer Bewegung zunächst fortsetzt und schließlich verlangsamt. Im Gegensatz dazu sprengen die Partikel der keramischen LiPON-Schicht durch die starken laserinduzierten Spannungen sowie durch die thermische Einwirkung ab. Die Partikel werden daraufhin schlagartig in die Atmosphäre oberhalb des LiPON gestoßen, wo sie keine weitere Bewegung vollziehen. Der Abtragskrater eines Einzelpulsabtrags von Lithiumphosphoroxynitrid ist in Bild 19 auf Seite 58 gegeben. Anhand der steilen Flanken des Abtragskraters kann ebenfalls auf einen Abtrag infolge laserinduzierter Spannungen geschlossen werden.

Der Abtrag des LiPON ist auf dem Glasträger innerhalb des Schichtvolumens möglich und ein Absprengen wie bei der Ablation des Lithiums tritt nicht auf. Im vorliegenden Fall ist der Abtrag der Lithiumschicht hingegen als Kombination aus photomechanischem Abtrag und schmelzbasiertem Austrieb mit einem unkontrollierten Abplatzen zu beschreiben. Das metallische Lithium verlässt die Abtragszone in großen Partikeln. Dies deutet auf eine unzureichende Schichthaftung mit dem Trägersubstrat hin. Ebenso liegt der Schmelzpunkt von Lithium bei nur 180°C, womit während des Laserpulses ein Übergang von großen Schichtanteilen zur Flüssigphase möglich ist.

Von besonderer Relevanz für den partikelfreien Abtrag der Dünnschichtbatterie sind die elektrisch leitfähigen Materialien Lithiumcobaltoxid und

Aluminium. Wird beim Abtrag eine leitfähige Schicht aus herabgesunkenen Partikeln auf der Oberfläche der Dünnschichtbatterie erzeugt, so kann dies zu einem Kurzschluss führen. Anhand der Untersuchungen lässt sich feststellen, dass für den Fall des Aluminiums eine Zone von zumindest 100 µm über dem Substrat entsteht, welche frei von Partikeln ist. Die Partikel des Lithiumcobaltoxid werden um ein Vielfaches (bis zu 900 µm) ausgeworfen. Weiterhin sinken die Partikel erst nach mehreren Mikro- bis Millisekunden zum Substrat zurück. Damit lassen sie sich potentiell durch aufgeprägte Strömungen leicht vom Bearbeitungsort entfernen. Eine entsprechend vorzusehende Einrichtung zur Entfernung der Partikel, bspw. über eine Absaugung, muss diesen Bedingungen Rechnung tragen.





## 6 Abtrag im Schichtstapel der Dünnschichtbatterie

Zur selektiven Ablation der Schichten im Stapel der Dünnschichtbatterie wird ein Batteriestapel auf Aluminiumsubstrat untersucht, welcher mit gepulster Laserstrahlung im Infrarotbereich (1028 nm bzw. 1060 nm) bei unterschiedlichen Pulsdauern abgetragen wird. Die Abtragsmechanismen der Schichten können sich vom isolierten Abtrag auf Glasträgern unterscheiden, weshalb sich dem Ende dieses Kapitels eine Betrachtung der zugrundeliegenden Phänomene beim Abtrag der Batterieschichten anschließt.

Das Aluminiumsubstrat der Batterie liegt in der Größe 30 mm x 30 mm vor, worauf vollflächig eine dünne Nickel-Vanadiumschicht als Stromsammler und Diffusionsbarriere gegen Aluminium aufgebracht ist. Hierauf liegt die Lithiumcobaltoxid-Kathodenschicht ebenfalls vollflächig vor und verleiht der Oberfläche ein metallisch-schwarzes Glänzen. Ebenso vollflächig liegt die LiPON-Schicht vor, welche im sichtbaren Wellenlängenbereich weiß-transluzent erscheint, weshalb die darunterliegende, schwarze Lithiumcobaltoxid-Schicht hindurchscheint. Mittig wurde die Anodenschicht aus Lithium mittels Maskierung in den Abmessungen 25 mm x 25 mm aufgebracht (vgl. Bild 36). Hintergrund für das vollflächige Aufbringen der Elektrolytschicht ist die Reduktion der Kurzschlusswahrscheinlichkeit zwischen Kathode und Anode. Würden die Schichten in gleicher Größe übereinander aufgebracht, könnten Kurzschlüsse im Randbereich durch Ungenauigkeiten im Aufdampfprozess entstehen. Die Schichten der Dünnschichtbatterie (Schichtaufbau vgl. Bild 8, Seite 23) sind wie folgt aufgebaut:

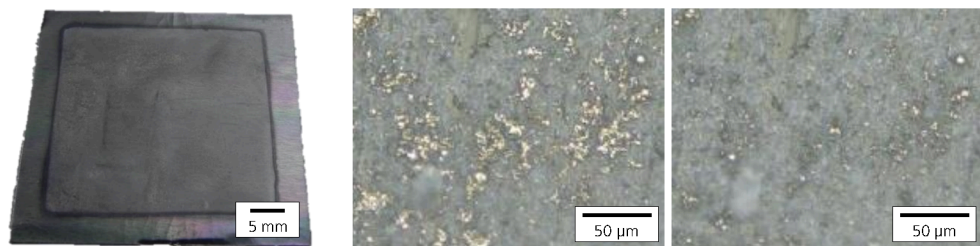
Tabelle 5:  
Übersicht der  
Schichten inner-  
halb der Dünnschichtbatterie

Schicht	Material	Schichtdicke	Abmessungen
Substrat	Aluminiumfolie	50 µm	30 mm x 30 mm
Stromsammler	Nickel-Vanadium	~ 1,0 µm	30 mm x 30 mm
Kathode	LiCoO <sub>2</sub>	~ 1,1 µm	30 mm x 30 mm
Elektrolyt	LiPON	~ 2,3 µm	25 mm x 25 mm
Anode	Li	~ 2,2 µm	25 mm x 25 mm

Die zuoberst liegende Schicht, bestehend aus Lithium, ist auf der Dünnschichtbatterie durch ihre matte Farbgebung zu erkennen. Diese bildet

sich bereits nach kurzer Exposition an Umgebungsluft aus. Lithium ist hochreaktiv und bildet in feuchter Luft unmittelbar eine matte Lithiumhydroxid-Schicht aus. Zuvor ist die Farbe von Lithium silbrig weiß oder grau.

Bild 36:  
Dünnschichtbatterie nach der Öffnung der Verkapselung (links), unmittelbar nach der Entnahme (mittig) sowie nach 10 min an Umgebungsluft (rechts)



Im obigen Bild ist die Dünnschichtbatterie nach der Entnahme aus der Verkapselung gezeigt. Links im Bild ist eine Fotografie des 30 mm x 30 mm betragenden Substrats mit dem darauf liegenden Schichtstapel abgebildet. Mittig und rechts sind mikroskopische Aufnahmen derselben Position auf der Dünnschichtbatterie unmittelbar nach der Entnahme sowie 10 Minuten nach der Entnahme aus der Verkapselung dargestellt. Das Lithium hat, mittig im Bild, bereits nach kurzer Zeit größtenteils zu gräulichem Lithiumhydroxid reagiert, jedoch sind noch einzelne silbrige Anteile zu erkennen. Rechts im Bild ist auch das restliche Lithium 10 Minuten nach der Entnahme abgereagiert. Zudem liegt das Lithium nicht homogen und vollflächig auf der LiPON-Schicht vor. Dies ist dadurch begründet, dass die Lithiumschicht mittels thermischem Aufdampfen bei über 600 °C aufgebracht wird. Die erhöhte Temperatur wird zur Steigerung des Dampfdrucks des Lithiums benötigt, um die Abscheiderate zu erhöhen. Dabei ist es möglich, dass sich aus dem überhitzten Lithium ein unregelmäßiges Abdampfen einstellt, welches zu einer inhomogenen Abscheidung führt. Lithium ist nur in Trockenräumen oder inerten Atmosphären stabil, doch auch hier reagiert Lithium mit den Stickstoffanteilen der Luft zu Lithiumnitrid. Dabei wechselt es seine Farbe zu einem rötlichen Braun. Dieser Prozess dauert jedoch wesentlich länger als der Oxidationsprozess.

## 6.1 Abtrag mittels gepulster Nanosekundenlaserstrahlung

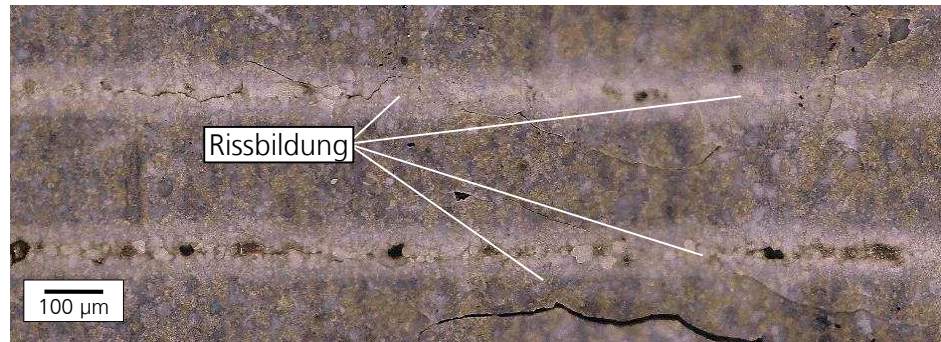
Zur selektiven Ablation der Einzelschichten und zur Vorbereitung eines Schnittes durch das Substrat wird zunächst der Einsatz eines Nanosekundenlasers (Laser 3, vgl. Strahlquellen auf Seite 43) überprüft. Dieser ist für

eine industrielle Fertigungslösung insbesondere aufgrund zweier Tatsachen interessant: Nanosekundenpulse können in Lichtleitfasern geführt werden und vereinfachen den Systemaufbau, da sich die Lichtleitfaser flexibel zum Ort der Materialbearbeitung legen lässt. Auf eine Führung des freien Laserstrahls mittels aufwändiger Spiegelaufbauten, wie für ultrakurz gepulste Laser im Piko- und Femtosekundenbereich, kann verzichtet werden. Zudem sind Nanosekundenlaser im Vergleich zu Piko- und Femtosekundenlasern preiswert in der Anschaffung. Zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit existieren zwar erste vielversprechende Ansätze zur Leitung von ultrakurz gepulster Laserstrahlung über Lichtleitfasern, diese stellen jedoch noch keine robuste Lösung dar.

Die Nanosekundenlaserstrahlquelle (SPI G4), welche für die Untersuchung verwendet wird, emittiert Pulse mit einer Pulsdauer von 27 ns. Diese werden bei einer Repetitionsrate von 200 kHz mit einem Pulsüberlapp von 84 % über die Batterieoberfläche gescannt, wobei eine Brennweite von 100 mm verwendet wird. Der Durchmesser des fokussierten Strahls beträgt 31  $\mu\text{m}$ . Bei diesem Pulsüberlapp lässt sich eine durchgehende Linie durch die Aneinanderreihung der einzelnen Pulse erzielen. In einem ersten Schritt sollen die oberliegenden Lithium- und LiPON-Schichten entfernt und die Kathodenschicht bzw. das Lithiumcobaltoxid abgetragen werden. Dazu wird die Pulsenergie der Strahlquelle sukzessive erhöht, bis eine Veränderung des Substrats zu beobachten ist bzw. bis sich erstmalig ein Abtrag des Lithiums und des LiPON einstellen lassen. Im vorliegenden Fall beträgt die Spitzenintensität, bei der sich die Abtragsgeometrie erstmals auf der Dünnschichtbatterie abzeichnet,  $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Dies entspricht einer Fluenz im Fokus des Laserstrahls von  $2,6 \text{ J/cm}^2$  bei der Pulsdauer 27 ns und 1060 nm Wellenlänge sowie 20  $\mu\text{J}$  Pulsenergie.

Bei der Bestrahlung der oberen Schichten der Dünnschichtbatterie lässt sich visuell eine Verfärbung des bestrahlten Areals feststellen (vgl. Bild 37). Diese Verfärbung deutet jedoch weniger auf eine Veränderung des abzutragenden Lithiums und LiPON hin, sondern legt eine Ablösung der LiPON- und Lithium-Schichten von dem darunter liegenden  $\text{LiCoO}_2$  nahe.

Bild 37:  
Mit 27 ns-Pulsen  
bestrahlte Proben-  
oberfläche, Inten-  
sitäten:  
obere Linie  
 $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  
untere Linie  
 $2,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  
Überlapp 84 %,   
Wellenlänge  
1060 nm



Die optische Veränderung der Schichten ist durch den Luftspalt zwischen der abgelösten Schicht und dem Substrat zu erklären. Die Verfärbung der Abtragslinie geht zudem mit der Bildung von Rissen einher. Diese lassen große Bereiche der LiPON- und Lithiumschicht in Form von Bruchstücken oberhalb des Substratstapels herausstehen. Bei einer Steigerung der Laserleistung und damit der Fluenz im Abtrag, nimmt die Rissneigung zu und größere Risse von mehreren Millimetern Länge bilden sich aus, welche schließlich große Schichtstücke abplatzen lassen. Bei einer Steigerung der Spitzenintensität um bis zu 50 % (untere Linie in Bild 37) beginnt im Fokusbereich der Laserstrahlung zusätzlich ein Abtrag des Lithiumcobaltoxids unterhalb der Lithium- und LiPON-Schichten. Da die Absorption der Lithium- sowie LiPON-Schichten für Strahlung der Wellenlänge 1060 nm weniger als 8 % beträgt (vgl. Bild 15), wird entsprechend ein hoher Anteil der emittierten Strahlung in der Lithiumcobaltoxid-Schicht absorbiert, welche in der Folge abgetragen wird. Durch diesen Abtrag wird die glasartige LiPON-Schicht durch Spannungen zwischen den Schichten abgehoben, was als Vorstufe zu einem Blast-Off Abtrag zu deuten ist. Durch eine zunehmende Leistung der Strahlquelle und der damit erhöhten Intensität im Fokus des Laserstrahls ist somit kein selektiver Abtrag der Schichten Lithium und LiPON möglich.

Um dennoch einen selektiven Abtrag des Schichtstapels hinab bis auf die Lithiumcobaltoxid-Kathodenschicht und im Anschluss auf das Aluminiumsubstrat zu gewährleisten, bietet sich die Möglichkeit der Erhöhung der Überfahrten bzw. die Wiederholung von derselben Laserabtragsgeometrie an. Dabei wird die Pulsenergie und damit die Fluenz in dem Parameterbereich der Fluenz des erstmaligen Laserabtrags belassen und eine Linie mehrfach mit einem Überlapp von 84 % gescannt. Dadurch soll ein sukzessiver Abtrag der LiPON-Schicht bei geringen Spitzenintensitäten erzielt

werden ohne die darunterliegende  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht abzutragen. Beispielhaft ist dies in der folgenden Abbildung gezeigt. Die Fluenz bei den Abträgen beträgt erneut  $2,6 \text{ J/cm}^2$  bei einer Spitzenintensität von  $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Die Wiederholungen werden von 2 Überfahrten, oben in Bild 38, auf bis 6 Überfahrten, unten in Bild 38, gesteigert.

Bild 38:  
Mit 27 ns-Pulsen  
der Spitzenintensität  
 $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$   
bestrahlte Proben-  
oberfläche bei  
steigender Wieder-  
holung,  
obere Linie 2 Wieder-  
holungen,  
mittlere Linie  
4 Wiederholun-  
gen, untere Linie  
6 Wiederholun-  
gen, Über-  
lapp 84 %, Wel-  
lenlänge 1060 nm



Durch eine Erhöhung der Überfahrten wird derselbe Effekt wie bei einer Erhöhung der Fluenz hervorgerufen. Bereits nach 2 Überfahrten platzen die Schichten in großen Stücken von der Batterieoberfläche ab und ein geometriegenauer Abtrag der Lithium- und LiPON-Schicht ist nicht mehr möglich. Durch die Induktion der Spannungen aus der ersten Überfahrt ist die LiPON-Schicht geschwächt und platzt bei einer weiteren Überfahrt unkontrolliert und gemeinsam mit dem darauf verbleibenden Lithium ab. Der Abtrag ist zu beiden Seiten der Abtragslinie von großen Ausbrüchen gekennzeichnet, welche ein Vielfaches der Laserspotgröße betragen. Bei benachbarten Linien, welche mit einem lateralen Versatz von bis zu  $300 \mu\text{m}$  nebeneinander angeordnet sind, brechen große Teile der obenliegenden LiPON-Schicht aus dem Schichtstapel aus. Bedingt dadurch, dass die  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht unmittelbar exponiert ist, wird der nachfolgende Abtrag auf der  $\text{LiCoO}_2$  vollzogen und die Nickel- bzw. Aluminiumschicht tritt hervor.

Bedingt durch die hohe thermische Einwirkung und geringe Spitzenintensität bei der Verwendung von Nanosekundenpulsen eignen sich solche

Pulsdauern nicht für eine definierte und selektive Entfernung der Anodenschicht Lithium und der Elektrolytschicht LiPON der Dünnschichtbatterie. Eine Diskussion schließt sich in Abschnitt 6.4 - Vergleich der Pulsdauern an. Im Folgenden werden daher Untersuchungen zum selektiven Laserabtrag der Schichtmaterialien mit kürzeren Pulsdauern fortgeführt.

## 6.2 Abtrag mittels gepulster Pikosekundenlaserstrahlung

Für den Abtrag mit gepulster Pikosekundenlaserstrahlung wird die Strahlquelle 1 (vgl. Seite 43) bei einer Pulsdauer von 10 Pikosekunden und der Wellenlänge 1028 nm betrieben. Der Abtrag mit Strahlquelle 1 erfolgt unter inerter Atmosphäre. Wie zuvor beschrieben, wird die Leistung der Laserstrahlquelle sukzessive erhöht, bis sich erstmalig ein Abtrag der oberliegenden Lithium- und LiPON-Schichten erzielen lässt. Im Gegensatz zum Abtrag mittels Nanosekundenpulsen, lässt sich ein schichtweiser Abtrag realisieren ohne dass die Schichten unkontrolliert absprengen. Zudem beträgt die notwendige Leistung bei der verwendeten Brennweite  $f = 100 \text{ mm}$  eine mittlere Strahlleistung von 1,1 Watt, was einer Pulsenergie von  $5,5 \text{ }\mu\text{J}$  entspricht.

Um das Substrat in einem größeren Bereich als der Laserspurbreite freizulegen, werden einzelne Linien geometrisch nebeneinander angeordnet und abgetragen. Auf diese Weise wird ein Areal von etwa  $200 \text{ }\mu\text{m}$  Breite bestrahlt und es werden die einzelnen Schichten der Dünnschichtbatterie entfernt. Dabei wird das selektive und sukzessive Abtragen dadurch erzielt, dass dieselbe Geometrie wiederholt wird und somit die Überfahrten über zuvor bereits freigelegte Bereiche gesteigert werden. Für den in Bild 39 gezeigten Abtrag mit Pikosekundenpulsen der Pulsdauer 10 ps beträgt die erreichbare Spitzenintensität  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , womit im  $30 \text{ }\mu\text{m}$  betragenden Fokusbereich eine Fluenz von  $0,8 \text{ J/cm}^2$  auf der Oberfläche der Batterieschichten erzeugt wird. Bei einer Repetitionsrate von 200 kHz wird damit ein Puls-zu-Puls Überlapp von 83 % innerhalb einer Linie erzeugt. Die Überfahrten über das Batteriesubstrat betragen 1 Überfahrt links in Bild 39, 6 Überfahrten mittig in Bild 39 und 12 Überfahrten rechts in Bild 39. Im Randbereich aller Abbildungen in Bild 39 ist die gräuliche Oberfläche der Lithiumschicht zu sehen. Einzelne Partikel der Lithium-Schicht finden sich im abgetragenen Bereich. Diese sind auf den Laserabtrag in einem benachbarten Abtragsbereich zurückzuführen und können sich durch eine unzureichende Absaugung der Abtragspartikel im zu betrachtenden Bereich abgesetzt haben.



Bild 39:  
Mit 10 ps-Pulsen  
der Spitzenintensität  
 $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$   
bestrahlte Proben-  
oberfläche bei  
steigender Wie-  
derholung:  
links 1 Wiederho-  
lung, mittig  
6 Wiederholun-  
gen, rechts  
12 Wiederholun-  
gen, Überlapp  
83 %, Wellen-  
länge 1028 nm



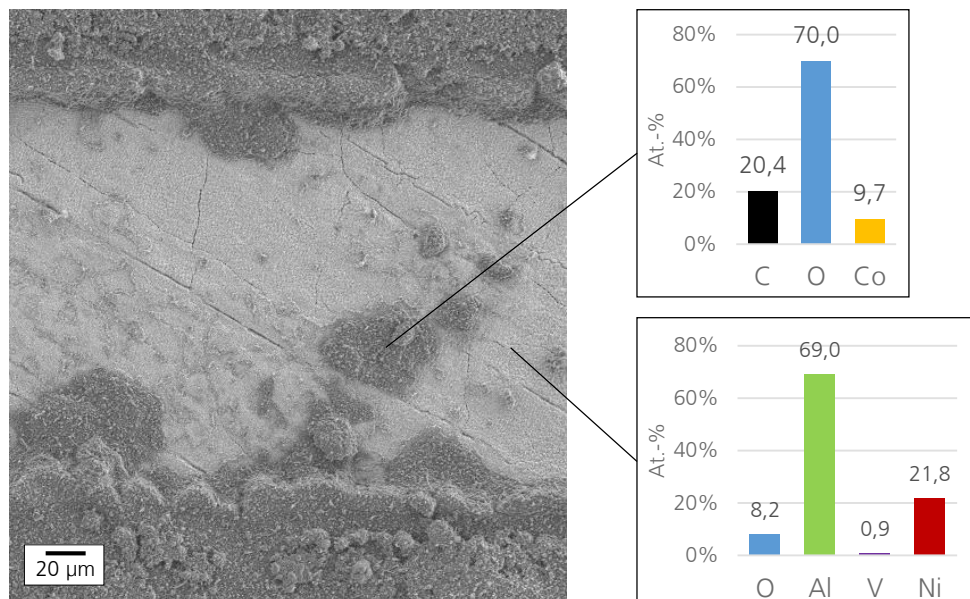
Nach einer Überfahrt (links in Bild 39) über den freizulegenden Bereich tritt die LiPON-Schicht hervor und das Lithium ist bereits abgetragen. Mit einem Schmelzpunkt von nur  $180^\circ\text{C}$  und einem Siedepunkt von circa  $1300^\circ\text{C}$  wird das Lithium bei der Bestrahlung rasch sublimiert. Die darunter liegende LiPON-Schicht ist transparent bzw. weiß-transluzent, und es lässt sich die darunterliegende schwarze  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht erkennen. Die LiPON-Schicht liegt nach dem Abtrag der darüber liegenden Lithium-Anodenschicht nicht in Form einer glatten und durchgängigen Schicht vor, sondern weist eine deutliche Rissbildung auf. Die Risse unterteilen die Schicht in einzelne Fragmente mit etwa  $30 - 50 \mu\text{m}$  Seitenlänge. Teilweise werden einzelne Fragmente bereits aus der Oberfläche herausgelöst, was dafür spricht, dass der Abtrag des LiPON bereits beginnt und dem Abtrag von LiPON der photomechanische Abtrag mit einer Tendenz zum Blast-Off Abtrag zugrunde liegt (vgl. Abschnitt 3.2.3). Im bestrahlten Bereich entstehen demnach hohe Spannungen, die ein mechanisches Zerschneiden der Schicht zur Folge haben.

Wird die Oberfläche der Dünnschichtbatterie wiederholt abgetragen (6 Wiederholungen, mittig in Bild 39), so tritt die schwarze Lithiumcobaltoxidschicht hervor. Dabei ist der Randbereich der freigelegten Fläche mit LiPON-Fragmenten gesäumt, welche in den abgetragenen Bereich hineinragen. Derartige Fragmente sind durch die vorherige Bestrahlung zwar bereits weitestgehend von der Lithiumcobaltoxid-Oberfläche abgelöst, befinden sich aber teilweise noch unterhalb der intakten, unbestrahlten Fläche, wo sie festgehalten werden. Eine weitere Erhöhung der Überfahrten bewirkt einen sukzessiven Abtrag der Lithiumcobaltoxidschicht, welche sich mit steigender Wiederholung der Überfahrten kontinuierlich abtragen



lässt. Bei 12 Überfahrten in Bild 39 ist sie noch als graue Schicht erkennbar und dem Abtrag kann der photothermische Abtrag zugeordnet werden. Durch eine weitere Steigerung der Überfahrten wird der Schichtstapel der Batterie vollständig entfernt. Der Abtragsbereich ist randseitig von einer welligen Kontur aus Rückständen der Schichten  $\text{LiCoO}_2$  und LiPON umgeben und das Grundsubstrat bzw. die darauf befindliche Nickelbeschichtung (Schichtaufbau vgl. Bild 8, Seite 23) treten nach 15 Überfahrten hervor. Da die Nickelschicht ein metallisches Glänzen aufweist und damit bei der mikroskopischen Analyse nur schwer von der Aluminiumschicht zu unterscheiden ist, zeigt Bild 40 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Substratoberfläche nach 15 Überfahrten. Im Bild ist die 1  $\mu\text{m}$  betragende Nickelschicht zu erkennen, welche im Schichtsystem die Stromsammlerschicht unterhalb der Kathode bildet.

Bild 40:  
REM-Aufnahme  
des Abtrags der  
Dünnschichtbatte-  
rie nach 15 Über-  
fahrten mit 10 ps-  
Pulsen der Spitze-  
nintensität  
 $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ,  
Überlapp 83 %,   
Wellen-  
länge 1028 nm

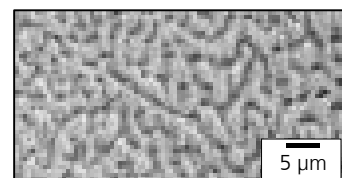
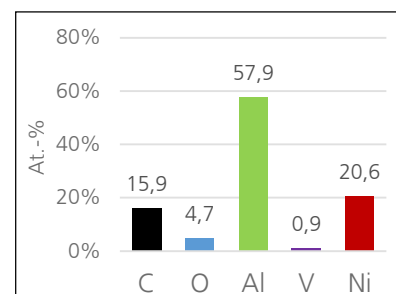
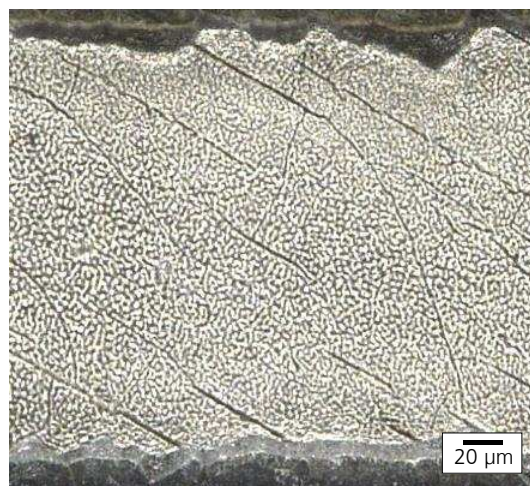


Im Rasterelektronenmikroskop ist ersichtlich, dass die metallische Oberfläche von Rissen durchzogen ist. Dabei sind gerade und parallel verlaufende Linien auf der metallischen Oberfläche zu erkennen. Die im obigen Bild diagonal von oben links nach unten rechts verlaufenden, geraden Risslinien stellen Spuren des Walzprozesses der Aluminiumfolie dar. Kleinere Risslinien, die dazu schräg verlaufen, stellen Risse in der Nickelschicht dar. Mäanderförmig verlaufende Risse lassen zudem auf einen intergranularen Rissverlauf innerhalb der Nickelschicht schließen. Die Nickelschicht wird

während des Aufbringens mittels Sputtern sowie des anschließenden Aufbringens und Temperns der Kathodenschicht wiederholt hohen Temperaturen ausgesetzt, sodass eine Rissbildung sich bereits vor dem Laserabtrag eingestellt haben kann. Anhand von EDX-Messungen ist feststellbar, dass die Nickel-Barriereschicht zu großen Anteilen mit Aluminium durchsetzt ist, welches vom Trägersubstrat in die Schicht hineindiffundiert ist. Die auf der Oberfläche anzutreffenden Konzentrationen sind rechts in Bild 40 dargestellt. Die EDX-Messung eines verbleibenden Schichtfragments auf der Nickeloberfläche zeigt neben Kohlenstoff auch Anteile von Sauerstoff und Cobalt. Damit handelt es sich bei den noch nicht von der Oberfläche abgetragenen Schichtteilen um die Lithiumcobaltoxidschicht. Im Messbereich auf der freigelegten Oberfläche der Nickelschicht ist ein Anteil von 69 At.-% Aluminium anzutreffen. Diese Anreicherung mit Aluminium ist auf eine hohe Diffusion von Aluminium in die Nickelschicht zurückzuführen, welche in den Aufdampf- und Temperprozessen voranschreitet.

Durch eine weitere Steigerung der Überfahrten lassen sich auch verbleibende Schichtreste der Kathodenschicht entfernen. Wie in der mikroskopischen Ansicht in Bild 41, oben rechts, dargestellt, liegt nach 20 Überfahrten die metallische Oberfläche der Nickel-Schicht vor. In der Nickel-Schicht ist neben Aluminium auch Vanadium nachweisbar, welches der Herabsetzung des Ferromagnetismus des Nickels dient (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Bild 41:  
Mikroskopische  
und REM-Auf-  
nahme des Ab-  
trags der Dünnschichtbatterie  
nach 20 Überfahr-  
ten mit 10 ps-Pul-  
sen der Spitzenin-  
tensität  
 $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$   
sowie Elementar-  
zusammensetzung  
eines vergleichba-  
ren Abtrags, Über-  
lapp 83 %, Wel-  
lenlänge 1028 nm



Durch die starke Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop ist eine sehr raue Oberfläche im metallischen Abtragsbereich erkennbar. Diese Oberfläche ähnelt der sogenannten CLPs (Cone Like Protrusions), die sich bei vielen Materialien durch die Bestrahlung mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung einstellt. In der Regel sind solche Strukturen weiterhin mit LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) überzogen. Dabei liegt die Strukturgröße derartiger selbstorganisierender Strukturen im Bereich der Wellenlänge der einfallenden Laserstrahlung, was im vorliegenden Fall zutreffend ist. Die Entstehung von LIPSS und CLPs ist auf eine Kombination von Oberflächeneffekten und der Interferenz der Laserstrahlung mit der Mikro- und Nanorauheit der Oberfläche zurück zu führen [GRE16].

### 6.3 Abtrag mittels gepulster Femtosekundenlaserstrahlung

Zur Erzeugung von Pulsen im Femtosekundenbereich kann die Strahlquelle 1 (vgl. Abschnitt 3.4.2 auf Seite 43) bei einer Pulsdauer von minimal 200 Femtosekunden betrieben werden. Die weiteren Komponenten, wie Strahlführung und Fokussieroptik, werden dazu identisch zum Abtrag mittels Pikosekundenpulsen belassen, sodass eine f-Theta Optik mit der Brennweite  $f = 100$  mm eingesetzt wird. Der Laserspotdurchmesser beträgt  $30\text{ }\mu\text{m}$ , sodass auch die Repetitionsrate von 200 kHz unverändert bleibt und ein Überlapp von 83 % in einer Abtragslinie realisiert wird. Der Abtrag mit Strahlquelle 1 kann dabei durch die Gegebenheiten des Strahlverlaufs unter inerter Atmosphäre stattfinden. Ein Abtrag der oberliegenden Lithium-Schicht lässt sich erstmalig bei einer mittleren Leistung von 1 Watt erzielen, womit eine um 10 % geringere mittlere Leistung gegenüber dem Abtrag mittels Pikosekundenpulsen benötigt wird. Dem steht eine erhöhte Spitzenintensität von  $7,2 \cdot 10^{12}\text{ W/cm}^2$  entgegen, die bei einer mit dem Pikosekundenabtrag vergleichbaren Fluenz von  $0,7\text{ J/cm}^2$  im 200 fs-Puls vorliegt.

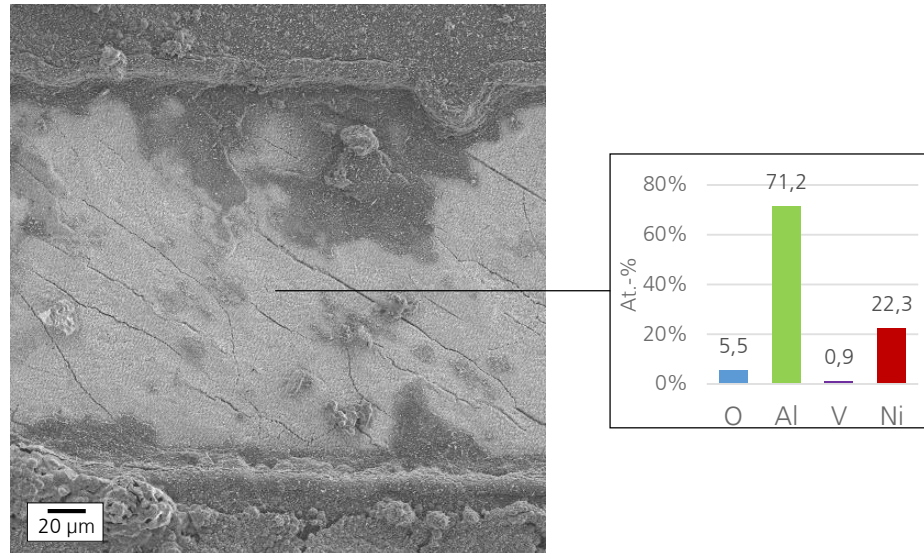
Analog zur Vorgehensweise für den schichtweisen Abtrag der dünnen Batterieschichten mittels Pikosekundenpulsen wird auch für den Abtrag mittels Femtosekundenpulsen eine Wiederholung derselben Abtragsgeometrie durchgeführt. In Bild 42 sind Abtragsfelder dargestellt, in denen die Überfahrten, wie auch bei einer Betrachtung der Abträge mittels Pikosekundenpulsen, gesteigert werden. Dies sind 1 Überfahrt in Bild 42 links, 6 Überfahrten in Bild 42 mittig und 12 Überfahrten in Bild 42 rechts. Damit sind die notwendigen Überfahrten zur Erreichung des gezielten Abtrags der unterschiedlichen Schichten vergleichbar.

Bild 42:  
Mit 200 fs-Pulsen  
der Spitzenintensität  
 $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$   
bestrahlte Proben-  
oberfläche bei  
steigender Wiederholung:  
links 1 Wiederholung,  
mittig 6 Wiederholungen,  
rechts 12 Wiederholungen,  
Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm



Es ist festzustellen, dass die Oberfläche des LiPON-Elektrolyten nach dem Abtrag der Lithium-Anodenschicht von einer Vielzahl kleiner Risse durchzogen ist. Die Risse unterteilen die Oberfläche zwar in kleinere Fragmente, es werden jedoch nur vereinzelt Bruchstücke aus der Oberfläche herausgelöst. Dies deutet darauf hin, dass eine geringere Wärme in der sich unter der LiPON-Schicht befindenden  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht erzeugt wird und der photomechanische Abtragsmechanismus weniger ausgeprägt ist, als er es im Falle der Verwendung von gepulster Pikosekunden-Laserstrahlung ist (siehe auch Vergleich der Abtragsprozesse). Stattdessen wird ausreichend Energie in die Schicht eingebracht, sodass die Schicht selbst abgetragen wird. Bei weiterer Steigerung der Überfahrten über die freigelegte LiPON-Schicht, wird diese sukzessiv abgetragen und die Lithiumcobaltoxidschicht exponiert. Der Randbereich zu dem unbearbeiteten Schichtstapel ist dabei scharf abgetrennt (6 Überfahrten, mittig in Bild 42). Durch mehrfache Überfahrten lässt sich die Lithiumcobaltoxidschicht weiter abtragen, wobei sich nach 12 Überfahrten die metallische Oberfläche der Nickelschicht andeutet. Ebenso sind die einzelnen, nebeneinander liegenden Spuren des Laserabtrags zu erkennen. Nach weiterer Steigerung auf 15 Überfahrten, liegt die Nickelschicht (Schichtaufbau vgl. Bild 8, Seite 23), ähnlich wie bei der Verwendung von Pikosekundenpulsen, weitestgehend frei (siehe Bild 43). Eine EDX-Messung der freigelegten Oberfläche (rechts in Bild 43) zeigt, dass es sich um die Nickelschicht mit eingelagertem Aluminium handelt.

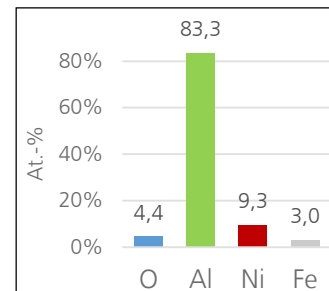
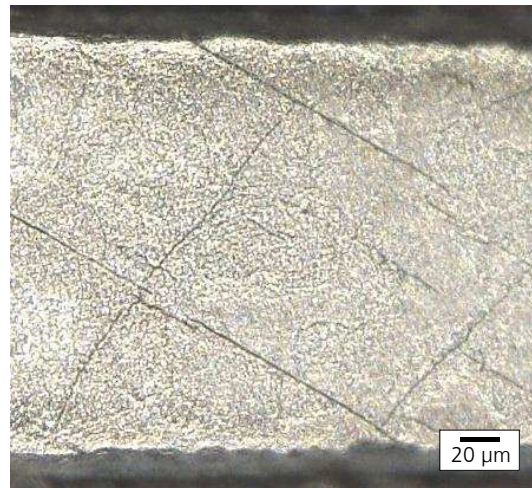
Bild 43:  
REM-Aufnahme  
des Abtrags der  
Dünnschichtbatte-  
rie nach 15 Über-  
fahrten mit  
200 fs-Pulsen der  
Spitzenintensität  
 $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  
Überlapp 83 %,   
Wellenlänge  
1028 nm



Durch eine weitere Steigerung der Überfahrten auf 20 Wiederholungen wird die Oberfläche der Nickel- bzw. Aluminiumschicht weiter abgetragen. Im REM-Bild, links in Bild 44, ist die Oberfläche im Abtragsgrund gezeigt. Im Abtragsgrund lässt sich auch im Femtosekundenabtrag die Bildung von LIPSS erkennen, allerdings sind die Strukturen im Femtosekundenabtrag feiner ausgeprägt als im Pikosekundenabtrag. Ein ähnliches Verhalten ist auch beim Laserabtrag von Aluminium und Stahl [SHA13] zu beobachten, was auf die kürzere Wechselwirkungszeit der Femtosekundenpulse bei einer gleichzeitig stark erhöhten Fluenz zu erklären ist. Durch die Neigung zur Bildung einer sehr dünnen Schmelzschicht im Pikosekundenabtrag zeigt sich ein Strukturgrund aus minimal umgeschmolzenem Material [HAR05].



Bild 44:  
Mikroskopische  
Aufnahme des  
Abtrags der Dünnschichtbatterie  
nach 20 Überfahr-  
ten mit 200 fs-Pul-  
sen der Spitzenin-  
tensität  
 $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$   
sowie Elementar-  
zusammensetzung  
eines vergleichba-  
ren Abtrags, Über-  
lapp 83 %, Wel-  
lenlänge 1028 nm



In der EDX-Analyse wird vermehrt Aluminium detektiert, weshalb der Abtrag hauptsächlich in der Nähe des Aluminiumsubstrats zu verorten ist. Ebenso verringern sich die Risse, welche sich in der Nickelschicht und im oberflächennahen Bereich des Aluminiums aufgrund der Walzbearbeitung befinden. Dies spricht für einen zunehmenden Abtrag der metallischen Nickelschichten, die durch die gesteigerte Abtragsrate von Metallen bei der Femtosekundenbearbeitung erzielt wird. Für Stähle kann die Abtragsrate bei der Femtosekundenbearbeitung um bis zu 75 % über der Abtragsrate bei der Pikosekundenbearbeitung liegen [NEU12]. Zudem werden im Abtragsgrund der Dünnschichtbatterie geringe Mengen Eisen nachgewiesen. Das Vorkommen von geringen Anteilen Eisen ist allgemein auch in hochreinen Nickel-Vanadiumlegierungen möglich [AZO13].

#### 6.4 Vergleich der Pulsdauern und Eignung zum Schichtabtrag

Die unterschiedlichen Pulsdauern führen beim Abtrag des Schichtsystems zu verschiedenen Abtragsergebnissen aufgrund unterschiedlicher Abtragsmechanismen. Das Abplatzen der LiPON- und Lithium-Schichten oberhalb der Schicht aus Lithiumcobaltoxid ist auf den Abtragsvorgang der darunterliegenden  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht sowie die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen der Lithiumcobaltoxid-Schicht und der keramischen LiPON-Schicht zurück zu führen. Dieses Verhalten tritt insbesondere bei der Verwendung von Piko- und Nanosekundenpulsen auf. Für Pulse der Pulsdauer 27 ns überwiegt der Blast-Off Abtrag und die LiPON-Schicht wird bei der Durchstrahlung von der Lithiumcobaltoxidschicht abgehoben.

Wie durch die spektrometrische Analyse gezeigt wird, absorbiert LiPON weniger als 8 % der auftreffenden Strahlung im Wellenlängenbereich oberhalb von 300 nm. Dadurch gelangt ein Großteil der Strahlung zur darunterliegenden LiCoO<sub>2</sub>-Schicht. Der beschriebene Blast-Off Abtrag tritt im Fall der Nanosekundenpulse umso stärker in Erscheinung als im Fall der Pikosekundenpulse, da die thermische Eindringtiefe für gepulste Nanosekundenstrahlung weitaus größer ist. Tabelle 6 zeigt die thermische Eindringtiefe gemäß Formel 3.13. Der Nanosekundenpuls dringt demnach um einen Faktor 50 tiefer in das Lithiumcobaltoxid ein und führt aufgrund seiner zudem höheren Pulsenergie zu einer stärkeren Erwärmung des LiCoO<sub>2</sub>.

Tabelle 6:  
Thermische Eindringtiefen  $\delta_{th}$  in LiCoO<sub>2</sub>

	Pulsdauer $\tau = 27 \text{ ns}$	Pulsdauer $\tau = 10 \text{ ps}$
thermische Eindringtiefe $\delta_{th}$ in LiCoO <sub>2</sub> [nm]	328	6,3

Gemäß Literatur liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{\text{LiPON}}$  von LiPON bei  $12,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [YOO08]. Damit liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient von LiPON zwar in der Nähe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lithiumcobaltoxid mit  $\alpha_{\text{LiCoO}_2} = 12,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [HOF95], es wird jedoch auch ein erheblich größerer Teil der Laserstrahlung in der unteren Lithiumcobaltoxid-Schicht absorbiert, welche sich somit stärker ausdehnt. Dabei ist das metallische Lithiumcobaltoxid ein um einen Faktor 2 bis 3 besserer Wärmeleiter als der Elektrolyt LiPON. In der folgenden Tabelle sind die thermischen Stoffeigenschaften der Materialien aufgeführt. Dabei wurde die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  von LiCoO<sub>2</sub> anhand der molaren Wärmekapazität  $c_m = 71,5 \text{ J/mol K}$  [GOT15], [KAW02] und der molaren Masse des LiCoO<sub>2</sub> von 97,87 g/mol berechnet. Gemäß Formel 3.12 wurde die Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  des LiCoO<sub>2</sub> bestimmt.

Tabelle 7:  
Thermische Stoffeigenschaften von LiPON und LiCoO<sub>2</sub>

	Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{th}$ [W/m K]	Spezifische Wärmekapazität $c_p$ [J/kg K]	Temperaturleitfähigkeit $\kappa$ [cm <sup>2</sup> /s]
LiPON	1,4 [XU13]	1400 [XU13]	0,0037 [XU13]
LiCoO <sub>2</sub>	4,0 [TAK02]	730,6	0,01

Die Folge der Bestrahlung des Schichtstapels mit Nanosekundenpulsen ist die Ausbildung von Rissen und das anschließende Abplatzen, wie in Bild 37 auf Seite 82 gezeigt. Begünstigt wird dies durch die Eigenschaften des harten aber brüchigen LiPON-Glases, welches bereits durch innere

Spannungen bei der Zyklierung von Batterien brechen kann [KAL11]. Mit einem E-Modul von 77 GPa und einer Dichte von etwa 2,5 g/cm<sup>3</sup> liegt es im Bereich von herkömmlichem Floatglas. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften von LiPON und LiCoO<sub>2</sub>.

Tabelle 8:  
Mechanische Eigenschaften von  
LiPON und LiCoO<sub>2</sub>

	thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ [1/K]	E-Modul [GPa]	Härte H [GPa]	Querkontraktionszahl $\nu$
LiPON	12,2 · 10 <sup>-6</sup> [YOO08]	77 [HER11]	3,9 [HER11]	0,25 [HER11]
LiCoO <sub>2</sub>	12,4 · 10 <sup>-6</sup> [HOF95]	174 ± 25 [QU12]	11,7 ± 3,8 [QU12]	0,3 [QU12]

Werden für den Abtrag der Lithium- und LiPON-Schicht Pulse im Bereich von Pikosekunden verwendet, sind die Ausbildung von Rissen und der Blast-Off Abtrag weniger vorherrschend. Die LiPON Schicht bricht dennoch in Fragmente, sodass hier der photomechanische Abtrag vorliegt. Durch die lokalen thermoelastischen Spannungen in der Schicht, welche durch die schnelle lokale Aufheizung induziert werden, entsteht diese Art des Schichtabtrags. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die thermische Relaxationszeit  $\tau_R$  deutlich größer als die Pulsdauer  $\tau$  ist ( $\tau \ll \tau_R$ ). Die thermische Relaxationszeit  $\tau_R$  für eine thermische Eindringtiefe  $\delta$  ist mit der Temperaturleitfähigkeit  $\kappa$  gemäß Formel 6.1 verknüpft [SCH13], [MIT02].

#### 6.1

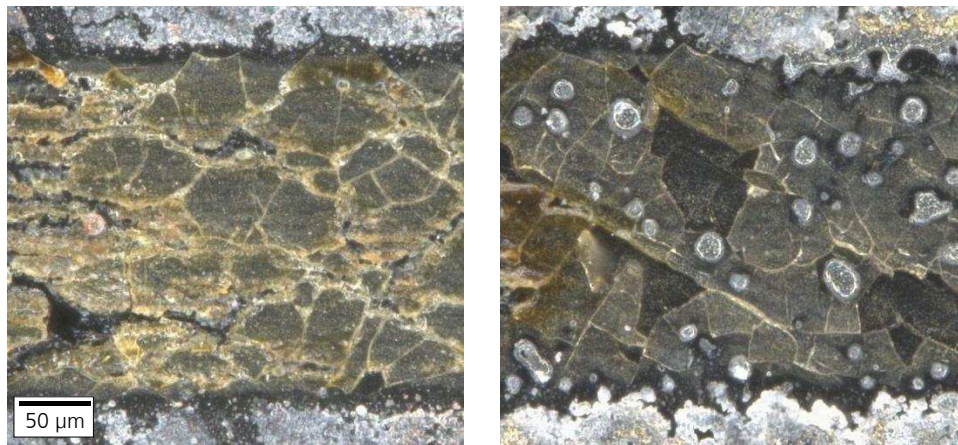
$$\tau_R = \frac{\delta^2}{4 \kappa}$$

Wird die Schicht des LiPON entlang ihrer Dicke von 2,3 µm bei der Durchstrahlung aufgeheizt, so ergibt sich mit der Temperaturleitfähigkeit von LiPON eine thermische Relaxationszeit von  $\tau_R = 3,5 \mu\text{s}$ . Diese wird stets unterschritten, weshalb aufgrund der langsam ablaufenden Wärmeleitung thermoelastische Spannungen entstehen. Durch die Pikosekundenpulse wird das LiPON thermoelastisch vorgespannt und in kleine Fragmente gebrochen. Durch die gleichzeitigen Abtragsvorgänge an der Oberfläche der darunterliegenden LiCoO<sub>2</sub>-Schicht sprengt die LiPON-Schicht photomechanisch ab. Verstärkt wird dies durch die Produkte des Abtrags der LiCoO<sub>2</sub>-Schicht, wie Dampf- und Staubpartikel, welche die Abtragszone verlassen und die darüber liegenden Schichten austreiben. Zwar besitzen die im Versuch verwendeten Pulse der Pulsdauer 10 ps eine niedrigere Energie als die Nanosekundenpulse mit 27 ns, sie weisen aber eine umso höhere Spitzenintensität auf.



Wie anhand der Relaxationszeit sowie der Versuche mit Pulsdauern im Nano- und Pikosekundenbereich erkennbar ist, lässt sich das glasartige LiPON nicht mit Pulsdauern  $>10$  ps abtragen. Erst die Verwendung noch kürzerer Pulse mit höheren Spitzenintensitäten zeigt eine Möglichkeit, einen kontrollierbaren Abtrag zu realisieren der LiPON-Schicht. Dies ist im folgenden Bild für Pulse der Pulsdauer 200 Femtosekunden und  $5,1 \mu\text{J}$  als Vergleich zum Abtrag mit 10 Pikosekunden und  $5,5 \mu\text{J}$  dargestellt.

Bild 45:  
links: Probenoberfläche nach einer Überfahrt mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität  $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , rechts: Probenoberfläche nach einer Überfahrt mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm



Im direkten Vergleich der Bearbeitungsergebnisse nach der Bestrahlung der Batterieoberfläche mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität  $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$  (links in Bild 45) sowie mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität  $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$  (rechts in Bild 45) zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Während die LiPON-Oberfläche nach der Bestrahlung mit Pulsen der Pulsdauer 10 ps in großen Fragmenten vorliegt und sich in Struktur und Beschaffenheit nicht verändert hat, weist die Oberfläche des LiPON nach der Bestrahlung mit 200 fs-Pulsen einige Verfärbungen und Mikrorisse auf. Ebenso lassen sich, im linken Teil von Bild 45, einzelne Abtragspuren erkennen, welche in etwa dem Fokusbereich von  $30 \mu\text{m}$  entsprechen. Sowohl im Femto- als auch im Pikosekundenabtrag finden sich einzelne Stellen, an denen wiedererstarre Ansammlungen des Abtrags des Lithiums zu finden sind. Dies kann auf eine unzureichende Absaugung der Partikel zurückzuführen sein. Die Ansammlungen treten im Pikosekundenabtrag verstärkt auf, wie auch in Bild 39 auf Seite 85, was darin begründet sein kann, dass die Spitzenintensität des Femtosekundenabtrags

um eine Zehnerpotenz höher ausfällt und die leicht zu sublimierende Lithium-Schicht effektiver entfernt wird. In beiden Fällen beträgt der Überlapp 83 % und es wird nur eine Überfahrt über den Batteriestapel vollzogen.

Die glasartige LiPON-Schicht zerspringt zwar bei der Bestrahlung mit Femtosekunden-Pulsen, platzt jedoch nicht in dem Maße ab wie im Fall von Pikosekunden-Pulsdauern. Grund hierfür ist die veränderte Absorption bei der Verwendung ultrakurzer Pulse. Die Absorptionsbedingungen im Gleichgewicht zwischen Elektronen und Festkörnergittersystem und damit die thermisch induzierten Spannungen gemäß der Wärmeleitung liegen nur für Pulsdauern von Nanosekunden bis zu Pulsen von einigen Pikosekunden vor. Für kürzere Pulsdauern sei auf das Zwei-Temperatur-Modell verwiesen [FOE11]. Im Bereich von Femtosekunden-Pulsen kann entsprechend die Multiphotonenabsorption zur Beschreibung der Energieaufnahme der Photonen in der dielektrischen LiPON-Schicht herangezogen werden. Durch die hohe Photonendichte im Fokus des Femtosekundenpulses können die Moleküle des bestrahlten Materials in der Folge mehrere Photonen gleichzeitig absorbieren, womit ein höherer Energieeintrag in das Substrat möglich ist [POP05]. Dieser mündet in einem direkten Abtrag der ansonsten transparenten Feststoffschicht.

In Bild 46 sind die Bearbeitungsergebnisse mit selbigen Parametern nach der zehnfachen Wiederholung der Abtragsgeometrie gezeigt. Sowohl der Femto- als auch der Pikosekundenabtrag sind auf der schwarzen Lithiumcobaltoxid-Schicht zu verorten. Dabei lässt sich, wie auch in Bild 39 und Bild 42 auf Seite 85 und Seite 89, der konturgenaue Abtrag bei der Verwendung der Femtosekundenpulse im Gegensatz zu dem von kleineren Ausbrüchen gekennzeichneten Abtrag bei der Verwendung der Pikosekunden-Pulsen feststellen.

Bild 46:  
links: Probenoberfläche nach 10  
Überfahrten mit  
200 fs-Pulsen der  
Spitzenintensität  
 $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  
rechts:  
Probenoberfläche  
nach 10 Überfahr-  
ten mit 10 ps-Pul-  
sen der Spitzenin-  
tensität  
 $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ,  
Überlapp 83 %,   
Wellenlänge  
1028 nm



Prinzipiell lässt sich somit für den Abtrag der Dünnschichtbatterieschichten festhalten, dass sich sowohl Pikosekunden- als auch Femtosekundenlaser der Wellenlänge 1028 nm einsetzen lassen. Soll innerhalb des schichtseitig freigelegten Stapels eine Batteriezelle von der Frontseite kontaktiert werden, so müssen Kontaktbereiche bis auf die zuunterst liegende  $\text{LiCoO}_2$ -Kathodenschicht erzeugt werden. In diesem Fall ist es möglich, die Schichten oberhalb der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht mit den beiden genannten Pulsdauern zu entfernen. Für den Abtrag der  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht selbst eignen sich ebenfalls beide Pulsdauern, eine geringfügig höhere Abtragsrate ist bei der Verwendung von Femtosekundenpulsen zu erwarten. Ist es von Nöten, lediglich die Lithium-Schicht lokal zu verdampfen, so kann dies nur unter Verwendung von ultrakurz gepulster Femtosekundenstrahlung erzielt werden, obwohl auch hier eine photomechanische Schädigung der LiPON-Schicht entsteht. Der Einsatz von Nanosekundenlasern bietet sich nicht an, da hier der Blast-Off Abtrag zu sehr ausgedehnten Bereichen mit einem unkontrollierten Absprengen der Schichten führt.

## 7 Konzeption und Entwurf eines Systems für die partikelfreie Bearbeitung von beschichteten Substraten

Um Partikel, welche bei der Ultrakurzpulsbearbeitung der Schichtmaterialien sowie des Substratmaterials entstehen, zuverlässig vom Bearbeitungs-ort abzuführen, wird im Folgenden ein System zur Partikelentfernung konzipiert und entworfen.

In Anlehnung an die Reinigungsvorgänge aus dem Bereich der Halbleiterfertigung existieren grundsätzlich zwei unterschiedliche Ansätze zur Partikelentfernung: Nass- und Trockenreinigungsmethoden. Beide Methoden werden dazu herangezogen, um die Kräfte, mit denen die Partikel an der Substratoberfläche anhaften, zu überwinden. Die Hauptkräfte, durch die Partikel an Oberflächen anhaften, sind elektrostatische, kapillare und Van-der-Waals-Kräfte [TAR05]. Als Nassreinigungsmethoden sind Ultraschallreinigung und chemische Reinigungsverfahren zu nennen. Bei der Ultraschallreinigung werden durch in die Flüssigkeit eingebrachte Hochfrequenzschwingungen Blasen erzeugt, die unter starken lokalen Druckstößen implodieren [TAR05]. Chemische Reinigungsverfahren sind solche, bei denen beispielsweise die leicht ätzende Wirkung von Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) oder Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und die anschließende Reinigung mit de-ionisiertem Wasser genutzt werden, um Partikel von der Oberfläche mittels Anätzung zu entfernen [SCH16], [HEY99]. Derartige Reinigungsmethoden eignen sich aufgrund der Reaktivität der Lithiumanode nicht für SSLBs in der vorliegenden Li/LiPON/LiCoO<sub>2</sub>-Konfiguration. Trockenreinigungsmethoden überwinden die Haftkräfte der Partikel an der Oberfläche durch eine starke Beschleunigung der Partikel [RAN87]. Die dafür notwendige Energie kann durch thermische Expansion, Elektrostatik oder kinetische Übertragung aufgebracht werden. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über eine Auswahl an Reinigungsmethoden.

Tabelle 9:  
Übersicht verschie-  
dener Reinigungs-  
methoden

Bezeichnung	Beschreibung	Partikelgrößen
Gasstromrei- nigung	Es wird ein Gasstrom über die Oberflä- che geleitet, um die Partikel von der Oberfläche zu entfernen [ZOE12], [US91].	> 1 µm
Elektrostatische Filmreinigung	Ein elektrostatisch aufgeladener Film wird mit einer Rolle am Substrat entlang geführt und nimmt dabei die Partikel auf [COO90].	>500 nm
Laserreinigung	Das (Silizium-) Substrat sowie eine even- tuelle Flüssigkeitsschicht werden lokal durch einen Laser erhitzt und die Partikel werden vom Substrat weg bewegt [GRA05], [TAR05].	> 60 nm
Sprayreinigung	Flüssigkeitstropfen werden in einer Düse erzeugt und auf die Probe beschleunigt, um die Partikel von der Oberfläche zu entfernen [SNO15].	> 30 nm
Kryogenreinigung	Auf die Oberfläche des Substrates, wird ein Aerosol mit festem CO <sub>2</sub> , Ar oder flüssigem N <sub>2</sub> gesprüht, welches durch die sofortige Sublimation die Partikel ab- trägt [TAR05], [US91], [KIM12].	> 10 nm

Obwohl es sich um eine sogenannte Trockenreinigungsmethode handelt, werden bei der Kryogenreinigung Hilfsstoffe verwendet, welche mit den Batteriematerialien reagieren können. Die Laserreinigung unterscheidet weiterhin zwischen dem Dry Laser Cleaning (DLC), bei dem die zu reinigende Oberfläche nur mit Laserpulsen bestrahlt wird, und dem Steam Laser Cleaning (SLC), bei dem eine dünne Flüssigkeitsschicht vor der Reinigung auf die Oberfläche aufgebracht wird. Diese verdampft anschließend unter Einwirkung des Laserpulses und führt Partikel mit sich [GRA05]. Im Falle des Dry Laser Cleaning werden die Partikel von der Oberfläche abgestoßen, nachdem diese sich unter der Einwirkung des Laserpulses thermoelastisch expandiert. Bei der Reinigung von Silizium-Waferoberflächen mittels DLC sind jedoch Defekte aufgrund der Bestrahlung mit gepulster Laserstrahlung feststellbar, da eine lokale Ablation durch Streuung des Laserpulses an den Partikeln auftreten kann [GRA05].

Von den in Tabelle 9 aufgezeigten Reinigungsmethoden sind demnach nur die Gasstromreinigung und die elektrostatische Filmreinigung als

grundsätzlich geeignet für die Partikelentfernung beim Zuschnitt von SSLBs einzustufen. Eine Entfernung der Partikel während des Trennens ist mittels der elektrostatischen Filmreinigung nicht zu bewerkstelligen, da der dafür notwendige, elektrostatisch geladene Film am Substrat entlang geführt wird und somit in den fokussierten Strahl des Abtragsprozesses gelangen kann. Einer simultanen Absaugung über einen Gasstrom ist eine größere Eignung für den Reinigungsprozess zuzusprechen. Kritisch zu bewerten ist bei der Partikelentfernung mittels Gasstrom die minimale Partikelgröße, welche im Mikrometerbereich liegt. Dieser Umstand ist dadurch begründet, dass die Adhäsionskräfte, welche einen Partikel auf der Oberfläche halten, proportional zum Durchmesser des Partikels sind, während die Strömungswiderstandskraft proportional zur Fläche des Partikels und damit proportional zum Quadrat des Durchmessers ist. Für kleine Partikel dominieren insbesondere Van-der-Waals-Kräfte die Adhäsionskräfte, welche sich gemäß Gleichung 7.1 ergeben.

7.1

$$F_V = \frac{A_H \cdot d}{12z_0^2} \left( 1 + \frac{2a^2}{z_0 \cdot d} \right)$$

In Gleichung 7.1 sind  $A_H$  die materialabhängige Hamaker-Konstante,  $d$  der Partikeldurchmesser,  $z_0$  der Abstand des Partikels zur Oberfläche (typischerweise 0,4 nm) und  $a$  die Kontaktfläche des Partikels im Falle eines Deformationszustands im Kontaktbereich [ZOE12]. Die Strömungswiderstandskraft errechnet sich gemäß:

7.2

$$F_W = \frac{1}{2} \rho \cdot v_p^2 \cdot c_w \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

In Gleichung 7.2 sind  $\rho$  die Dichte des strömenden Mediums,  $v_p$  die Strömungsgeschwindigkeit am Partikel und  $c_w$  der Strömungswiderstandskoeffizient des Partikels, welcher in Strömungsrichtung liegt [ZOE12].

Je kleiner ein Partikel wird, desto schwieriger ist es also, ihn mittels eines Gasstromes von der Oberfläche zu lösen. Zusätzlich wird dies durch den Umstand erschwert, dass die Partikel innerhalb der Grenzschicht der Strömung auf der Substratoberfläche liegen und nur geringe Kräfte infolge der Strömung erfahren. Aus diesem Grund ist eine Entfernung der Partikel in der Art anzustreben, dass die Partikel mittels eines Gasstroms oder einer Absaugung abgetragen werden, bevor sie auf das Substrat herabfallen.

Basierend auf den Auswurfhöhen, welche in Abschnitt 5.3 bestimmt wurden, soll die Absaugeinrichtung eine möglichst gleichförmige Strömung im Bearbeitungsbereich erzeugen, in welcher Partikel ab einer Höhe von 100  $\mu\text{m}$  dem Luftstrom folgen. Diese Höhe entspricht der geringsten partikelfreien Zone, welche sich beim Abtrag der Batteriematerialien einstellt und durch die minimale Auswurfhöhe des Aluminiums bedingt ist (vgl. Abschnitt 5.3.1). Das Aluminiumsubstrat in Form einer 50  $\mu\text{m}$  dicken Folie wird daher für die anschließenden Untersuchungen zur Verifikation der Partikelentfernung verwendet.

## 7.1 Analytische Betrachtung der Strömung in einem Absaugmodul

Für die sich diesem Kapitel anschließenden experimentellen Abtragsversuche wird ein Strömungskanal ausgelegt und angefertigt, in dem die Bearbeitung der Aluminium-Substratfolie ermöglicht wird. Für diese Untersuchungen wird eine Strömung in einem Kanal der Höhe 2 Millimeter und der Breite 70 Millimeter analytisch betrachtet. Dieser Querschnitt soll dem späteren Düsenquerschnitt der Absaugdüse entsprechen, in welchem die Bearbeitung stattfindet. Dabei wird besonderes Augenmerk auf eine gleichförmige Strömung oberhalb der Probenoberfläche gelegt. Diese soll im apparativen Aufbau durch eine laminare oder turbulente Strömung gewährleistet werden.

### 7.1.1 Strömungsformen und Geschwindigkeitsbereiche

Die Strömung innerhalb der Absaugdüse kann als poiseuillesche Strömung im Spalt zwischen zwei parallelen Platten angenommen werden. Die Art der Strömung des zwischen den Platten befindlichen Fluids ist von der Reynolds-Zahl abhängig, welche dem Verhältnis aus den Zähigkeits- und Trägheitskräften des Fluids entspricht. Gemäß der experimentellen Gegebenheiten bei der Ablation von Aluminium, wobei Umgebungsluft den Luftstrom erzeugt, wird für die Berechnung der Strömung das Fluid Luft mit einer Dichte  $\rho_{Luft} = 1,20 \text{ kg/m}^3$  und einer kinematischen Viskosität von  $\nu_{Luft} = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  bei einer Temperatur von 20 °C verwendet. Diese Gaseigenschaften unterscheiden sich nur geringfügig von denen Argons ( $\rho_{Argon} = 1,66 \text{ kg/m}^3$ ,  $\nu_{Argon} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ) [MHT97], welches für die Vereinzelung funktioneller Batteriezellen benötigt wird. Damit ist eine grundsätzliche Übertragbarkeit der konzeptionellen und experimentellen Ergebnisse gewährleistet. Die Bestimmung der Reynoldszahl im Spalt erfolgt mittels Formel 7.3:

7.3

$$Re = \frac{V_m \cdot D_H}{\nu}$$

Dabei sind  $V_m$  die über den Querschnitt gemittelte Strömungsgeschwindigkeit,  $D_H$  der hydraulische Durchmesser und  $\nu$  die kinematische Viskosität des Fluids [CIM06]. Der hydraulische Durchmesser wird für die Berechnung von Strömungen herangezogen, sofern der durchströmte Querschnitt nicht kreisförmig ist. Im vorliegenden Fall der Durchströmung eines rechteckigen Spaltes der Höhe  $a = 2$  mm und der Breite  $b = 70$  mm lässt sich der hydraulische Durchmesser mit Formel 7.4 berechnen.

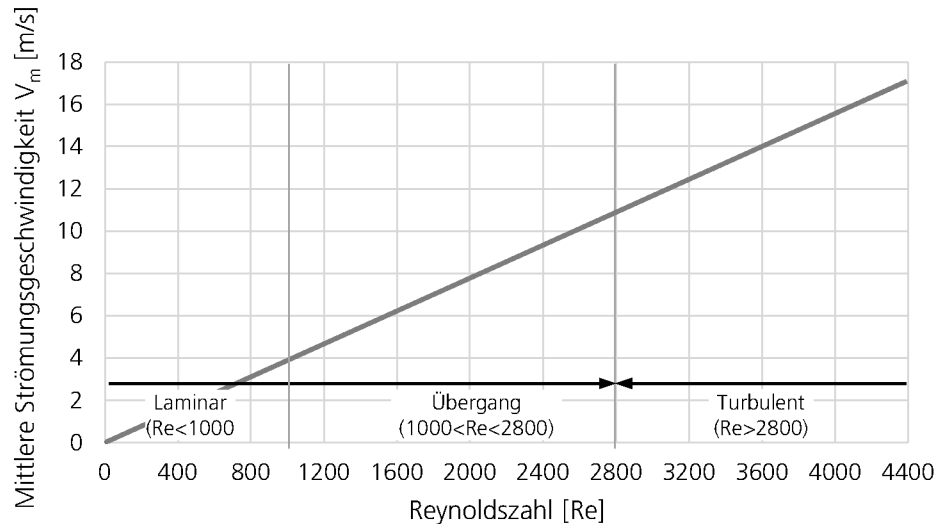
7.4

$$D_H = \frac{4ab}{2(a + b)}$$

Die Strömungsformen, welche im Spalt auftreten können, werden zwischen laminar und turbulent unterschieden und werden anhand der Reynoldszahl charakterisiert. Ebenso existiert ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Übergangsbereich zwischen diesen Strömungsformen [FOX05]. Für Strömungen innerhalb von Rohren wird eine Strömung als laminar bezeichnet, sofern die Reynoldszahl einen Wert  $Re < 2300$  aufweist und turbulent für Werte der Reynoldszahl oberhalb von 2300 [WIB09]. Bei der Betrachtung von Spaltströmungen wird der Übergang von der laminaren zur turbulenten Spaltströmung im Bereich von  $Re = 2200$  bis 3400 beschrieben, wobei ein Wert von  $Re = 2800$  für den Beginn der turbulenten Strömung in flachen, durchströmten Spalten empfohlen wird [CRA09]. Diese Werte unterliegen jedoch starker Abhängigkeiten von weiteren Einflussfaktoren, wie bspw. der Wandrauigkeit. So existieren für poiseuillesche Strömungen zwischen parallelen Platten experimentell belegte Literaturwerte, welche den Übergang zu Instabilitäten und hin zur Turbulenz bei wesentlich geringeren Reynoldszahlen im Bereich von  $Re = 1000$  beschreiben ([ECK08], [ORS78], [BAR99], [GAD06]), sodass für die weiteren Betrachtungen der Strömung nur Reynoldszahlen unterhalb von 1000 als gesichert im laminaren Bereich und oberhalb von 2800 als Beginn des turbulenten Bereichs untersucht werden. Für größere Reynoldszahlen als 2800 ist damit zu rechnen, dass sich zunehmend eine ausgebildete turbulente Strömung einstellt. Dies wird im späteren Experiment, sowie auch bei der Auslegung der Düsengeometrie berücksichtigt.



Bild 47:  
Strömungsge-  
schwindigkeiten  
von Luft und Rey-  
noldszahlen für ei-  
nen Düsenquer-  
schnitt der Größe  
2 mm x 70 mm,  
Bereich der Rey-  
noldszahlen nach,  
[ORS78] und  
[CRA09]

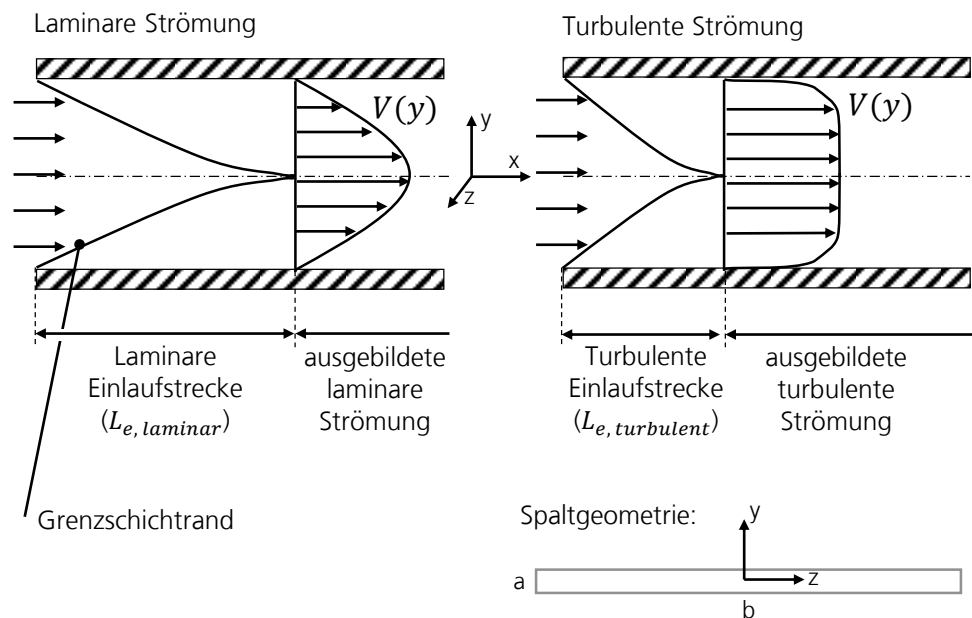


Entsprechend der Randbedingungen aus dem Düsenquerschnitt und der kinematischen Viskosität von Luft ergeben sich Bereiche der Strömungsgeschwindigkeiten für den laminaren und turbulenten Bereich, welche in obiger Darstellung abgebildet sind. Diese liegen rechnerisch unterhalb von 3,9 m/s für laminare Strömungen mit  $Re < 1000$  und oberhalb von 10,9 m/s im Fall der sich ausbildenden, turbulenten Strömung mit  $Re > 2800$ . Für die weitere Betrachtung und spätere experimentelle Umsetzung soll die Strömungsgeschwindigkeit bis zu einem Wert von 16 m/s untersucht werden, was einer Reynoldszahl von 4112 entspricht.

### 7.1.2 Strömungsgeschwindigkeit im Bereich der Partikelwolke

Die Strömung des Fluids im Spalt wird durch die Wandreibung beeinflusst, wodurch sich Grenzschichten in Wandnähe ausbilden. Im Bereich der Grenzschicht ist die Strömungsgeschwindigkeit herabgesetzt, wobei sie mit zunehmendem Abstand von der begrenzenden Wand in Richtung der Spaltmitte zunimmt. Nach der jeweils unterschiedlichen Einlaufstrecke formieren sich, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, die ausgebildeten laminaren bzw. turbulenten Spaltströmungen, welche in der folgenden Abbildung dargestellt sind.

Bild 48:  
Laminare und tur-  
bulente Strömung  
im Spalt, nach  
[FOX05]



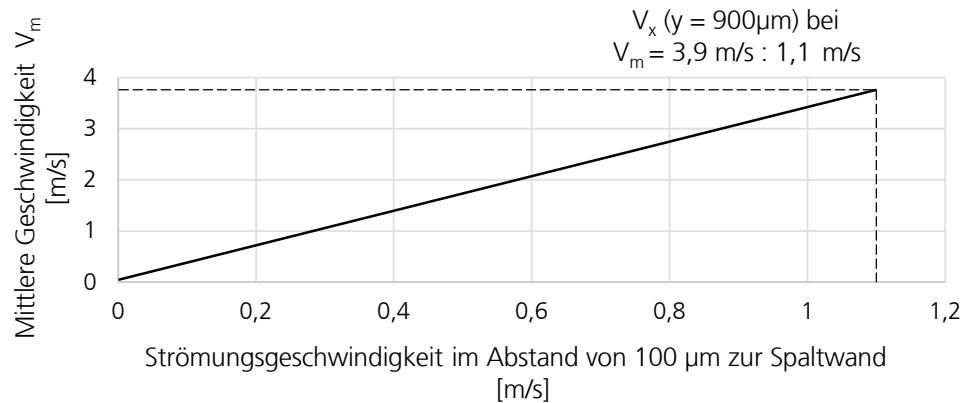
Das Geschwindigkeitsprofil der laminaren Strömung ist parabolischer Natur und weist die maximale Strömungsgeschwindigkeit in der Spaltmitte auf. Die Berechnung der Geschwindigkeit in x-Richtung ( $V_x$ ) im Abstand  $y$  von der Spaltmitte bis zur Spalthöhe  $a/2$  erfolgt mittels Formel 7.5 [CRA09].

7.5

$$V_x(y) = \frac{3}{2} V_m \left( 1 - \frac{4y^2}{a^2} \right)$$

Mit einer steigenden mittleren Geschwindigkeit wächst entsprechend auch die Geschwindigkeit in Wandnähe. Für den betrachteten Bereich der mittleren Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 3,9 m/s ist die Zunahme der Geschwindigkeit in 100  $\mu\text{m}$  Entfernung zur Spaltwand im nachfolgenden Graphen dargestellt.

Bild 49:  
Strömungs-  
geschwindigkeit im  
Abstand von  
100  $\mu\text{m}$  von der  
Wand für eine la-  
minare Spaltströ-  
mung



Innerhalb des Bereichs laminarer Strömungen bis zu 3,9 m/s mittlerer Strömungsgeschwindigkeit lässt sich somit eine Strömungsgeschwindigkeit von 1,1 m/s in einer Höhe von 100 Mikrometern erzielen. Entsprechend der Untersuchung der Partikelwolken beim Abtrag des Aluminiums wird diese Höhe durch die Ablation mindestens erreicht.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit in Wandnähe für den Fall einer turbulenten Strömung unterliegt einer Vielzahl von Einflussfaktoren, wobei insbesondere die viskosen Effekte an der Wand eine wichtige Rolle spielen. Turbulente Strömungen weisen in der Nähe der Wand eine turbulente Grenzschicht auf. Diese kann in die drei Regionen der laminaren bzw. viskosen Unterschicht, der Pufferzone und der turbulenten Innenzone unterteilt werden [CRA09]. Innerhalb der viskosen Unterschicht kann die Strömung linear beschrieben werden [SPU89]. In der darauf folgenden Pufferzone findet der Übergang zur turbulenten Innenzone statt und die Strömungsgeschwindigkeit weist schließlich einen logarithmischen Verlauf auf. Die Höhe  $\delta_L$  der laminaren Unterschicht lässt sich in Anlehnung an Rohrströmungen anhand Gleichung 7.6 abschätzen, [CRA09], [STI12]:

7.6

$$\frac{\delta_L}{D_H} = \frac{5}{\text{Re} \sqrt{f_L/8}}$$

7.7

$$f_L = \frac{96}{\text{Re}}$$

In Gleichung 7.6 ist  $f_L$  der laminare Reibungskoeffizient, welcher sich gemäß Gleichung 7.7 für Strömungen in engen Spalten berechnet [CRA09].

Für den betrachteten Fall einer Reynoldszahl von mindestens 2800 sowie der Randbedingung eines Spalts der Abmessungen  $a = 2 \text{ mm}$  und  $b = 70 \text{ mm}$  ergibt sich mit dem hydraulischen Durchmesser eine Höhe der laminaren Unterschicht von  $\delta_L = 106 \text{ }\mu\text{m}$ . Eine erreichbare Partikelhöhe von  $100 \text{ }\mu\text{m}$  liegt demnach im oberen Bereich der laminaren Unterschicht. Unter Annahme eines linearen Geschwindigkeitsverlaufs in diesem Schichtbereich beträgt die Strömungsgeschwindigkeit stets einen höheren Wert, als er maximal im Fall der ausgebildeten laminaren Strömung im Wandbereich erreicht werden kann. Für eine maximale mittlere Strömungsgeschwindigkeit von  $3,9 \text{ m/s}$  wird im laminaren Fall eine Strömungsgeschwindigkeit von  $1,1 \text{ m/s}$  erreicht (vgl. Bild 49). Diese wird somit im turbulenten Fall stets überschritten. Für steigende mittlere Strömungsgeschwindigkeiten und Reynoldszahlen oberhalb von 2800 sinkt die Dicke der laminaren Unterschicht. Partikel in einer Höhe von  $100 \text{ }\mu\text{m}$  reichen dann bis in die Pufferzone bzw. die turbulente Innenzone, wo umso höhere Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen [CRA09]. An dieser Stelle soll daher auf eine detailliertere Betrachtung der wandnahen, turbulenten Geschwindigkeiten verzichtet werden und es wird eine Geschwindigkeit von mindestens  $1 \text{ m/s}$  in einer Entfernung von  $100 \text{ }\mu\text{m}$  von der Wand für den experimentellen Teil im Anschluss an den Entwurf der Absaugeinrichtung als gegeben angenommen.

## 7.2 Entwurf und Konstruktion des Absaugmoduls

Im Folgenden erfolgt der Entwurf einer Absaugdüse, innerhalb derer die Ablation in einem mit Luft durchströmten Spalt ermöglicht werden soll. Ausgehend von der analytischen Betrachtung der Strömungsverhältnisse wird die Strömung zudem qualitativ mittels einer Simulation bewertet. Aufbauend auf dem dafür verwendeten Bilanzraum erfolgt die konstruktive Auslegung.

### 7.2.1 Bestimmung der notwendigen Einlaufstrecke im Absaugmodul

Die Ausbildung des laminaren bzw. turbulenten Strömungsprofils erfolgt, je nach Strömungsform und –geschwindigkeit, nach der Einlaufstrecke  $L_e$  (vgl. Bild 48) bei der die Grenzschichten von beiden Wandseiten zusammenlaufen. Ab dieser Einlaufstrecke ändern sich die Strömungscharakteristika nicht mehr mit dem weiteren Verlauf der Strömung innerhalb der durchströmten Geometrie. Laminare und turbulente Strömungen bilden sich dabei nach unterschiedlichen Einlaufstrecken aus. Für eine laminare

Strömung im Spalt lässt sich die Einlaufstrecke mittels Gleichung 7.8 berechnen [CRA09].

7.8

$$L_{e, \text{laminar}} = D_H \left[ 0.011Re + \frac{0.315}{1 + 0.0175Re} \right]$$

Im Fall der turbulenten Strömung wachsen die wandseitigen Grenzschichten schneller zusammen und die Einlaufstrecke ist geringfügig kürzer. Ähnlich einer turbulenten Rohrströmung lässt sich die turbulente Einlaufstrecke im Spalt gemäß Gleichung 7.9 abschätzen [CRA09].

7.9

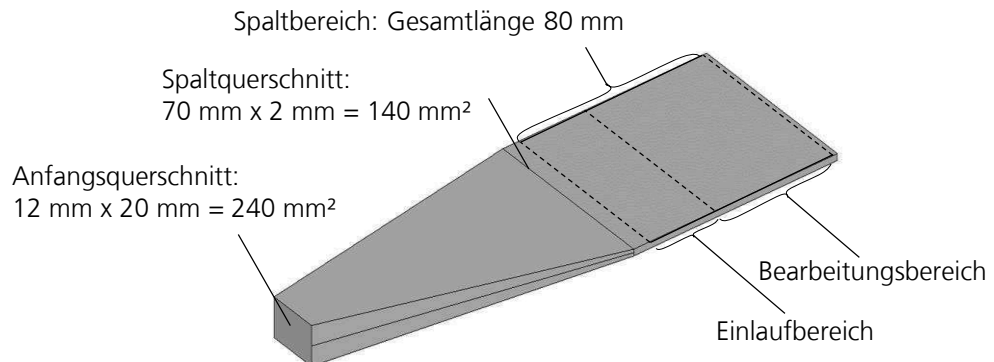
$$L_{e, \text{turbulent}} = 1.359 D_H (Re)^{1/4}$$

Für die Strömungsgeschwindigkeiten von maximal 3,9 m/s im laminaren Fall und einer Betrachtung der Strömung bis zu maximal 16 m/s im turbulenten Fall ergeben sich die Einlaufängen mit den entsprechenden Reynoldszahlen zu  $L_{e, \text{laminar}} = 42,94 \text{ mm}$  und  $L_{e, \text{turbulent}} = 42,32 \text{ mm}$ . Diese Entfernung ist bei der Auslegung der Düsengeometrie zu berücksichtigen.

## 7.2.2 Erstellung einer Bilanzhülle und simulative Darstellung der Strömung

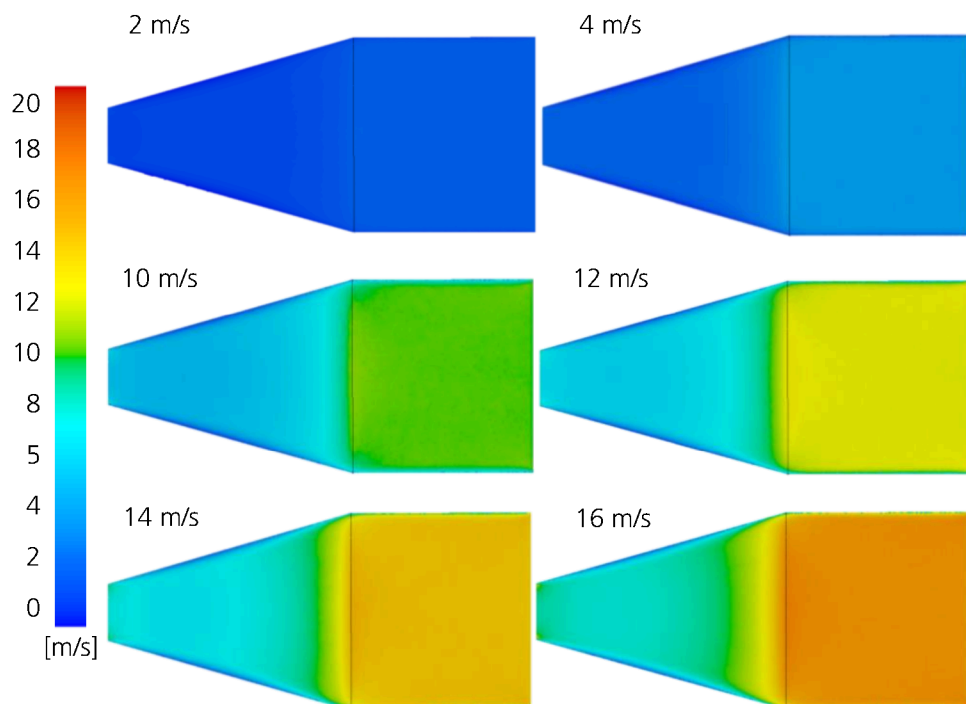
Die Bilanzhülle des Simulationsmodells ist in der untenstehenden Abbildung dargestellt. Der Düsenteil des abgebildeten Modells verjüngt den Querschnitt der Fläche  $240 \text{ mm}^2$  um einen Faktor von 1,7 auf eine Querschnittsfläche von  $140 \text{ mm}^2$  im Spalt. Dieser düsenförmige Einlaufbereich soll im späteren konstruktiven Aufbau die Einspeisung von inerten Gasen ermöglichen.

Bild 50:  
Bilanzraum der Simulation des Strömungsfeldes



Die Gesamtlänge des Spaltes wird mit 80 mm angenommen, sodass sich ein ausreichend langer Bearbeitungsbereich an den Einlaufbereich der Strömung anschließt. Innerhalb des Bilanzraumes wird mittels der Simulationssoftware ANSYS die Ausbildung des Strömungsfeldes dargestellt. Die Bilanzhülle wird dazu mit einem tetraedrischen Gitter der Elementgröße 100  $\mu\text{m}$  versehen. Zur Approximation der viskosen Strömungen werden Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen verwendet, auch RANS-Gleichungen (*Reynolds-Averaged-Navier-Stokes equations*) genannt. Als Turbulenzmodell wird ein  $k-\omega$ -Turbulenzmodell ausgewählt. Dabei werden als physikalische Randbedingungen an der Austrittsseite die jeweilig zu erzielende, mittlere Strömungsgeschwindigkeit vorgegeben und an der Eintrittsseite ein Umgebungsdruck von 0 Pascal angenommen. Hiermit wird das Verhalten des Kanals als Saugdüse ohne Druckbeaufschlagung simuliert, wobei der Simulation die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $V_m$  in der Draufsicht auf das Strömungsfeld zu entnehmen ist. Bild 51 zeigt die Strömungsfelder des Absaugmoduls für unterschiedliche Geschwindigkeiten der Strömung im Spalt.

Bild 51:  
Simulation des  
Strömungsfeldes  
innerhalb der  
Saugdüse



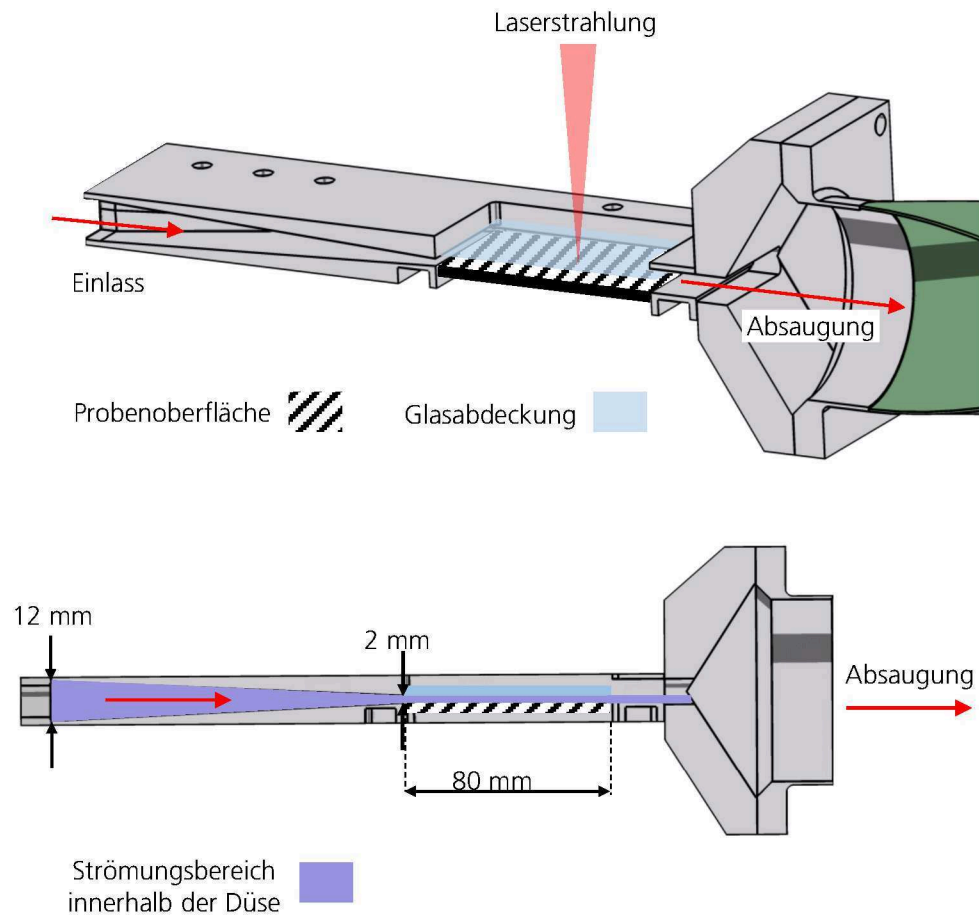
Die Strömungsverteilung innerhalb des gewählten Bilanzraumes zeigt eine homogene Verteilung des Strömungsfeldes nach dem Übergang von der

Düsengeometrie zur Spaltgeometrie sowie die sich einstellenden Geschwindigkeiten im Düsenverlauf. Für die Simulation wird der Rauheit der begrenzenden Flächen die Rauheit von gewalztem Aluminium mit  $R_a = 0,4$  angesetzt, welcher in der Übertragung auf den konstruktiven Aufbau des Düsenelements Rechnung getragen wird.

### **7.2.3 Konstruktive Umsetzung**

Entsprechend der vorausgehenden Auslegung des Düsenelements erfolgt die konstruktive Gestaltung einer experimentellen Vorrichtung. Zur Gewährleistung der Ablation innerhalb des Spalts des Absaugelements ist es notwendig, dass eine der vertikal begrenzenden Seiten des Spalts aus einem für den Laserstrahl weitgehend transparenten Glaselement gefertigt wird. Im vorliegenden Fall wird dies durch ein Quarzglasfenster realisiert, welches ein Antireflexcoating im Bereich zwischen ultravioletter Strahlung bis hin zu naher Infrarotstrahlung besitzt. Hierdurch kann auf die untenliegende Substratoberfläche fokussiert werden, auf welcher der Abtrag stattfindet. Der konstruktive Aufbau des Absaugelements ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

Bild 52:  
3D Modell des Ab-  
saugelements



Um dem Bilanzraum des Modells möglichst exakt zu entsprechen, wird das Düsenelement zweiteilig aus Aluminium ausgeführt, wodurch der Innenbereich des Düseneinlaufs poliert und geschliffen werden kann. Des Weiteren sind die Übergänge zum Spalt zwischen Substratmaterial und Glasabdeckung als Passung ausgeführt und verrundet. Durch den Anschluss eines regelbaren Absaugapparates kann die gewünschte Geschwindigkeitsverteilung schließlich im Spalt erzeugt werden.

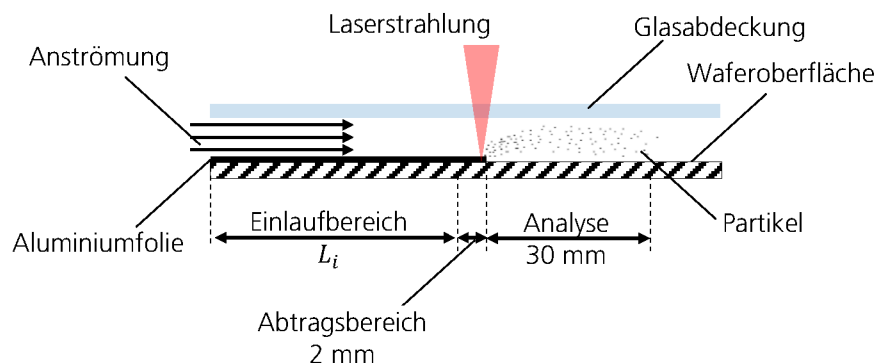




## 8 Analyse der Partikelentfernung bei der Laserablation innerhalb definierter Strömungen

Aufbauend auf der Konzeption des Absaugmoduls, welches definierte Strömungsbedingungen oberhalb eines beschichteten Foliensubstrats gewährleistet, wird im Folgenden die Partikelentfernung bei der Laserablation im durchströmten Spalt experimentell untersucht. Hierzu wird ein Foliensubstrat aus 50  $\mu\text{m}$  Aluminium verwendet, welches bei verschiedenen mittleren Strömungsgeschwindigkeiten, gemäß der Auslegung in Abschnitt 7.1.1, mit einem Pikosekundenlaser (Strahlquelle 2, vgl. Abschnitt 3.4.2) bei einer Pulsenergie von 1,2  $\mu\text{J}$  sowie einem Pulsüberlapp von 85 % abgetragen wird und dabei Partikel emittiert. Die Ablation findet innerhalb des durchströmten Spalts statt, dessen obere Begrenzung aus Glas besteht, sodass der Laserstrahl durch dieses hindurch auf das Aluminiumsubstrat fokussiert werden kann. Die untenstehende Abbildung zeigt den Aufbau schematisch.

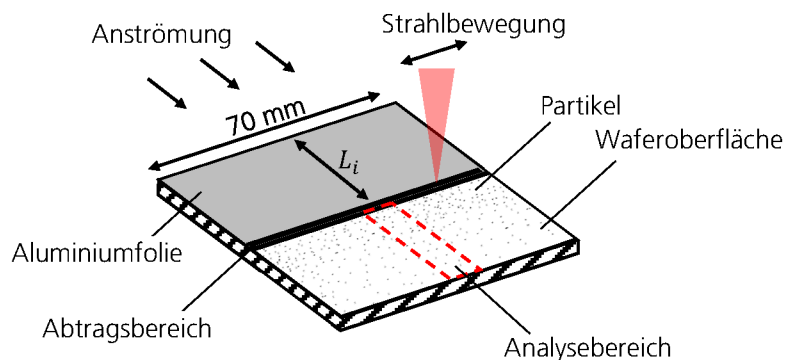
Bild 53:  
Schema des Versuchsaufbaus zur Quantifizierung der beim Abtrag entstehenden Aluminiumpartikel



Dabei erfolgt die Ablation stets erst nach einer für die laminare bzw. turbulente Strömungsform ausreichenden Einlaufstrecke  $L_i$ , welche in der vorliegenden Konfiguration zumindest 42,94 mm beträgt (vgl. Abschnitt 7.2.1). Die Partikel, welche bei der Ablation ausgeworfen werden und sich auf dem Substrat ansammeln, werden in der Umgebung des Bearbeitungsortes quantifiziert. Um dies zu bewerkstelligen, besteht der Bereich, in den die Partikel von der Strömung getragen werden, aus einem mit wenigen Nanometern Gold besputterten Siliziumwafer. Der Wafer bietet, im Gegensatz zur Aluminiumfolie, eine spiegelnde Oberfläche mit einer

Rauheit von wenigen Nanometern. Diese lässt sich mittels Ultraschallreinigung vollständig von Fremdpartikeln befreien. Durch den Abtrag erzeugte Partikel können so mittels Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskop vermessen und gezählt werden. Die Aluminiumfolie wird im Randbereich am Übergang zum Wafer auf einer Breite von 2 Millimetern und bis zu einer Tiefe von 40  $\mu\text{m}$  abgetragen. Entlang der 70 Millimeter quer zur Strömung messenden Aluminiumfolie entspricht das einem Abtragsvolumen von 5,6  $\text{mm}^3$  welches durch eine laterale Strahlbewegung abgetragen wird. Der auf eingebrachte Partikel analysierte Bereich des Wafers erstreckt sich vom Folienrand aus auf einer Länge von 30 Millimetern entlang der verlaufenden Strömung und misst eine Breite von 2,2 Millimeter. Diese Messung wird in der Mitte des Wafers und damit in der Mitte des durchströmten Spalts durchgeführt.

Bild 54:  
Schematische Darstellung des Analysebereichs im Versuchsaufbau zur Quantifizierung der beim Abtrag entstehenden Aluminiumpartikel

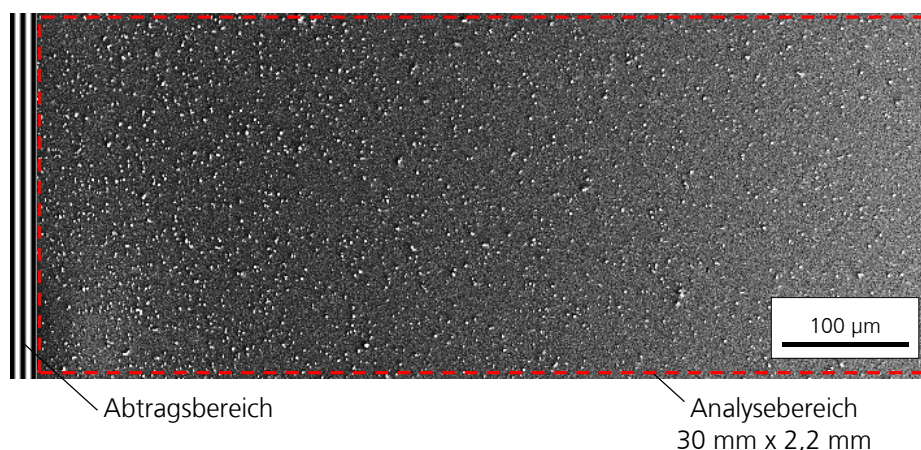


Die Anströmung erfolgt durch den Anschluss eines regelbaren Absaugapparates am Ausgang der Düsenöffnung (vgl. Bild 52 auf Seite 109). Durch die gleichzeitige Verwendung einer Pitot-Sonde kann die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Spalt mit einer Genauigkeit von 0,1 m/s eingestellt werden. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wird zunächst ein Abtrag ohne Absaugung durchgeführt, um die Partikelverteilung als Referenz ohne Absaugapparat aufzunehmen. Im Anschluss wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit auf 1 m/s und 3,5 m/s eingestellt, um die Absaugdüse im Bereich ausgebildeter laminarer Strömungen zu betreiben. Weiterhin werden Abtragsversuche bei Strömungsgeschwindigkeiten von 11 m/s, 14 m/s und 16 m/s durchgeführt, um eine Überprüfung der Absaugeignung für ausgebildete turbulente Strömungen durchzuführen. Der Bereich der Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 3,9 m/s und 10,9 m/s wird nicht betrachtet, zumal nach Berechnung der entsprechenden Reynoldszahlen bei diesen Strömungsgeschwindigkeiten im

rechteckigen Spalt der Höhe  $a = 2 \text{ mm}$  und der Breite  $b = 70 \text{ mm}$  keine ausgebildeten Strömungsformen vorliegen.

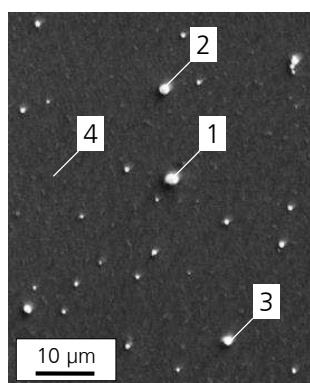
Die folgende Abbildung zeigt den Bereich des goldbesputterten und mit Aluminiumpartikeln belegten Wafers in einer Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop, welche sich unmittelbar an den Abtragsbereich links im Bild anschließt. Rechtsseitig des Bildes erstreckt sich die weitere Messstrecke von 30 Millimetern, während im Bild ein Ausschnitt von nur etwa  $700 \mu\text{m}$  Breite darstellbar ist.

Bild 55:  
Beginn der Mess-  
strecke neben  
dem Abtragsbe-  
reich mit Alumi-  
niumpartikeln im  
Rasterelektronen-  
mikroskop



Stichprobenartige Messungen mittels EDX liefern die Elementarzusammensetzung der Partikel. In Bild 56 ist dies beispielhaft für einige Partikel gezeigt. Die Messung an einzelnen Partikeln liefert stets auch Anteile der darunterliegenden Goldschicht sowie des Siliziums aufgrund der Anregungsbirne im Volumen am Messort bei circa 20 kV. Spektrum 4 in Bild 56 wurde zur Referenz an einem nicht durch Partikel belegten Ort durchgeführt.

Bild 56:  
Rasterelektronen-  
mikroskopie ein-  
zelner Aluminium-  
partikel (links) und  
Elementaranalyse  
(rechts)

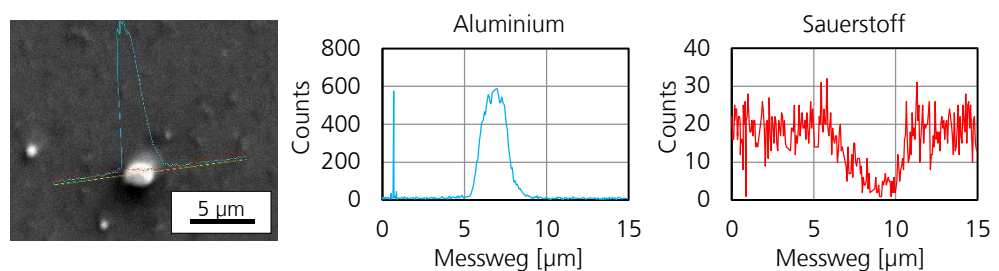


	C	O	Al	Si	Au
Spektrum 1	4,01	4,51	60,11	17,51	13,86
Spektrum 2	3,56	5,65	45,94	25,09	19,76
Spektrum 3	4,59	6,93	20,55	41,06	29,87
Spektrum 4	3,88	8,62		55,13	32,37

Elemente in Massenprozent

Ebenfalls werden Kohlenstoff und Sauerstoff am Messort detektiert. Mittels eines Linescan entlang einer Messstrecke von 15  $\mu\text{m}$  über einem einzelnen Aluminiumpartikel von circa 2  $\mu\text{m}$  Größe werden 256 Messwerte aufgezeichnet, welche die relative Elementzusammensetzung über der Ortskoordinate am Messort darstellen (siehe Bild 57). Somit lässt sich eine qualitative Aussage darüber treffen, ob das Aluminium im oxidierten Zustand vorliegt.

Bild 57:  
Linescan mittels  
Rasterelektronen-  
mikroskop an ei-  
nem einzelnen  
Aluminiumpartikel



Da der lokale Aluminiumpeak am Partikel mit einem Abfall des Sauerstofflevels über der Messstrecke einhergeht, kann darauf geschlossen werden, dass der Partikel bei der Ablation nicht vollständig oxidiert ist und sich das für Aluminium typische Oberflächenoxid am Partikel gebildet hat.

Die Auszählung der Partikel erfolgt mittels einer Bildbearbeitungssoftware, welche die Fläche der einzelnen Partikel automatisiert ausgibt. Da die Partikel des Abtrags von Aluminium zumeist rund sind, wird der Durchmesser  $d$  der Partikel entsprechend der Kreisbeziehung 8.1 aus der gemessenen Fläche  $A$  angenähert.

### 8.1

$$d = 2 \sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

Dabei beträgt die Auflösungsgrenze 4,6 Pixel pro Mikrometer, was einer Bildauflösung von 215 Nanometern gleichkommt. Partikel, deren Fläche 1 Pixel beträgt, werden entsprechend mit einer Mindestgröße von 215 Nanometern gezählt, obwohl der Partikel gegebenenfalls kleiner ist. Zur Aufbereitung der mikroskopischen Aufnahmen werden Histogramme der Partikelverteilungen in unterschiedlichen Abständen vom Abtragsort entlang der Messlänge von 30 mm erstellt.

Darin werden die Partikel der Übersichtlichkeit halber in folgende Größenklassen eingeteilt:

- |    |                                       |    |                                       |
|----|---------------------------------------|----|---------------------------------------|
| a) | 0 bis 0,5 $\mu\text{m}$               | b) | 0,5 $\mu\text{m}$ bis 1 $\mu\text{m}$ |
| c) | 1 $\mu\text{m}$ bis 1,5 $\mu\text{m}$ | d) | 1,5 $\mu\text{m}$ bis 2 $\mu\text{m}$ |
| e) | 2 $\mu\text{m}$ bis 2,5 $\mu\text{m}$ | f) | 2,5 $\mu\text{m}$ und größer          |

Die Messstrecke von 30 Millimetern wird des Weiteren in 18 Messabschnitte zu je 1,67 Millimeter Länge unterteilt, in denen jeweils einzelne Histogramme der 6 Klassen über die Partikelhäufigkeit in der ausgewerteten Breite von 2,2 Millimetern erstellt werden.

## 8.1 Partikelverteilung bei der Ablation ohne Strömung

Um die Partikelverteilung entlang der Messstrecke von 30 Millimetern aufzunehmen, welche sich ohne eine beeinflussende Strömung ausbildet, wird die Laserablation im Bearbeitungsraum ohne das Deckglas und ohne aufgeprägte Strömung durchgeführt, vgl. Bild 53. Die Partikel beim Abtrag des Aluminiums werden damit durch das Abtragsplasma und die laserinduzierte Stoßwelle vom Bearbeitungsort ausgeworfen, steigen vom Substrat auf und sinken wieder zum Substrat herab, wo sie sich auf dem mit Gold besputterten Siliziumwafer ablagern. Wie in Abschnitt 5.3.1 beim Abtrag von Aluminium bestimmt wurde, ist ein Absinken der Partikel auch nach 25 ms noch nicht vollständig erfolgt. Um möglichst auch solche Partikel auf dem Wafer zu sammeln, welche aufgrund der geringen eigenen Masse nur nach sehr langen Zeiten herabsinken, wurde der Wafer daher erst nach einer Zeit von 300 Sekunden aus der Versuchsanordnung entnommen.

Das Histogramm der Partikelverteilung beim Abtrag ohne Strömung ist in Bild 58 wiedergegeben. Dem Histogramm kann entnommen werden, dass sich die Mehrzahl der Partikel in der unmittelbaren Nähe des Abtragsortes, im Bereich von wenigen Millimetern neben dem Abtrag, ansammeln. Ebenfalls ist auffällig, dass innerhalb der einzelnen Messabschnitte entlang der Messstrecke eine annähernde Normalverteilung in Bezug zur Partikelgröße entsteht. Solche Partikel, welche den Größenklassen 1  $\mu\text{m}$  – 1,5  $\mu\text{m}$  und 1,5  $\mu\text{m}$  – 2  $\mu\text{m}$  angehören, stellen die relative Mehrheit innerhalb der einzelnen Messabschnitte in Bild 58 dar. Lediglich innerhalb des Messabschnitts von 5 bis 6,7 mm Entfernung zum Abtragsort sind große Partikel von über 2,5  $\mu\text{m}$  Durchmesser mit über 1000 Partikeln

in der Mehrzahl. Die Anzahl kleinerer Partikel von weniger als  $1\ \mu\text{m}$  liegt zumeist unter der Anzahl von Partikeln mittlerer Größe.

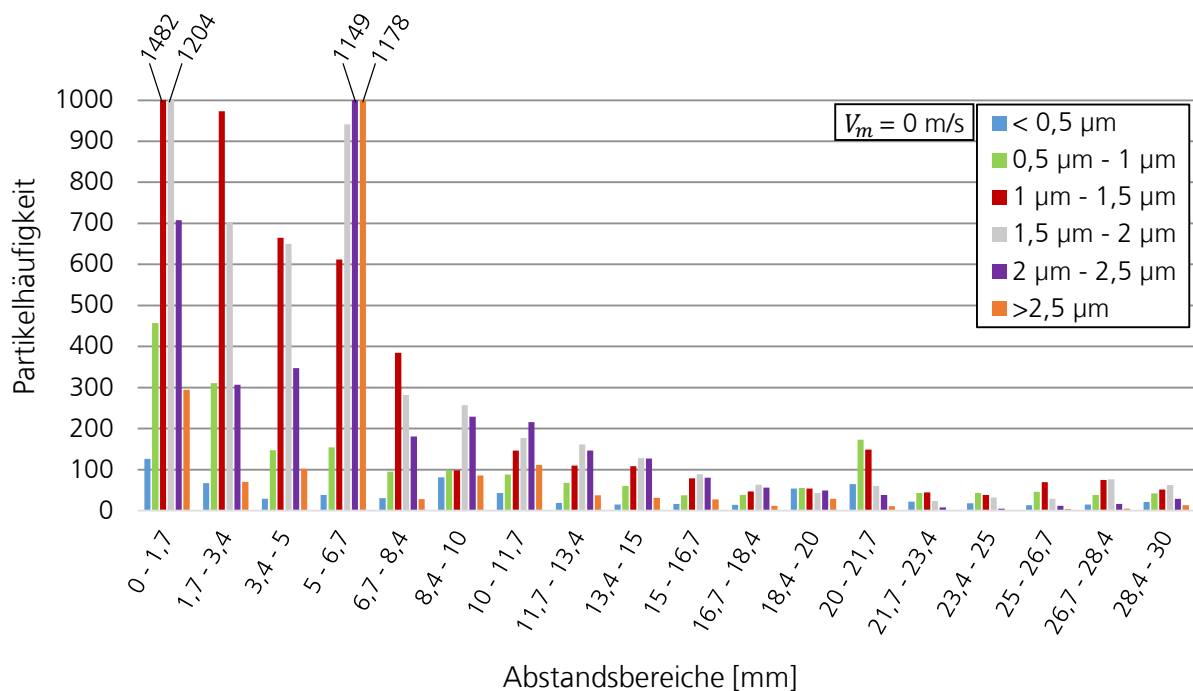


Bild 58: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium ohne eine äußere Strömung im Messbereich

Insgesamt liegt das Niveau der Partikel in einer Entfernung von bis zu 10 mm vom Abtragsort bei einer Häufigkeit von zumindest 200 Partikeln pro Größenklasse, nahe des Abtragsortes werden über 1400 Partikel der mittleren Größenklassen gezählt. In einer weiteren Entfernung als 10 mm vom Abtragsort nimmt die Partikelanzahl über alle Größenklassen kontinuierlich ab.

## 8.2 Partikelverteilung bei der Ablation mit Strömungen im laminaren Bereich

Wird eine laminare Strömung im geschlossenen Spalt erzeugt und in diesem die Ablation des Aluminiums durchgeführt, so ist sowohl eine deutliche Abnahme der Partikel unmittelbar neben dem Abtrag als auch eine örtlich erhöhte Anzahl an Partikeln in weiterer Entfernung zum Ort der Ablation festzustellen. Für eine Geschwindigkeit von  $1\ \text{m/s}$  ( $Re = 257$ ) ist das Histogramm der Partikelhäufigkeiten entlang der Messstrecke in Bild 59 gegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit des Histogramms der mitt-

leren Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s mit weiteren Histogrammen in diesem Kapitel wurde die Ordinate auf eine Häufigkeit von maximal 1000 Partikeln skaliert.

Sämtliche Partikelhäufigkeiten liegen bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s unterhalb von 500 Partikeln. Für die laminar ausgebildete Strömung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s beträgt die Geschwindigkeit in 100  $\mu\text{m}$  Entfernung zur Spaltwand 0,29 m/s (vgl. Abschnitt 7.1.2 und Bild 49 auf Seite 102). Partikel, welche am Abtragsort mindestens in diese Höhe oberhalb des Substrats ausgeworfen werden, werden vom Luftstrom in Richtung der weiteren Messstrecke transportiert. Nach einer Abnahme der Partikelhäufigkeit in einer Entfernung von circa 3 mm vom Abtragsort steigt die absolute Partikelhäufigkeit in einer Entfernung von 15 mm vom Abtragsort an und weist mit bis zu 400 mittelgroßen Partikeln im Bereich von 20 mm Entfernung ein Maximum auf. Die Anzahl mittelgroßer Partikel im Bereich von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 1,5  $\mu\text{m}$  fällt in der Folge wieder auf bis zu 200 gezählte Partikel ab.

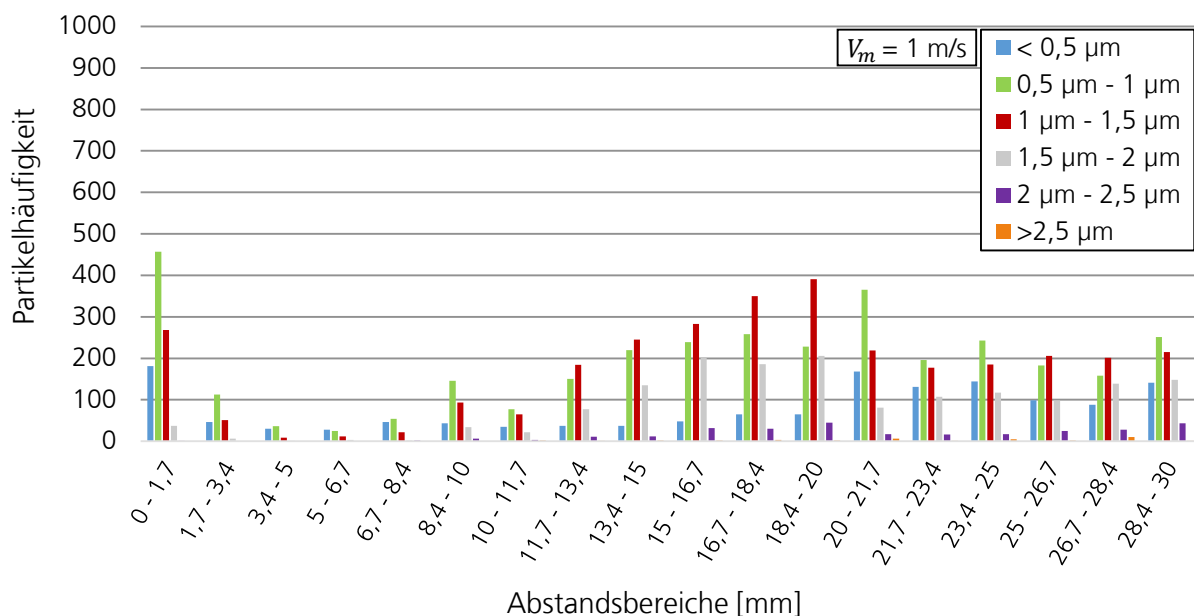


Bild 59: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 1 m/s im Messbereich

Auffallend ist, dass große Partikel mit Durchmessern von mindestens 2,5  $\mu\text{m}$  im gesamten Messbereich nicht bzw. kaum noch vorhanden sind. Große Partikel von mindestens 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser finden sich in einer geringen Anzahl von bis zu 45 Partikeln in der hinteren Hälfte der Messstrecke.



Wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im laminaren Bereich auf einen Wert von bis zu 3,5 m/s erhöht ( $Re = 900$ ), nimmt die Partikelanzahl insgesamt um 85 % ab. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den bisherigen Darstellungen beinhaltet Bild 60 daher im oberen Bildbereich ein entsprechend skaliertes Histogramm und ist im unteren Bereich auf die stark verminderte Partikelanzahl skaliert. Insbesondere ab einer Entfernung von 1,7 mm vom Abtragsort werden nunmehr maximal 60 Partikel gezählt, wobei Partikel der Größenklasse  $1\ \mu\text{m} - 1,5\ \mu\text{m}$  innerhalb der einzelnen Partikelhäufigkeiten die Maximalwerte bilden. Lediglich in dem sich direkt an den Abtrag anschließenden Messabschnitt werden noch über 100 Partikel der mittleren Größenklassen gezählt, siehe Bild 60. Die Strömungsgeschwindigkeit in einer Entfernung von  $100\ \mu\text{m}$  von der Substratoberfläche beträgt für die mittlere, laminare Strömung von 3,5 m/s einen Wert von 1 m/s. Auch hier ist eine vollständige Entfernung großer Partikel feststellbar.

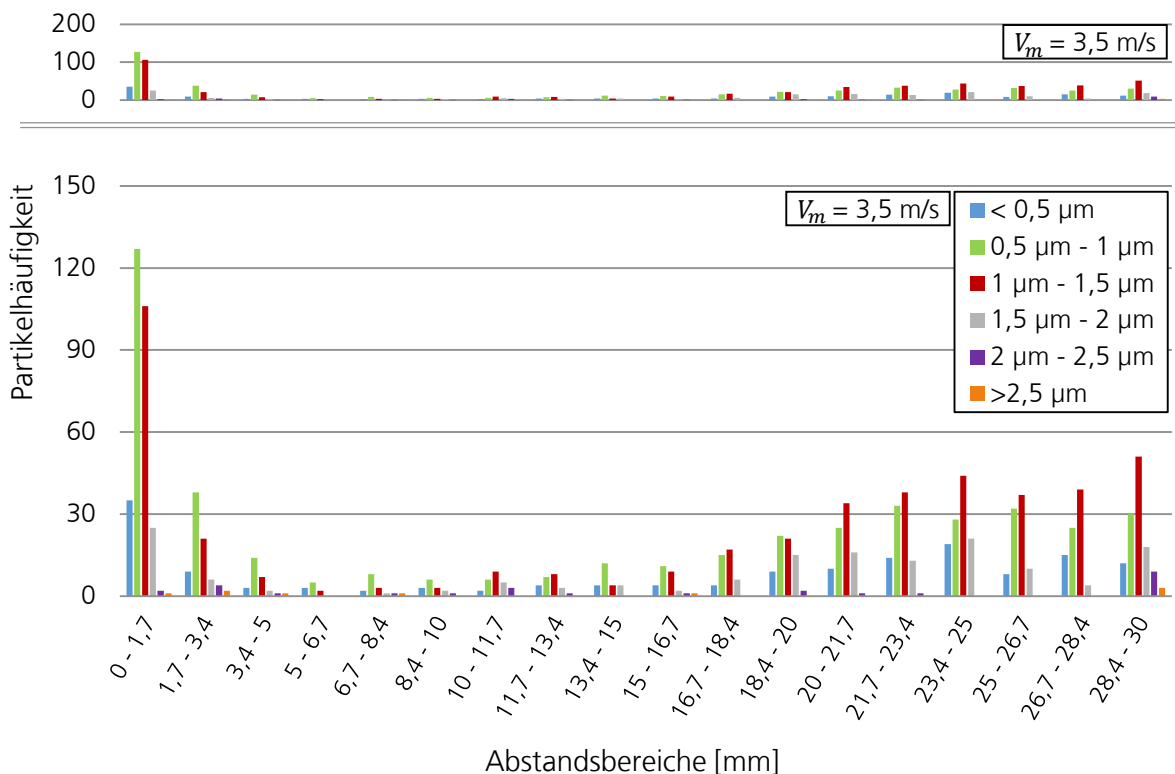


Bild 60: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 3,5 m/s im Messbereich

Eine Gemeinsamkeit der mittleren Strömungsgeschwindigkeiten für laminare Geschwindigkeiten ist, dass sich nach einer Abnahme der Partikelanzahl im mittleren Bereich der Messstrecke eine starke Ansammlung der Partikel im hinteren Bereich der Messstrecke ausbildet. Diese fällt für die Geschwindigkeit 3,5 m/s jedoch wesentlich geringer aus. Beispielsweise werden im letzten Drittel der Messstrecke über alle Größenklassen hinweg lediglich 590 Partikel gezählt, im Fall einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s sind es noch 5168 Gesamtpartikel.

### **8.3 Partikelverteilungen bei der Ablation mit Strömungen im turbulenten Bereich**

Die Partikelverteilungen entlang der Messstrecke für turbulente Strömungen im Spalt werden im Folgenden für Werte der Reynoldszahl oberhalb von 2800 betrachtet. Für den gegebenen Querschnitt des Düsenpals und der kinematischen Viskosität von Luft als Medium, ergibt sich mit Formel 7.3 (vgl. Abschnitt 7.1.1) eine untere, mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 10,9 m/s. In einer Auswurfhöhe der Partikel von 100  $\mu\text{m}$  wird dabei der obere Bereich der laminaren Unterschicht der turbulenten Strömung erreicht (vgl. Formel 7.6). Unter Annahme eines linearen Geschwindigkeitsverlaufs in diesem Schichtbereich beträgt die Strömungsgeschwindigkeit an dieser Stelle stets einen Wert oberhalb der wandnahen Strömungsgeschwindigkeiten laminarer Strömungen. Für weiter steigende Strömungsgeschwindigkeiten wird die laminare Unterschicht zudem kleiner, und aufsteigende Partikel reichen in die Pufferzone bzw. die turbulente Innenzone hinein.

Die sich bei einer Strömung von 11 m/s einstellende Verteilung der Partikel ist im Histogramm in Bild 61 gegeben. Auffällig ist eine stark erhöhte Konzentration der Partikel im direkten Umfeld des Abtrags, wo sich innerhalb des ersten Messabschnitts über 900 Partikel kleinerer Größe und bis zu 800 Partikel des mittleren Größenbereichs befinden. Auch werden in diesem Abschnitt bis zu 88 Partikel oberhalb von 2,5  $\mu\text{m}$  gezählt, welche bei Auswertungen mit niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten nicht auftreten. Die Partikelhäufigkeit pro Messstrecke nimmt mit zunehmender Entfernung vom Abtrag ab, nach etwa 10 mm treten nur noch etwa 10 Partikel der einzelnen Größenklassen pro Messabschnitt auf. Über eine Strecke von 10 mm bleibt die Partikelanzahl auf diesem niedrigen Niveau, welches in einer Entfernung von 20 mm erneut ansteigt. Im hinteren Bereich

der Messstrecke liegen die Partikel annähernd normalverteilt vor, wobei mittelgroße Partikel Maximalwerte von 72 Partikeln erreichen.

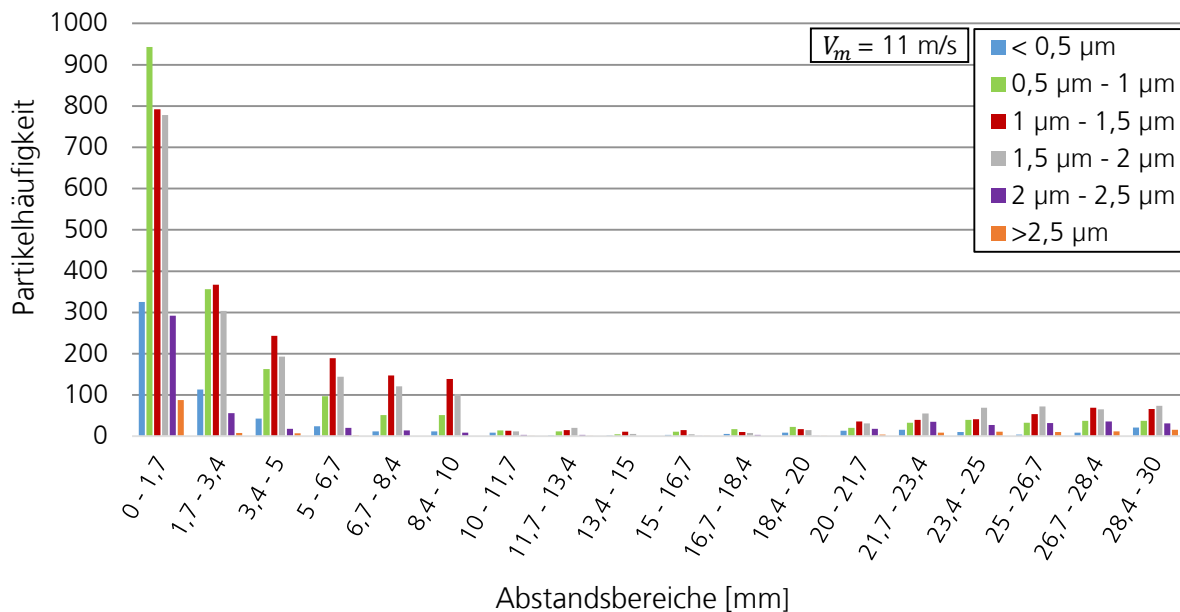


Bild 61: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 11 m/s im Messbereich

Die insgesamt hohe Partikelanzahl in der Nähe des Abtrags des Aluminiums kann auf eine nicht ausreichend ausgebildete Strömung zurückzuführen sein. Der Übergang von einer laminaren zur turbulenten Strömung bei  $Re = 2800$  für den vorliegenden flachen durchströmten Spalt kann im experimentellen Aufbau abweichen, und Partikel werden nach dem Aufsteigen unmittelbar auf die Probenoberfläche abgelenkt. Zwar besteht die obere Seite des Spalts aus Glas, sowie die untere Seite des Analysebereichs aus einer Waferoberfläche, sodass sie Oberflächenrauheiten im Nanometerbereich aufweisen, dennoch ist die Aluminiumfolie gewalzt und weist eine Oberflächenrauheit von  $Ra = 0,4$  auf. Einzelne Rauheitsspitzen sowie der Übergang vom Folienmaterial zum Wafer können entsprechend die Strömung beeinflussen, sodass die Strömung zu Beginn der Messstrecke gestört werden kann.

Eine Erhöhung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit um weitere 3 m/s auf 14 m/s geht mit einer Erhöhung der Reynoldszahl auf  $Re = 3600$  einher, womit die Strömung an Turbulenz zunimmt. Das Histogramm der sich bei dieser Strömungsgeschwindigkeit einstellenden Partikelverteilung ist in der folgenden Abbildung gegeben.

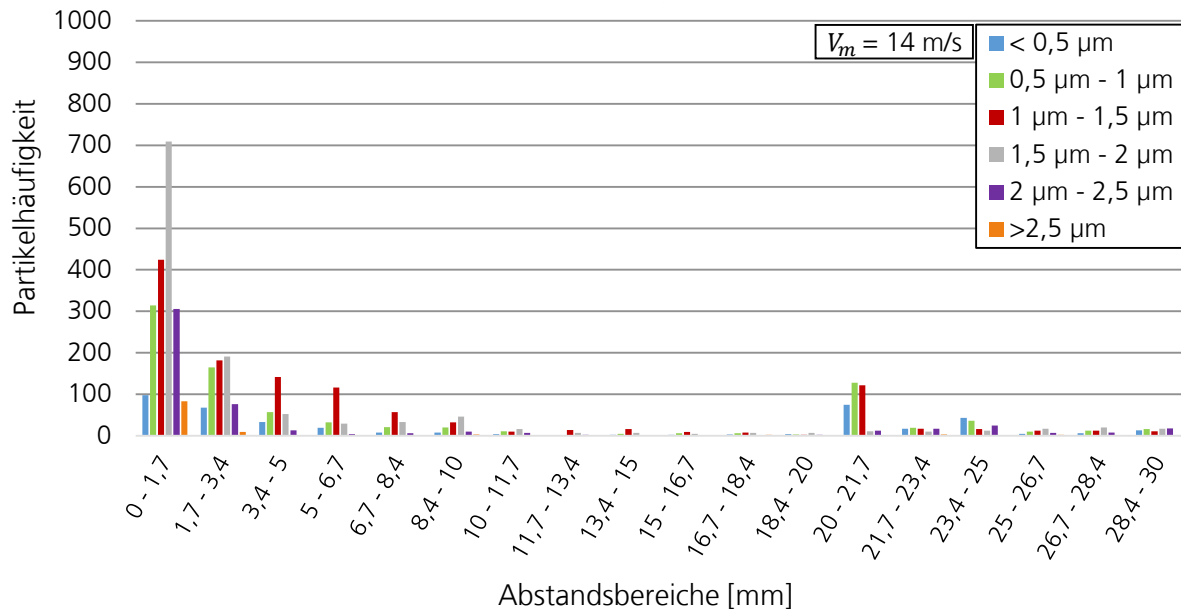


Bild 62: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 14 m/s im Messbereich

Im Vergleich zur Partikelverteilung bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 11 m/s ist für die Geschwindigkeit 14 m/s eine Abnahme der Partikelanzahl in allen Bereichen der Messstrecke zu festzustellen. Für diese Strömungsgeschwindigkeit kann somit über alle Größenklassen hinweg eine Verringerung der Partikelanzahl um 36 % im Vergleich zur Geschwindigkeit von 11 m/s erzielt werden. Im abtragsnahen Bereich werden nur noch bis zu 700 Partikel der mittleren Größen gezählt. Insbesondere in den hinteren 20 Millimetern des ausgewerteten Bereiches nimmt die Partikelbelastung bis auf wenige Ausreißer auf Partikelsummen von unter 100 Partikeln pro Messabschnitt ab.

Für eine weiter erhöhte Strömungsgeschwindigkeit auf 16 m/s ( $Re = 4112$ ) ist das Histogramm der Partikelhäufigkeiten in Bild 63 dargestellt. Aufgrund der weiteren Abnahme der Gesamtpartikelbelastung um circa 60 % im Vergleich zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 14 m/s, beinhaltet die Darstellung in Bild 63 ebenfalls zwei unterschiedlich skalierte Histogramme im oberen und unteren Bildbereich. Die Partikelbelastung der Oberfläche bei einer Anströmung mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 16 m/s beträgt insgesamt 2121 Partikel, was einer Abnahme der Partikel um 86 % gegenüber dem Abtrag ohne äußere Strömung entspricht.

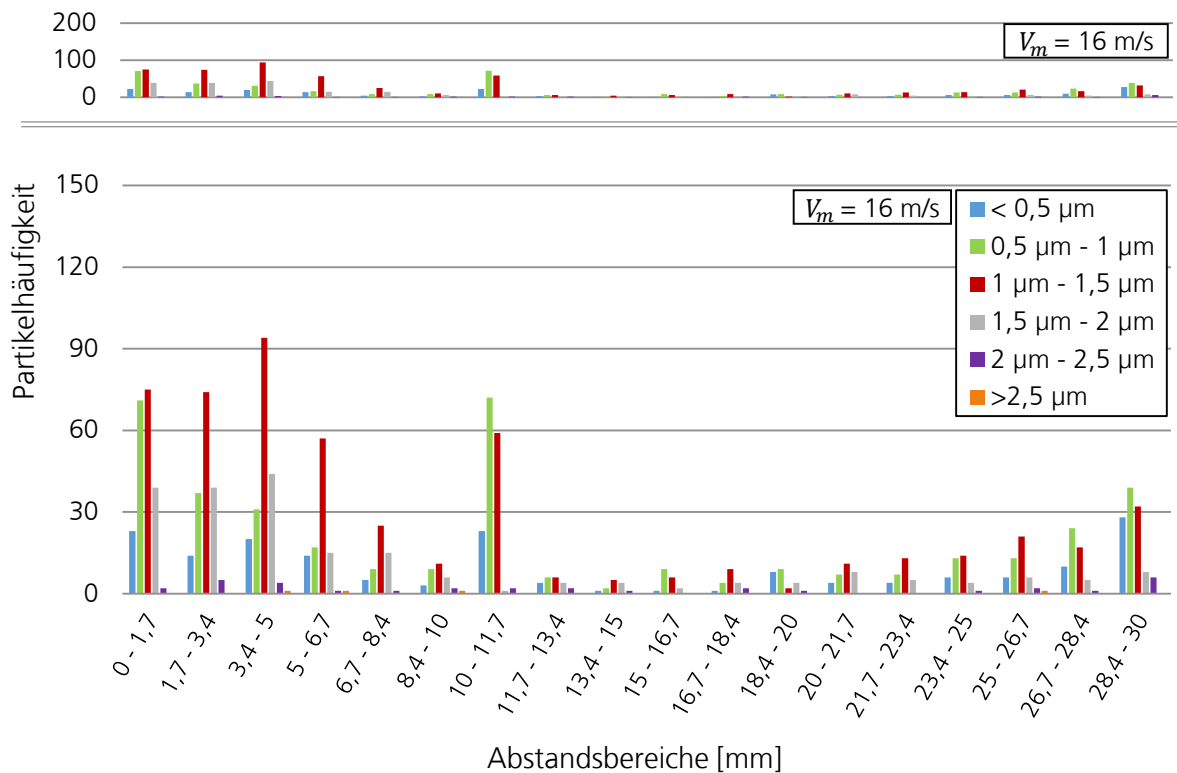


Bild 63: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 16 m/s im Messbereich

In keinem Messabschnitt entlang der Messstrecke können Partikelanzahlen von über 100 Partikeln nachgewiesen werden. Die qualitative Verteilung der Partikel entlang des gesamten Messbereichs ähnelt bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 16 m/s der Verteilungen, wie sie auch für geringere Strömungsgeschwindigkeiten anzutreffen sind. Demnach entsteht stets eine größere Ansammlung der Partikel in der Nähe des Abtragsortes, gefolgt von einer Abnahme der Partikel für die weitere Entfernung entlang des Messbereichs.

#### 8.4 Vergleich und Bewertung hinsichtlich erzielbarer Oberflächenreinheiten

Um die Belastung der Oberflächen nach dem Laserabtrag des Aluminiums bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten zu vergleichen und einen Kennwert für die erzielte Oberflächenreinheit abzuleiten, bietet sich die Einführung der sogenannten SCP-Klassen gemäß der ISO 14644-9 an. SCP entspricht der Abkürzung „Surface Cleanliness by Particle Concentration“. Die SCP-Klasse ist ein Maß für die Partikelanzahl pro Flächeneinheit und wird in Abhängigkeit der Partikelgröße formuliert [ISO12]. Die

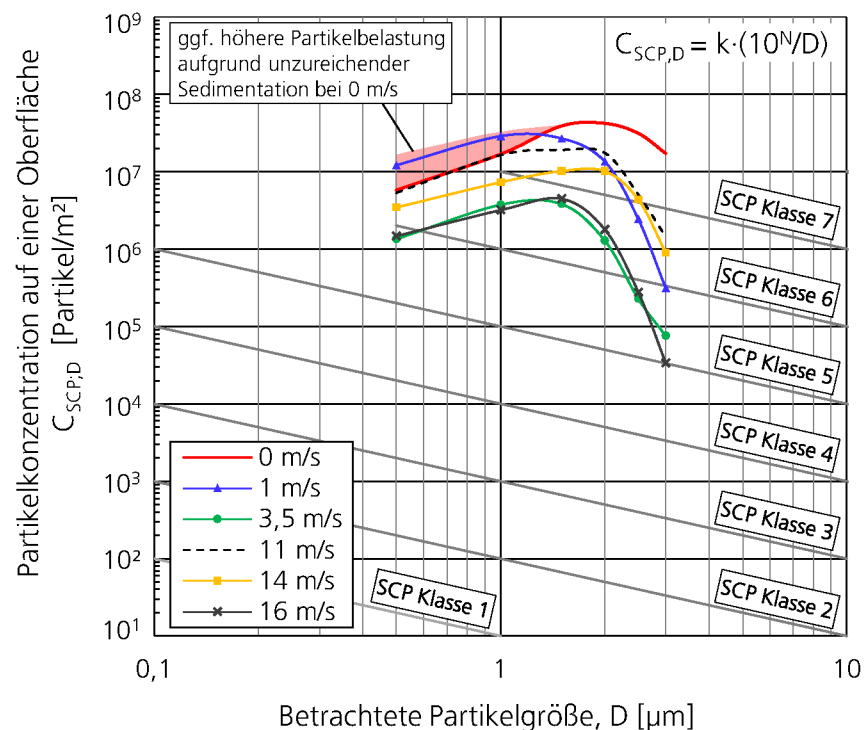
zulässige Partikelkonzentration wird für die SCP-Klassen 1 bis 8 gemäß Formel 8.2 gebildet.

## 8.2

$$C_{SCP,D} = k \cdot \left( \frac{10^N}{D} \right)$$

wobei  $D$  die betrachtete Partikelgröße,  $k$  eine Konstante von  $1 \mu\text{m}$  und  $N$  die Klassifizierungsnummer darstellt.

Bild 64:  
Einordnung der  
Oberflächenrein-  
heit der Substrat-  
oberfläche für die  
jeweilige Strö-  
mungsgeschwin-  
digkeit in die SCP-  
Klassifizierung  
nach ISO 14644-9  
[ISO12]



Eine SCP-Klasse 5 ( $2 \mu\text{m}$ ) bedeutet entsprechend, dass von einer betrachteten Partikelgröße von  $2 \mu\text{m}$  auf einem Quadratmeter maximal 50.000 Partikel vorhanden sein dürfen. Diese Klassen sind in Bild 64 durch Diagonallinien dargestellt. Bereiche, in denen die Linien nicht fortgeführt werden, sollen nach ISO 14644-9 nicht für die Klassifizierung herangezogen werden.

Die Gesamtpartikel der Klassen innerhalb der Messbereiche werden für die Darstellung in Bild 64 auf einen Quadratmeter skaliert und doppelt logarithmisch aufgetragen, womit sich für jede Strömungsgeschwindigkeit ein Richtwert für die sich einstellende Oberflächenreinheit bei der Ab-

lation von Aluminium bilden lässt. Bei dieser Darstellung der Oberflächenbelastung durch Partikel entfällt zwar die Information über die örtliche Verteilung der Partikel, durch die Maxima der so aufgetragenen Kurven können jedoch Rückschlüsse auf die am häufigsten vertretenen Partikelgrößen und die gesamte Abnahme der Partikel geschlossen werden. Es ist somit feststellbar, dass sich mit laminaren und turbulenten Strömungsgeschwindigkeiten eine ähnliche Partikelreduktion erzielen lässt (vgl. Geschwindigkeiten 3,5 m/s und 16 m/s). Bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten im turbulenten Fall lässt sich eine graduelle Abnahme der Partikelbelastung feststellen, je höher die mittlere Strömungsgeschwindigkeit gewählt wird.

Ferner kann der Auftragung nach Partikelgrößen entnommen werden, dass die Partikelverteilung für eine strömungsfreie Ablation ihr Maximum bei einer Partikelgröße von 1,9  $\mu\text{m}$  aufweist. Für steigende Strömungsgeschwindigkeiten verschiebt sich dieses Maximum zu kleineren Partikelgrößen, sodass bei den Geschwindigkeiten 3,5 m/s und 16 m/s Partikel der Größe 1,3  $\mu\text{m}$  im gesamten Messbereich am häufigsten anzutreffen sind. Das Vorhandensein einer erhöhten Anzahl größerer Partikel bei der Ablation ohne aufgeprägte Strömung kann einerseits durch die Formation von Partikelclustern aus nanoskaligen Einzelpartikeln erklärt werden. Da die Ablation des Aluminiums bei einem hohen Überlappwert von 85 % durchgeführt wurde, können ähnliche Effekte wie beim Laserstrahlbohren mit ultrakurz gepulsten Strahlquellen auftreten. Bei der Beobachtung der Formation des Dampfes beim Laserstrahlbohren von Aluminium [NOL16] wird demnach festgestellt, dass sich Cluster und Tröpfchen in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Laserstrahlquelle und darüber hinaus formieren. Im vorliegenden Experiment beträgt diese 532 nm. Wird die Ablation entsprechend ohne das Vorliegen einer Strömung durchgeführt, begünstigt dieser Umstand die Formation größerer Cluster und Tröpfchen binnen Mikrosekunden nach der Phasenexplosion [RUS99] und in der Partikelwolke [LIU05], welche folglich auf das Substrat herabsinken.

Andererseits ist das Absinken kleiner Partikel selbst, die sogenannte Sedimentation, ein Vorgang, welcher komplexen Einflüssen und Wechselwirkungen unterliegt, wie beispielsweise Konvektion, Elektrostatik, Gravitation und Gasteilchenbewegung. Eine zweifelsfreie Korrelation zwischen Oberflächenreinheit und Luftreinheit in der Umgebung eines Produkts ist daher nicht möglich [GA12], wodurch der nachgewiesene Anteil kleiner

Partikel bei der Ablation ohne äußere Strömung gegebenenfalls nicht der Menge an Partikeln entspricht, die bei der Ablation ausgeworfen wurde.

Die Belastung der Oberfläche durch kleine Partikel liegt für die Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s sogar oberhalb der Verteilung der Partikel für eine strömungslose Ablation. Bei Betrachtung der Partikelhistogramme für die Geschwindigkeit 1 m/s in Bild 59 auf Seite 117 kann diese Beobachtung mit der lokalen Partikelverteilung korreliert werden. Im ersten Messabschnitt (0 – 1,7 mm) der Geschwindigkeit 1 m/s ist die Häufigkeit von Partikeln zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  mit einem Wert von circa 450 Partikeln vergleichbar mit der Häufigkeit von Partikeln dieser Klasse im selben Messabschnitt der Geschwindigkeit 0 m/s (vgl. Bild 58, Seite 116). Partikel größerer Klassen überwiegen bei einer strömungslosen Ablation in diesem ersten Messabschnitt. In der hinteren Hälfte des gesamten Messbereichs der Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s tritt nach einem Abfall der Partikelsummen jedoch eine starke Zunahme an Partikeln unterhalb von 2  $\mu\text{m}$  auf.

Dieser lokale Anstieg kann durch die mit einer Reynoldszahl von  $Re = 257$  vergleichsweise geringe Strömungsgeschwindigkeit erklärt werden. Befinden sich schwebfähige Teilchen ( $< 10 \mu\text{m}$ ) in einer Strömung und gelangen in Berührung mit der Oberfläche, so spielt insbesondere die Anströmgeschwindigkeit eine Rolle für die Anhaftung [GAI12]. Neben dem schwebenden Transport in der Luft findet die Bewegung von Mikropartikeln auf Oberflächen über Rollen und Gleiten statt [SCH16], wobei Mindestgeschwindigkeiten der Strömung für den entsprechenden Bewegungsmechanismus zu erreichen sind. Die Anhaftung von Partikeln, die in eine Rollbewegung versetzt werden, verringert sich und eine Entfernung von der Oberfläche wird möglich [ZOE12]. Geringe Strömungsgeschwindigkeiten vermögen diese Grenzen für kleine Partikel unter Umständen nicht zu überwinden.



Grundsätzlich kann mit allen untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten insbesondere eine Verringerung großer Partikel erzielt werden. Diese relative Abnahme ist als Reinigungseffizienz in Tabelle 10 für die einzelnen Strömungsgeschwindigkeiten in Bezug zur Ablation ohne äußere Strömung ablesbar.

Tabelle 10:  
Reinigungseffizienz in Bezug zur  
Ablation ohne äußere Strömung

Bezugsgröße [µm]	Reinigungseffizienz je Strömungsgeschwindigkeit				
	1 m/s	3,5 m/s	11 m/s	14 m/s	16 m/s
0 – 0,5	-108,7%	76,7%	7,7%	40,5%	74,5%
0,5 – 1	-70,5%	77,7%	2,6%	56,8%	81,0%
1 – 1,5	31,1%	90,2%	50,9%	73,9%	88,5%
1,5 – 2	67,9%	96,9%	58,4%	76,0%	95,7%
2 – 2,5	92,2%	99,3%	83,8%	86,1%	99,1%
> 2,5	98,2%	99,6%	91,6%	94,8%	99,8%
Ø	18,4%	90,1%	49,2%	71,4%	89,8%

Die Effizienz der Partikelentfernung der beiden Strömungsgeschwindigkeiten 3,5 m/s und 16 m/s ähnelt sich, obwohl die Geschwindigkeiten unterschiedlichen Regimen der Strömungsform zuzuordnen sind. Beide mittleren Geschwindigkeiten liegen im oberen Bereich der entsprechend laminar bzw. turbulent ausgebildeten Strömung, sodass davon auszugehen ist, dass im durchströmten Spalt beide Strömungsformen zu akzeptablen Reinigungseffizienzen führen. Unter Betrachtung der durchschnittlichen Reinigungseffizienzen ist damit feststellbar, dass eine Reduktion der Partikelbelastung um bis zu 90 % möglich ist, wodurch sich größenübergreifende SCP Klassen oberhalb von SCP 5 und SCP 6 erzielen lassen.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

### 9.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Abtragsprozess zur selektiven Ablation von Mehrschichtsystemen mittels Ultrakurzpulslaser für die Produktion von Dünnschichtbatterien in inerter Atmosphäre entwickelt. Dabei wird insbesondere auf die mit dem Laserabtrag verbundene Problematik der Partikelentstehung und deren Entfernung eingegangen. Durch die Analyse der Partikelausbreitung sowie der Konzeption und Konstruktion eines Systems für die partikelfreie Bearbeitung von beschichteten Foliensubstraten können Rückschlüsse auf erreichbare Oberflächenreinheiten bei der Laserablation in einem durchströmten Spalt geschlossen werden.

Bei der Bearbeitung eines Batteriestapels für Feststoffbatterien mit einer Lithiumcobaltoxid-Kathode ( $\text{LiCoO}_2$ ), einer Lithiumphosphoroxinitrid-Elektrolytschicht (LiPON) und einer metallischen Lithium-Anode (Schichtaufbau vgl. Bild 8, Seite 23) werden Pulsdauern im Bereich von Nanosekunden, Pikosekunden und Femtosekunden bei Wellenlängen im infraroten Bereich auf ihre Eignung zur selektiven Schichtablation verglichen. Pulse im Bereich von wenigen Nanosekunden eignen sich dabei nicht für den selektiven Abtrag derartiger Mehrschichtsysteme. Aufgrund der geringen Absorption dieser Wellenlängen durch die im Schichtstapel oberliegende Lithium- und LiPON-Schicht wird ein Großteil der eingestrahnten Strahlenergie in der untenliegenden Lithiumcobaltoxid-Schicht deponiert und sorgt für ein Abplatzen der darüberliegenden Schichten aufgrund von thermischer Ausdehnung und Ablation der Kathodenschicht. Dies tritt insbesondere für Nanosekundenpulse auf, da die thermische Eindringtiefe in Lithiumcobaltoxid für gepulste Nanosekundenstrahlung weitaus größer als für gepulste Pikosekundenstrahlung ist. Werden Pulsdauern im Pikosekundenregime verwendet, so entstehen thermoelastische Spannungen, welche zu unkontrollierter Rissbildung und photomechanischer Ablation führen. Erst die Verwendung von ultrakurzen Pulsen im Bereich von Femtosekunden ermöglicht den selektiven Abtrag des Mehrschichtsystems. Ähnlich zur Ablation von Gläsern erlaubt dabei die Multiphotonenabsorption den Abtrag des glasartigen LiPON.

Durch die zeitaufgelöste Betrachtung der Partikelentstehung bei der getrennten Ablation der Schichtmaterialien lassen sich Kenntnisse über die Verweildauer und Ausdehnung von Partikelansammlungen in der Atmosphäre oberhalb der abgetragenen Schicht gewinnen. Mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen ist feststellbar, dass die maximale Höhe der ausgeworfenen Partikel binnen der ersten 100  $\mu\text{s}$  nach dem Auftreffen des Laserpulses erreicht wird. Eine weitere Ausdehnung findet im Anschluss statt, wobei die Partikel aufgrund ihrer geringen Größe und Masse auch für Beobachtungszeiten im Bereich von bis zu 100 ms keine nennenswerte Abwärtsbewegung in Richtung der Schichtoberfläche vollziehen. Ebenfalls kann unterhalb der wolkenförmigen Partikelansammlungen ein Bereich identifiziert werden, der nahezu frei von Partikeln ist.

Von großer Bedeutung für den Ultrakurzpulsabtrag von dünnen Schichtsystemen im Allgemeinen, sowie speziell für den vorliegenden Anwendungsfall, ist ein partikelfreies Bearbeitungsergebnis. Um Partikel ohne Beeinträchtigung der Substratoberfläche zu entfernen, bietet sich die Gasstromreinigung an. Kleine Partikel werden jedoch zumeist durch Adhäsionskräfte auf der Oberfläche gehalten. Diese Haftkräfte sind für Kleinstpartikel jedoch stets größer als die durch den Windwiderstand an einem oberflächennahen Partikel erzielbaren Kräfte infolge der Zuführung des Gasstroms. Idealerweise erfolgt daher die Entfernung von Partikeln, bevor sie die Oberfläche erreichen. Durch die Auslegung und Konstruktion eines Strömungskanals, in dem die Ablation mittels einer einseitigen Glasabdeckung bei gleichzeitiger Anströmung durchgeführt werden kann, werden Abtragsversuche an Aluminiumfolien untersucht.

Durch eine gezielte Änderung der Strömungsgeschwindigkeit im Absaugsystem können die erzielbaren Oberflächenreinheiten mit der jeweiligen Strömungsform und dem Turbulenzgrad korreliert werden. Es ist feststellbar, dass sich sowohl laminare als auch turbulente Strömungen zur simultanen Partikelentfernung bei der Laserablation im durchströmten Spalt eignen. In beiden Fällen lässt sich die Partikelbelastung der Oberfläche um bis zu 90 % verringern. Eine Erhöhung der turbulenten Strömung geht dabei mit einer stetigen Abnahme der Partikelbelastung einher. Insgesamt kann die Anzahl der Aluminiumpartikel im Vergleich zu einer Ablation ohne Partikelabsaugung zwar reduziert werden, eine charakteristische Partikelgrößenverteilung mit mehrheitlichen Partikeln der Größe 1,3  $\mu\text{m}$  bleibt jedoch bestehen, welche im SCP-Klassifizierungsbereich oberhalb von SCP 5 bis 6 anzusiedeln ist.

## 9.2 Ausblick

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen eine selektive Ablation von Mehrschichtsystemen mit metallischen und glasartigen Schichten bei Schichtdicken im Bereich weniger Mikrometer. Durch die Verwendung von gepulster Laserstrahlung mit einer Pulsdauer von 200 Femtosekunden ist dies schichtselektiv möglich. Die ausschließliche Untersuchung der Wellenlängen 1028 nm und 1060 nm ist durch den apparativen Aufbau eines Inertgassystems für Dünnschichtbatterien bedingt. Sowohl das im Schichtstapel einer Dünnschichtbatterie obenliegende Lithium sowie speziell das LiPON weisen im ultravioletten Wellenlängenbereich eine stark erhöhte Absorption auf. Es ist daher anzunehmen, dass frequenzverdreifachte Festkörperlaser oder insbesondere Excimerlaser mit Argon- oder Kryptonfluorid bei Wellenlängen von 193 nm bis 248 nm eine sehr gute Eignung für die selektive Ablation von derartigen Mehrschichtsystemen für Dünnschichtbatterien aufweisen. Ebenfalls eignen sich letztgenannte Systeme für Produktionsverfahren mit hohem Durchsatz, weshalb eine eingehende Untersuchung solcher Laservarianten vielversprechend ist.

Weiterhin erfolgt die untersuchte Ablation der Schichtmaterialien stets vertikal mit einem liegenden Schichtstapel. Dabei werden Partikel in die Atmosphäre über dem Substrat ausgeworfen. Zwar schweben kleinste Partikel nachweisbar über dem Substrat und können einer Absaugung zugeführt werden, ein gewisser Anteil großer Partikel verbleibt jedoch und setzt sich aufgrund der Gravitation oder infolge von Sedimentation auf dem Substrat ab. Eine Anordnung, in der sich das abzutragende Schichtsystem nach unten gerichtet und oberhalb des einfallenden Laserstrahls befindet, bietet daher den Vorteil, dass der Anteil der gravitationsbeeinflussten Partikel das Substrat nicht mehr belasten kann.

Zuletzt werden die in dieser Arbeit vorgestellten Prozesse in einem Maßstab untersucht, der nicht die Umfänge einer großformatigen Produktion von Mehrschichtsystemen, wie beispielsweise der Fertigung von Dünnschichtbatterien, repräsentiert. Zukünftige Arbeiten sollten das Ziel einer Skalierung der laserbasierten Vereinzelung unter Berücksichtigung damit verbundener Herausforderungen, wie der homogenen Anströmung großer Flächen und der effizienten Laserprozesssteuerung verfolgen.



## I. Literaturverzeichnis

- [ANT04] Antolini, E. (2009): LiCoO<sub>2</sub>: Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, in: Solid State Ionics 170, Nr. 3 - 4, S. 159 - 171
- [ANT94] Antaya, M., et al. (1994): In Situ Growth of Layered, Spinel, and Rock-Salt LiCoO<sub>2</sub> by Laser Ablation Deposition. Journal of Applied Physics, Volume 76, S. 2799 - 2806
- [ARA64] Arajs, S., Chessin, H., Colvin, R. V. (1964): Magnetic Susceptibility, Electric Resistivity, and Lattice Parameters of Nickel-Vanadium Solid Solutions. Physica Status Solidi, Volume 7, S. 1009 - 1014
- [AZO13] AZoM Materialdaten (2013): NickelVanadium (NiV) Alloy. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9339>, Abruf Februar 2017
- [BAR99] Barkley, D., Tuckerman, L. S., (1999): Stability analysis of perturbed plane Couette flow. Physics of Fluids, Volume 11, Issue 5, S. 1187 - 1195
- [BAT00] Bates, J.B. et al. (2000): Thin-film lithium and lithium-ion batteries, in: Solid State Ionics 135, S. 33 - 45
- [BAT92] Bates, J. B. et al. (1992): New amorphous thin-film lithium electrolyte and rechargeable microbattery, in: IEEE 35<sup>th</sup> International Power Sources Symposium, S. 337 - 339
- [BÄU11] Bäuerle, D. (1996): Laser Processing and Chemistry (Fourth Edition). Springer Verlag, Berlin, S. 13-19
- [BAZ06] Bazito, F. F. C.; Torresi, R. M. (2006): Cathodes for lithium ion batteries: The benefits of using nanostructured materials, in: Journal of the Brazilian Chemical Society 17, Nr. 4, S. 627 - 642

- [BES15] Beste, S. (2015): Novelle des Batteriegesetzes – Verbot von Quecksilber und Cadmium, in: Umwelt Magazin, Ausgabe Juli - August, S. 36 - 37
- [BIN06] Binnewies, M. (2006): Allgemeine und Anorganische Chemie. Spektrum Verlag, S. 241
- [BIR13] Birke, P.; Schiemann, M. (2013): Akkumulatoren: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft elektrochemischer Energiespeicher. München, Utz Verlag
- [BLI13] Bliedtner, J., Müller, H., Barz, A. (2013): Lasermaterialbearbeitung: Grundlagen – Verfahren – Anwendungen – Beispiele. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, München, S. 133
- [BOH12] Bohne, L. H. (2012): Integrierte 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien: Dünnschichtkathoden auf strukturierten Substraten und elektrochemische Eigenschaften. Dissertation, TU Darmstadt, S. 9 - 26
- [BOU02] Bouwman, P. J. (2002): Lithium intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO<sub>2</sub> films. Dissertation Universität Twente, Twente, S. 29
- [BRE03] Breitling, D., et al. (2003): Material-Vapor dynamics during ablation with ultrashort pulses. Proceedings SPIE 5063, S. 81 - 86
- [BRE04] Breitling, D., Klimentov, S., Dausinger, F. (2004): Interaction with Atmosphere. Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications, Applied Physics, Volume 96, Berlin, Springer, S. 75 - 91
- [BRE09] Bretschneider, P., et al. (2009): Stand und Entwicklungspotenzial der Speichertechniken für Elektroenergie – Ableitung von Anforderungen an und Auswirkungen auf die Investitionsgüterindustrie. Fraunhofer ISE, Fraunhofer AST, VKPartner, BMWi-Auftragsstudie 08/28, Abschlussbericht, S. 18

- [BRE10] Breitling, D. (2010): Gasphaseneinflüsse beim Abtragen und Bohren mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung. Dissertation, München, Utz Verlag., S. 29
- [BRO10] Brown, S. M., Arnold, C. B. (2010): Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. Laser Precision Microfabrication, Volume 135, Springer Series in Materials Science S. 91 - 120
- [BUC13] Buckley, A. (2013): Organic Light-Emitting Diodes (Oleds): Materials, Devices and Applications. Cambridge, Elsevier Science & Technology, S. 573
- [BÜN15] Bünting, A. (2015): Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band 277, S. 13
- [BYR08] Byrne, N., et al. (2008): Effect of zwitterion on the lithium solid electrolyte interphase in ionic liquid electrolytes. Journal of Power Sources, Nr. 184, S. 288 - 296
- [CAL99] Callies, G. (1999): Modellierung von qualitäts- und effektivitätsbestimmenden Mechanismen beim Laserabtragen. Dissertation, Universität Stuttgart, Institut für Strahlwerkzeuge, Stuttgart, S. 64
- [CIM06] Cimbala, M. H., et al. (2006). Fluid mechanics: fundamentals and applications. 1st Edition, McGraw-Hill Higher Education.
- [COL15] Colleoni, E. (2015): ENFilm™, AN4085 Application note, EnFilm micro-battery EFL700A39. Bedienungsanleitung, S. 12
- [COO08] Cook-Chennault, K. A., Thambi, N., Sastry, A. M. (2008): Powering MEMS portable devices - a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems. Smart Materials and Structures 17, IOP Publishing, S. 2 - 5



- [COO90] Cooper, W. D., et al (1990): Surface Cleaning by Electrostatic Removal of Particles. Aerosol Science and Technology. Volume 13, Nr°1, °S116 - 123
- [CRA09] Cravalho, E. (2009): Vorlesungsumdruck 2.006 Thermal-Fluids-Engineering II. Spring 2009. Massachusetts Institute of Technology, S. 41-42, [mit.edu/snively/www/2\\_006%20Coursenotes.pdf](http://mit.edu/snively/www/2_006%20Coursenotes.pdf), letzter Abruf Juli 2017
- [CRA12] Crastan, V. (2012): Elektrische Energieversorgung 2. Energie- und Elektrizitätswirtschaft, Kraftwerktechnik und alternative Stromversorgung. Heidelberg, Springer Verlag, 3. Auflage, S. 476 - 479
- [CUI16] Cui, Z., et al. (2016): Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications. Singapur, Wiley, S. 25
- [CYM16] Cymbet Corporation (2016): Enerchip Bare Die Rechargeable Solid State Bare Die Batteries. Produktdatenblatt Nr. DS-72-41 Rev06
- [DAV10] Davis, D.( 2009): Industrial minerals in The Nevada mineral industry. Reno, NV, Nevada Bureau of Mines and Geology, S. 121 - 122
- [DIE13] Diekmann, B.; Rosenthal, E.( 2013): Energie: Physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung. Wiesbaden, Springer Fachmedien, S. 163 - 165
- [DIE14] Diekmann, B.; Rosenthal, E. (2014): Energie, Physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung. Wiesbaden, Springer Verlag, 3. Auflage, S. 166 - 167
- [DOH10] Dohlus, R. (2010): Photonik. Physikalisch-technische Grundlagen der Lichtquellen, der Optik und des Lasers. München, S. 403, S. 408, S. 483
- [DOH15] Dohlus, R. (2015): Lasertechnik. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, S. 37

- [DOM15] Domke, M., et al. (2015): Time-resolved microscopy reveals the driving mechanism of particle formation during ultra-short pulse laser ablation of dentin-like ivory. *Journal of Biomedical Optics* 20, S. 6
- [DUD99] Dudney, N. J. (1999): Addition of a thin-film inorganic solid electrolyte (Lipon) as a protective film in lithium batteries with a liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, Volume 89, S. 176 - 179
- [ECK08] Eckhardt, B. (2008): Turbulence transition in pipe flow: some open questions. *Nonlinearity*, Volume 21, Issue 1, S. 1 - 11
- [EIC15] Eichler, H.; Eichler, J. (2015): *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Wiesbaden, 8. Auflage, S. 53 - 54, S. 134
- [ELE16] Electromotive Engineering & Consulting. <http://www.electromotive.eu/>. letzter Zugriff: Dezember 2016
- [ENG93] Engelhardt, J.; Knebel, W. (1993): Konfokale Laserscanning-Mikroskopie, in: *Physik in unserer Zeit*, Nr. 2, S. 70 - 78
- [EUR06] Richtlinie 2006/66/EG (2006) des europäischen Parlaments und des Rates über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Altakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG, EU-Richtlinie
- [EUS15] Eustis, S., Curtiss, E. T. (2015): *Solid State Thin Film Batteries: Market Shares, Strategies, and Forecasts, Worldwide, 2015 to 2021*. Marktstudie WinterGreen Research Inc., S. 4 (Zusammenfassung)
- [FET16] Front Edge Technology (2016): *Nano Energy Technical Data*. Online Produktinformationen unter: <http://www.frontedgetechnology.com/tech.htm>, Ab-ruf Dezember 2016

- [FIN15] Finegan, D. P., et al. (2015): In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway. Nature Communications, Artikel 6924, S. 1
- [FOE11] Föhl, C. (2011): Einsatz ultrakurz gepulster Laserstrahlung zum Präzisionsbohren von Metallen. Dissertation, München, Utz Verlag., S. 44, S. 52
- [FOR16] Fornaroli, C. (2016): Sublimationsschneiden von Silizium mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung. Dissertation Aachen. S. 19 - 22, S. 26 - 28
- [FOX05] Fox, W. R., et al. (2005). Introduction to Fluid Mechanics. 6th Edition. Wiley Publishers. S. 311
- [GAD06] Gad-el-Hak, M., Tsai, H. M., (2006): Transition and Turbulence Control. World Scientific Publishing Company, Singapur, S 110
- [GAI12] Gail, L, Gommel, U., Hortig, H.-P. (2012): Reinraumtechnik 3. Auflage. Heidelberg, Springer Verlag, S. 98, S. 666, S. 685
- [GOT15] Gotcu-Freis, P., et al. (2015): New experimental heat capacity and enthalpy of formation of lithium cobalt oxide. Journal of Chemical Thermodynamics, Volume 84, S. 118 - 127
- [GRA05] Graf, J., et al. (2005): Laser cleaning of particles from silicon wafers: capabilities and mechanisms. Solid State Phenomena 103-104, S. 185 - 188
- [GRE16] Gregorcic, P., et al. (2016): Formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on tool-steel by multiple picosecond laser pulses of different polarizations. Applied Surface Science, Volume 387, S. 698 - 706
- [HAR05] Le Harzic, R., et al. (2005): Pulse width and energy influence on laser micromachining of metals in a range of 100 fs to 5 ps. Applied Surface Science, Volume 249, S. 322 – 331

- [HAR98] Hart, F. X., Bates, J. B. (1998): Lattice model calculation of the strain energy density and other properties of crystalline  $\text{LiCoO}_2$ . Journal of Applied Physics, Volume 83, Nummer 12, S. 7565
- [HE16] He, X. (2016): Flexible, Printed and Thin Film Batteries 2016-2026: Technologies, Markets, Players. Studie ID-TechEx
- [HER11] Herbert, E. G., et al. (2011): Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation. Thin Solid Films, Volume 520, Nr. 1, S. 413 - 418
- [HEY99] Heyns, M., et al (1999): Advanced wet and dry cleaning coming together for next generation. Solid State Technology, Volume 42, S. 40
- [HOF95] Hoffarth, L., Schleich, D. M. (1995): Morphological investigations of the solid electrolyte  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  and use in a solid state lithium battery. International Journal of Ionics, Volume 1, Issue 5, S. 482 - 487
- [HUB13] Huber, B. (2013): Charakterisierung von Polyelektrolyten und Lithiumsalzen für elektrochemische Energiespeicher unter Verwendung neu entwickelter Messsysteme. Kummulative Dissertation, Marburg, S. 13
- [ILI15] Ilika Technologies Ltd. (2015): Commencement of solid-state battery pilot production. Online Pressemitteilung: <http://www.ilika.com/news/articles/commencement-of-solid-state-battery-pilot-production>, Abruf Dezember 2016
- [ILI16] Ilika Technologies Ltd. (2016): Stereax M250 Rechargeable Solid State Battery: 250  $\mu\text{Ah}$ , 3.5 V. Produktdatenblatt
- [INT14] "intern" Zeitschrift des Forschungszentrum Jülich (2014): Quartett: „Energie sticht!“, Online Angebot unter: <http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Downloads/IEK/IEK-9/DE/Batteriequartett.pdf>, Abruf Dezember 2016, S. 1

- [IPS11] Infinite Power Solutions (2011): THINERGY MEC201: Solid-State, Flexible, Rechargeable Thin-Film Micro-Energy Cell. vorläufiges Produktdatenblatt vom 20. September 2011
- [IPS12] Infinite Power Solutions (2012): THINERGY MEC202: Solid-State, Flexible, Rechargeable Thin-Film Micro-Energy Cell. vorläufiges Produktdatenblatt vom 11. Juli 2012
- [ISO12] DIN EN ISO 14644-9 (2012): Reinräume und zugehörige Reinraumbereiche – Teil 9: Klassifizierung der partikulären Oberflächenreinheit (ISO 14644-9:2012), S. 7 - 9
- [JON12] Jones, K. S., et al. (2012): The state of solid-state batteries. American Ceramic Society Bulletin, Vol. 91, Nr. 2, S. 26 - 31
- [KAL11] Kalnaus, S., et al. (2011): Design of composite polymer electrolytes for Li ion batteries based on mechanical stability criteria. Journal of Power Sources, Volume 201, S. 280 - 287
- [KAW02] Kawaji, H., et al. (2002): Low temperature heat capacity and thermodynamic functions of LiCoO<sub>2</sub>. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 68, Nr. 3, S. 833 - 839
- [KIM00] Kim, M.-K., et al. (2000): Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method and characterisation as positive electrodes fo Li/LiCoO<sub>2</sub> cells. Journal of Power Sources, Volume 99, S. 34 - 40
- [KIM12] Kim, I., Hwang, K., Lee, J. (2012): Removal of 10-nm contaminant particles from Si wafers using CO<sub>2</sub> bullet particles. Nanoscale Research Letters, Volume 7, Nr. 211, S. 2
- [KIM15] Kim, J. G., et al. (2015): A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. Journal of Power Sources 282, S. 299 - 322

- [KOH14] Kohler, R. (2014): Lasergestützte Strukturierung und Gefügemodifikation der Elektrodenmaterialien Lithiumcobaltoxid und Zinnoxid für Lithium-Ionen-Batterien. Aachen, Shaker Verlag, S. 5
- [KOH96] Kohaupt, B. (1996): Praxiswissen Chemie für Techniker und Ingenieure. Wiesbaden, Vieweg Verlag, S. 175 - 180
- [KOK96] Koksang, R. et al. (1996): Cathode materials for lithium rocking chair batteries, in: Solid State Ionics 84, Nr. 1-2, S. 1 - 21
- [KÖN07] König, W., Klocke, F. (2007): Fertigungsverfahren, Abtragen, Generieren und Lasermaterialbearbeitung. Springer, Heidelberg, S. 249 - 251
- [KOU01] Koulikov, S. G., Blott, D. D. (2001): Ultrafast microscopy of laser ablation of refractory materials: ultra low threshold stress-induced ablation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 145, Nr. 3, S. 183 - 194
- [LAN09] Landi, B. J., et al. (2009): Carbon nanotubes for lithium ion batteries. In: Energy & Environmental Science 2, Nr. 6, S. 638 - 654
- [LAU08] Laubach, S. (2008): Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Elektronenstruktur der Interkalationsverbindungen NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiCoO<sub>2</sub> und LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. Dissertation, TU Darmstadt, S. 5 - 10
- [LEE99] Lee, K., et al. (1999): Substrate Effect on the Microstructure and Electrochemical Properties in the Deposition of a Thin Film LiCoO<sub>2</sub> Electrode. Electrochemical and Solid-State Letters 2, S. 512 - 515
- [LIU05] Liu, C. (2005): A study of particle generation during laser ablation with applications. Dissertation, University of California, Berkeley, S. 38

- [LIU82]      Liu, M. J. (1982): Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, in: Optics Letters, S. 196 - 198
  
- [LU02]      Lu, Q., et al. (2002): Delayed phase explosion during high-power nanosecond laser ablation of silicon. Applied Physics Letters, Volume 80, Nr. 17, S. 3072 - 3074
  
- [MAN15]      Mani, P. D. (2015): Reactive Sputter Deposition of Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Films, A Li Battery Solid State Electrolyte. University of Central Florida, Electronic Theses and Dissertations, Paper 693, S. 97
  
- [MEI02]      Meijer, J., et al. (2002): Laser Machining by short and ultra-short pulses, state of the art and new opportunities in the age of the photons. CIRP Annals - Manufacturing Technology, Volume 51, Nr. 2, S. 531 - 550
  
- [MHT97]      Microelectronics Heat Transfer Laboratory: Fluid properties calculator, (Copyright 1997) <http://www.mhtl.uwaterloo.ca/old/onlinetools/airprop/airprop.html>, letzter Abruf März 2017
  
- [MIT02]      Mitra, T. (2002): Ablation biologischen Hartgewebes mit gepulsten IR-Lasern. Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, S. 11
  
- [NAT05]      Nathan, M. et al. (2005): Three-Dimensional Thin-Film Li-Ion Microbatteries for Autonomous MEMS. Journal of Micromechanical Systems, Volume 14, Nr. 5, S. 879 - 885
  
- [NAZ09]      Nazri, G.-A. (2009): Lithium Batteries – Science and Technology. New York, Springer Science & Business Media, S. 4 - 6
  
- [NEU12]      Neuenschwander, B., et al. (2012): Optimization of the volume ablation rate for metals at different laser pulse-durations from ps to fs. Proceedings SPIE 8243, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII

- [NOL16] Nolte, S., Schreppe, F., Dausinger, F. (2016): Ultrashort Pulse Laser Technology, Laser Sources and Applications. Heidelberg, Springer Verlag, Springer Series in Optical Science, Volume 195, S. 185
- [OER08] Oertel, D. (2008): Sachstandsbericht zum Monitoring »Nachhaltige Energieversorgung«. Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, Arbeitsbericht Nr. 123
- [OGA12] Ogawa, M., Yoshida, K., & Harada, K. (2012): All-Solid-State Lithium Batteries with Wide Operating Temperature Range. SEI Technical Review, Nr. 74, S. 89
- [ORS78] Orszag, S., Kells, L. (1980): Transition to turbulence in plane Poiseuille and plane Couette flow. Journal of Fluid Mechanics 96 Teil 1, S. 159 - 205
- [PAN09] Pan, H. J., Yang, Y., (2009): Effects of radio-frequency sputtering powers on the microstructures and electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> thin film electrodes. Journal of Power Sources 189, S. 633 - 637
- [PAT07] Patil, A., et al. (2007): Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. Materials Research Bulletin, Nr. 43, S. 1913 - 1942
- [POP05] Poprawe, R. (2005): Lasertechnik für die Fertigung. Springer Verlag, Heidelberg, S. 309 - 313
- [POP11] Poprawe, R. (2011): Tailored Light 2, Laser Application Technology. Springer, Heidelberg, S. 395 - 426
- [QU12] Qu, M., et al. (2012): Nanomechanical Quantification of Elastic, Plastic, and Fracture Properties of LiCoO<sub>2</sub>. Advanced Energy Materials, Volume 2, Nr. 8, S. 940 - 944
- [RAN87] Ranade, M. B. (1987): Adhesion and Removal of Fine Particles on Surfaces. Aerosol Science and Technology. Volume 7, Nr. 2, S. 169 - 170



- [RIE09] Riepenbein, D., et al. (2009): Electroless nickel current collector for 3D-microbatteries. Journal of Applied Electrochemistry, Volume 40, Issue 2, S. 435 - 444
- [ROM15] Mulisch, M. (Hrsg.) Welsch, U. (Hrsg.), (2015): Romeis Mikroskopische Technik. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 19. Auflage, S. 34
- [RUS99] Russo, R. E., et al. (1999): Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation. Applied Physics A 69 (Suppl.) S. 887 - 894
- [SAL09] Salot, R., et al. (2009): Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process. Applied Surface Science 256, S. 54 - 57
- [SCH03] Schwenzel, J. (2003): Entwicklung und Charakterisierung von Dünnschicht-Akkumulatoren auf Basis von Festkörpermaterien. Dissertation, Kiel, S. 5
- [SCH12] Schaefer, M. et al. (2012): Comparison of Laser Ablation of Transparent Conductive Materials on Flexible and Rigid Substrates, Proceedings LOPEC, S. 39 - 43
- [SCH13] Schaefer, M. A. (2013): Laserstrukturierung transparenter, elektrisch leitfähiger Schichten für die organische Elektronik. Dissertation, RWTH Aachen, S. 34, 37
- [SCH16] Schiwek, S. (2016): Adhäsions- und Reibungsverhalten von Nano- und Mikropartikeln auf Siliziumwafern. Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, S. 6
- [SEM07] Semaltianos, N. G., et al. (2007): Nanoparticle formation by the debris produced by femtosecond laser ablation of silicon in ambient air. Materials Letters 62, S. 2165 - 2170
- [SHA05] Shackelford, J. F. (2005): Werkstofftechnologie für Ingenieure. Grundlagen - Prozesse – Anwendungen. Pearson Studienbücher, S. 319

- [SHA13] Shaheen, M. E., Gagnon, J. E., Fryer, B. J. (2013): Laser ablation of iron: A comparison between femtosecond and picosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, Volume 114, Artikel 083110, S. 083110-1 - 083110-8
- [SIA15] Siafung, O. D. (2015): Modelling Thermodynamic Properties of Intercalation Compounds for Lithium Ion Batteries. *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt*, Band 319, S. 81
- [SIL10] Sill Optics (2010): Technische Informationen. <http://www.optolyth.eu/produkte/laser-optik/technische-informationen/index.html>, Abruf Januar 2017
- [SNO15] Snow, J. T., Sato, M., Tanaka, T. (2015): Droplet Spray Technique for Particle Removal. *Particle Adhesion and Removal. Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Volume 6, S. 107 – 134
- [SPU89] Spurk, J. H. (1986): *Strömungslehre Einführung in die Theorie der Strömungen*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, S. 219
- [SRI10] Srinivasan, R., et al. (2010): Embeddable Batteries: Taking Shape. *Johns Hopkins APL Technical Digest*, Volume 28, Nr. 4, S. 264 - 372
- [STA16] Stanel, M., Wanski, T., Mogck, S. (2016): Present status of Roll-to-Roll fabrication for OLED lighting. *Konferenzbeitrag AIMCAL Web Coating & Handling Conference Europe 2016*, S. 8
- [STE10] Sterner, M., et al. (2010): Energiewirtschaftliche Bewertung von Pumpspeicherwerken und anderen Speichern im zukünftigen Stromversorgungssystem. *Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES), Kassel, Endbericht*, S. 121

- [STI12] Štigler, J. (2012): Introduction of the Analytical turbulent velocity profile between two parallel plates. Conference of Engineering Mechanics, Svatka, Czech Republic. S. 1343 - 1352
- [STM14] STMicroelectronics (2014): EFL700A39, EnFilm - rechargeable solid state lithium thin film battery. Produktdatenblatt vom Juni 2014
- [TAK02] Takahata, K., Terasaki, I. (2002): Thermal conductivity of A(x)BO(2)-type layered oxides Na<sub>0.77</sub>MnO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub>. Japanese Journal of Applied Physics 41, S. 763 - 764
- [TAR05] Tarif, F., Adrien, D., Roccort, O. (2005): Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics. Journal of Telecommunications and information technology°1/2005, S 17
- [TRU98] Trueb, L. F., Rüetschi, P. (2013): Batterien und Akkumulatoren Mobile Energiequellen für heute und morgen. Heidelberg, Springer Verlag, S. 52 - 53
- [US91] McDermott, W. T. (1991): Surface cleaning using a cryogenic aerosol. Patent, US 5062898 A
- [VAR15] Varta Mikrobatteries (2015): CoinPower Rechargeable Li-Ion Button Cells, Produktbroschüre, Online Angebot unter: <http://www.varta-microbattery.com>, Abruf Dezember 2016
- [WAN96] Wang, B., et al. (1996): Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes. Journal of the Electrochemical Society, Volume 143, Nr. 10, S. 3203 - 3213
- [WIB09] Wibel, W. (2009): Untersuchungen zu laminarer, transistioneller und turbulenter Strömung in rechteckigen Mikrokanälen. Wissenschaftliche Berichte Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 7462, S. 6

- [WIE15] Wietschel, M. et al. ( 2015): Energietechnologien der Zukunft: Erzeugung, Speicherung, Effizienz und Netze. Wiesbaden, Springer Verlag, S. 150 - 165
- [WYO16] Wyon Swiss Batteries (2016): Safety Data Sheet Rechargeable Lithium Ion Batteries. S. 6
- [XU13] Xu, F., et al. (2013): Lateral heat diffusion investigation of a layered structure: Application to the complete thermal characterization of a lithium phosphorous oxynitride film. Journal of Applied Physics, Nr. 113, S. 244304-1 – 244304-5
- [YOO08] Yoon, G. K., Wadley, H. N. G. (2008): Lithium phosphorous oxynitride films synthesized by a plasma-assisted directed vapor deposition approach. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, Volume 26, Nr. 1, S. 180
- [YOO11] Yoon, Y. S., et al. (2011): Influence of Two-Step Heat Treatment on Sputtered Lithium Cobalt Oxide Thin Films. Journal of The Electrochemical Society, Volume 158, Nr. 12, S. 1313 - 1319
- [ZOE12] Zoetweij, M. L., van der Donck, J. C. J., Versluijs, R. (2009): Particle removal in linear shear flow: model prediction and experimental validation. Journal of Adhesion Science and Technology, Volume 23, S. 899 - 911



## II. Abbildungsverzeichnis

Bild 1: Schematische Darstellung einer gestapelten Dünnschichtbatterie mit flexibler Kontur .....	3
Bild 2: Dünnschichtbatterien auf einem Träger zur Beschichtung, Quelle: [ILI15] .....	4
Bild 3: Schema der laserbasierten Rolle zu Rolle Prozessierung von Dünnschichtbatterien .....	6
Bild 4: Schematisch vergleichende Darstellung des Einzelns mittels Klinge und mittels Ultrakurzpulsabtrag .....	9
Bild 5: Schematisches Energieniveaudiagramm einer Lithium-Zelle mit offener Zellspannung, nach [NAZ09] .....	15
Bild 6: Spezifische Energie und Energiedichte der gängigsten Batterietypen, nach [LAN09], [PAT07] .....	17
Bild 7: Schematischer Aufbau der Lithium-Interkalations-Batterie, nach [LAU08] .....	21
Bild 8: Typischer Aufbau einer zweidimensionalen Dünnschichtfestkörperbatterie, nach [BAT00] .....	23
Bild 9: Strukturen von Interkalationsverbindungen für Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien, Quelle: [BAZ06] .....	25
Bild 10: Dünnschichtbatterien der Hersteller Infinite Power Solutions links, [eigene Fotografie] und STMicroelectronics rechts, [STM14] .....	29
Bild 11: Überblick über die Abtragsmechanismen dünner Schichten, Quelle [SCH12] .....	37
Bild 12: Materialdampf Wolken beim Abtrag von Aluminium mit unterschiedlicher Pulsdauer bei 800 nm Wellenlänge und 500 $\mu$ J Pulsenergie, Quelle [BRE03] .....	41
Bild 13: Vergleich der Erzeugung einer Relativbewegung zwischen Strahl und Werkstück, Laserscanner links und Festoptik rechts .....	43

Bild 14: Inertgassystem mit integriertem Achssystem und Laserstrahl-Einkopplung .....	45
Bild 15: Absorptionsspektren der Schichtmaterialien LiCoO <sub>2</sub> , LiPON, Lithium .....	52
Bild 16: Schematische Anordnung des Versuchsfeldes auf einer Probe .	54
Bild 17: Abtrag von Aluminium bei einer Pulsenergie von 8,9 µJ, Wellenlänge 532 nm, Pulsdauer 10 ps .....	55
Bild 18: Abtrag von LiCoO <sub>2</sub> bei einer Pulsenergie von 4,7 µJ, Wellenlänge 532 nm, Pulsdauer 10 ps .....	56
Bild 19: Abtrag von LiPON bei einer Pulsenergie von 4,7 µJ, Wellenlänge 532 nm, Pulsdauer 10 ps .....	58
Bild 20: Abtrag von Lithium bei einer Pulsenergie von 9,2 µJ, Wellenlänge 532 nm, Pulsdauer 10 ps .....	59
Bild 21: Schematische Anordnung des Versuchs (links) und Darstellung der Blickrichtung der Kamera (rechts) .....	61
Bild 22: Auswurfhöhen der Partikel bei der Ablation von Aluminium mit steigender Pulsenergie bei der Pulsdauer 10 ps.....	62
Bild 23: Entstehung der Partikelwolke beim Abtrag von Aluminium mit Pulsen der Pulsenergie 1,2 µJ und der Pulsdauer 10 ps .....	63
Bild 24: Austrittskegel, ausgebildete Partikelwolke sowie Auflösung der Partikelwolke beim Abtrag von Aluminium mit Pulsen der Pulsenergie 1,2 µJ und der Pulsdauer 10 ps .....	64
Bild 25: Ausbildung der Partikelwolke mit gekennzeichneten Trajektorien beim Abtrag von Aluminium mit Pulsen der Pulsenergie 1,2 µJ und der Pulsdauer 10 ps .....	64
Bild 26: Zurückgelegte Wegstrecken ausgewählter Partikel beim Abtrag von Aluminium mit Pulsen der Pulsenergie 1,2 µJ und der Pulsdauer 10 ps .....	65
Bild 27: Entstehung der Partikelwolke beim Abtrag von Lithiumcobaltoxid mit Pulsen der Pulsenergie 6,3 µJ und der Pulsdauer 10 ps .....	67
Bild 28: Austrittskegel, ausgebildete Partikelwolke sowie Auflösung der Partikelwolke beim Abtrag von LiCoO <sub>2</sub> mit Pulsen der Pulsenergie 6,3 µJ und der Pulsdauer 10 ps .....	68

Bild 29: Zurückgelegte Wegstrecken ausgewählter Partikel beim Abtrag von Lithiumcobaltoxid mit Pulsen der Pulsenergie 6,3 $\mu\text{J}$ und der Pulsdauer 10 ps .....	69
Bild 30: Pulsreihenabtrag und entstehende Partikelwolken beim Abtrag von $\text{LiCoO}_2$ mit Pulsen der Pulsenergie 6,3 $\mu\text{J}$ und der Pulsdauer 10 ps .....	70
Bild 31: Entstehung der Partikelwolke beim Abtrag von LiPON mit Pulsen der Pulsenergie 6,3 $\mu\text{J}$ und der Pulsdauer 10 ps .....	71
Bild 32: Austrittskegel, ausgebildete Partikelwolke und statisches Verhalten der Partikelwolke beim Abtrag von LiPON mit Pulsen der Pulsenergie 6,3 $\mu\text{J}$ und der Pulsdauer 10 ps .....	72
Bild 33: Auswurf der Partikel beim Abtrag von Lithium mit Pulsen der Pulsenergie 0,9 $\mu\text{J}$ und der Pulsdauer 10 ps .....	73
Bild 34: Pulsreihenabtrag und Partikelauswurf beim Abtrag von Lithium mit Pulsen der Pulsenergie 0,9 $\mu\text{J}$ und der Pulsdauer 10 ps .....	73
Bild 35: Modell der unterschiedlichen Ausbreitung der Druckwelle im Material für Vollmaterial und Schichten bei der Ablation, obere Abbildung nach [DOM15] .....	75
Bild 36: Dünnschichtbatterie nach der Öffnung der Verkapselung (links), unmittelbar nach der Entnahme (mittig) sowie nach 10 min an Umgebungsluft (rechts).....	80
Bild 37: Mit 27 ns-Pulsen bestrahlte Probenoberfläche, Intensitäten: obere Linie $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , untere Linie $2,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , Überlapp 84 %, Wellenlänge 1060 nm .....	82
Bild 38: Mit 27 ns-Pulsen der Spitzenintensität $1,9 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bestrahlte Probenoberfläche bei steigender Wiederholung, obere Linie 2 Wiederholungen, mittlere Linie 4 Wiederholungen, untere Linie 6 Wiederholungen, Überlapp 84 %, Wellenlänge 1060 nm.....	83
Bild 39: Mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ bestrahlte Probenoberfläche bei steigender Wiederholung: links 1 Wiederholung, mittig 6 Wiederholungen, rechts 12 Wiederholungen, Überlapp 83 %, 1028 nm.....	85
Bild 40: REM-Aufnahme des Abtrags der Dünnschichtbatterie nach 15 Überfahrten mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm.....	86



Bild 41: Mikroskopische und REM-Aufnahme des Abtrags der Dünnschichtbatterie nach 20 Überfahrten mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ sowie Elementarzusammensetzung eines vergleichbaren Abtrags, Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm .....	87
Bild 42: Mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ bestrahlte Probenoberfläche bei steigender Wiederholung: links 1 Wiederholung, mittig 6 Wiederholungen, rechts 12 Wiederholungen, Überlapp 83 %, 1028 nm.....	89
Bild 43: REM-Aufnahme des Abtrags der Dünnschichtbatterie nach 15 Überfahrten mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm.....	90
Bild 44: Mikroskopische Aufnahme des Abtrags der Dünnschichtbatterie nach 20 Überfahrten mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ sowie Elementarzusammensetzung eines vergleichbaren Abtrags, Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm.....	91
Bild 45: links: Probenoberfläche nach einer Überfahrt mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , rechts: Probenoberfläche nach einer Überfahrt mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm.....	94
Bild 46: links: Probenoberfläche nach 10 Überfahrten mit 200 fs-Pulsen der Spitzenintensität $7,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , rechts: Probenoberfläche nach 10 Überfahrten mit 10 ps-Pulsen der Spitzenintensität $1,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , Überlapp 83 %, Wellenlänge 1028 nm.....	96
Bild 47: Strömungsgeschwindigkeiten von Luft und Reynoldszahlen für einen Düsenquerschnitt der Größe 2 mm x 70 mm, Bereich der Reynoldszahlen nach, [ORS78] und [CRA09].....	102
Bild 48: Laminare und turbulente Strömung im Spalt, nach [FOX05] ..	103
Bild 49: Strömungsgeschwindigkeit im Abstand von 100 $\mu\text{m}$ von der Wand für eine laminare Spaltströmung .....	104
Bild 50: Bilanzraum der Simulation des Strömungsfeldes .....	106
Bild 51: Simulation des Strömungsfeldes innerhalb der Saugdüse .....	107
Bild 52: 3D Modell des Absaugelements.....	109
Bild 53: Schema des Versuchsaufbaus zur Quantifizierung der beim Abtrag entstehenden Aluminiumpartikel .....	111

Bild 54: Schematische Darstellung des Analysebereichs im Versuchsaufbau zur Quantifizierung der beim Abtrag entstehenden Aluminiumpartikel .....	112
Bild 55: Beginn der Messstrecke neben dem Abtragsbereich mit Aluminiumpartikeln im Rasterelektronenmikroskop .....	113
Bild 56: Rasterelektronenmikroskopie einzelner Aluminiumpartikel (links) und Elementaranalyse (rechts).....	113
Bild 57: Linescan mittels Rasterelektronenmikroskop an einem einzelnen Aluminiumpartikel .....	114
Bild 58: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium ohne eine äußere Strömung im Messbereich .....	116
Bild 59: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 1 m/s im Messbereich.....	117
Bild 60: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 3,5 m/s im Messbereich.....	118
Bild 61: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 11 m/s im Messbereich.....	120
Bild 62: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 14 m/s im Messbereich.....	121
Bild 63: Partikelhäufigkeiten bei der Ablation von Aluminium bei einer Spaltströmung von 16 m/s im Messbereich.....	122
Bild 64: Einordnung der Oberflächenreinheit der Substratoberfläche für die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit in die SCP-Klassifizierung nach ISO 14644-9 [ISO12].....	123



### III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Korrelationsmatrix der Trennverfahren für dünne und flache Erzeugnisse im Hinblick auf die Konfektionierung von Dünnschichtbatterien .....	8
Tabelle 2: Übersicht über kommerziell erhältliche Dünnschichtbatterien .....	29
Tabelle 3: Einteilung der Laserstrahlquellen, nach [FOR16] .....	31
Tabelle 4: Übersicht der eingesetzten Laserstrahlquellen .....	44
Tabelle 5: Übersicht der Schichten innerhalb der Dünnschichtbatterie ..	79
Tabelle 6: Thermische Eindringtiefen $\delta th$ in $LiCoO_2$ .....	92
Tabelle 7: Thermische Stoffeigenschaften von LiPON und $LiCoO_2$ .....	92
Tabelle 8: Mechanische Eigenschaften von LiPON und $LiCoO_2$ .....	93
Tabelle 9: Übersicht verschiedener Reinigungsmethoden .....	98
Tabelle 10: Reinigungseffizienz in Bezug zur Ablation ohne äußere Strömung .....	126