

# Session V Materialforschung zu TCO-Schichten für Solarzellen und OLED-Anzeigen

# Plasmaanalyse an Sputteranlagen zur ZnO-Deposition

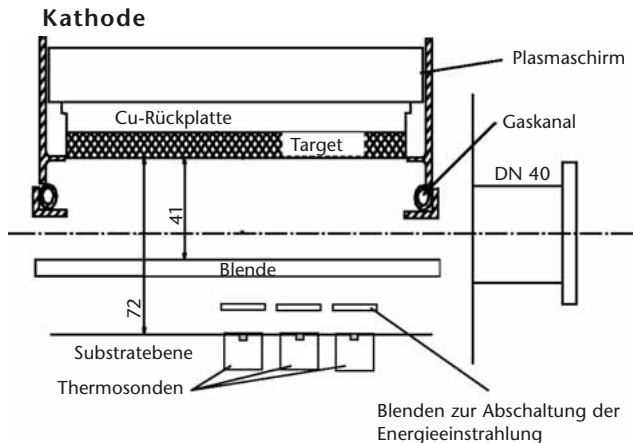
R. Wiese  
wiese@inp-greifswald.de

H. Kersten  
M. Hannemann  
M. Hähnel  
R. Menner  
Universität Greifswald

Bei der Deposition von ZnO-Schichten sowie bei der Deposition von Schichten überhaupt spielen die Prozessparameter eine entscheidende Rolle. Sie bestimmen im Wesentlichen die physikalischen Schichteigenschaften. Deshalb war das Ziel der Arbeiten, das Plasma in den Sputteranlagen bei der Deposition von Zinkoxidschichten zu analysieren.

Die untersuchte Anlage war eine Durchlauf-Sputteranlage vom Typ Z600D mit einem DC-Magnetron, das mit einem keramischen Target  $\text{ZnO:Al}_2\text{O}_3$  (2 Gew. %) bestückt war. Die Leistungsdichte betrug  $1 - 10 \text{ W/cm}^2$ . Als Prozessgas wurde Argon mit einem  $\text{O}_2$ -Anteil von  $0 - 1 \text{ Vol} \%$  verwendet bei einem Arbeitsdruck von  $0.25 - 1.4 \text{ Pa}$ . In Substratebene war eine Thermosonde sowie  $20 \text{ mm}$  darüber eine Langmuirsonde angeordnet.

Abbildung 1  
Konstruktiver Aufbau  
der Anlage mit Sonden



Um die fotometrische Analyse vornehmen zu können, befand sich in der Targetebene ein Spiegelsystem, das mittels einer CCD-Kamera durch ein Quarzfenster die Beobachtung der Randschicht am Target erlaubte.

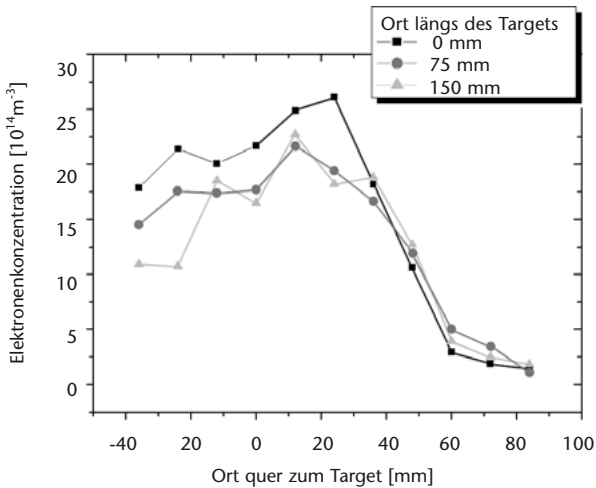


Abbildung 2a  
 Profil der Elektronenkonzentration

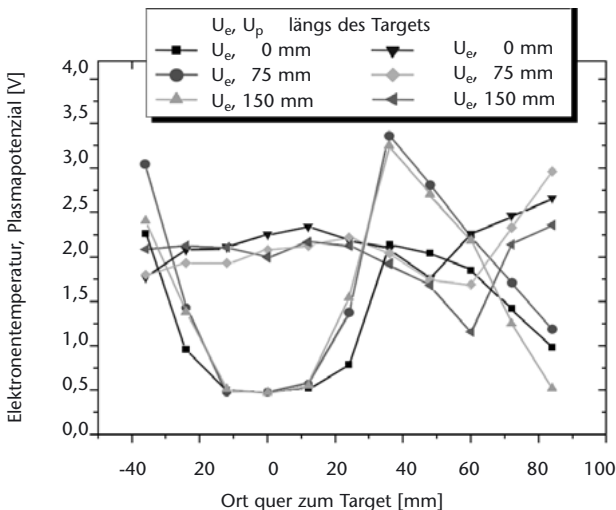
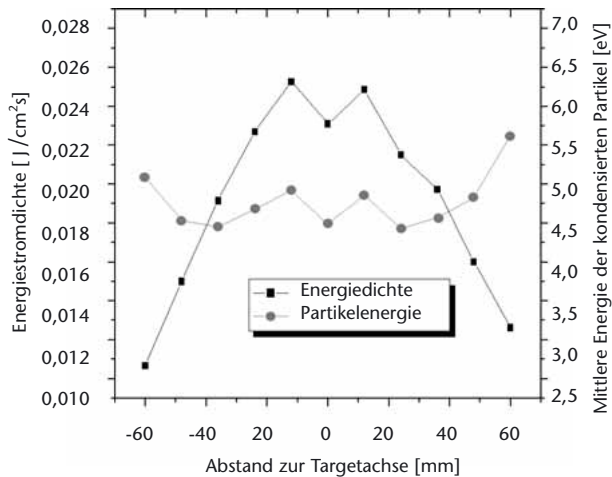


Abbildung 2b  
 Profil der der Elektrentemperatur und des Plasmapotenzials

Durch Verschieben der Sonden quer zur Targetachse wurde mit Hilfe der Langmuirsonde das Profil einiger Plasma- parameter (Abb. 2) und mit der Thermosonde das Profil des Energieeinstromes in Substratebene gemessen (Abb. 3, Kurve mit Quadraten).

Abbildung 3  
 Profil der Energiedichte  
 und der Partikelenergie



Die Elektronenkonzentration weist in der Nähe der Ätzgräben ein Maximum auf, während das Maximum der Elektrentemperatur mehr zum Rand hin verschoben ist. Der Energieeinstrom unterhalb des Targets in Substratebene ist streng symmetrisch und weist zu den Targeträndern hin einen Abfall von ca. 30 % auf. Normiert man den gemessenen Energieeinstrom mit dem Schichtdickenprofil einer bei festgehaltenem Substrat hergestellten Schicht, so erhält man annähernd die auf dem Substrat pro deponiertes Teilchen eingebrachte Energie (Abb. 3, Kurve mit Kugeln).

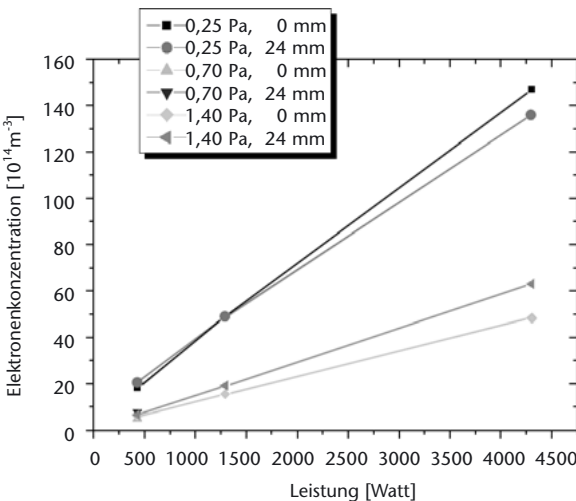
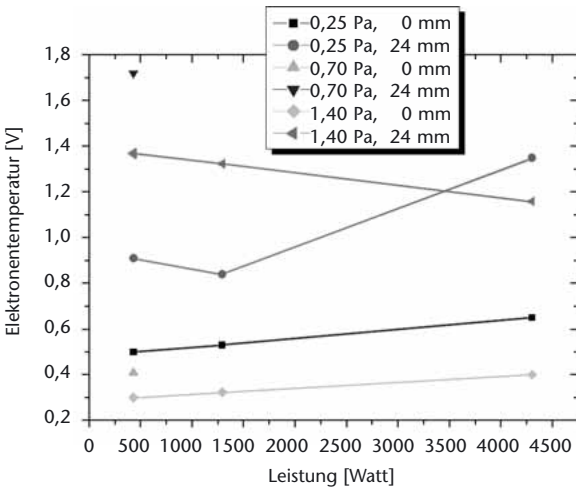
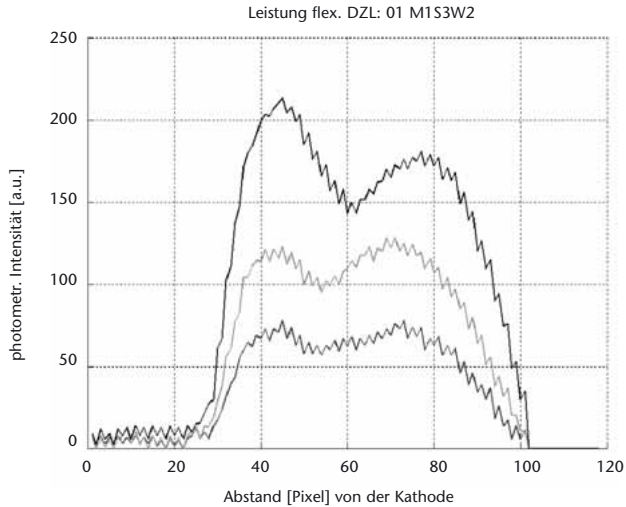


Abbildung 4  
Temperatur und  
Konzentration der  
Elektronen in Target-  
mitte für zwei Posi-  
tionen quer zur  
Targetachse bei  
Variation von Druck  
und Leistung

Bei Variation von Leistung und Druck ergaben sich die in *Abb. 4* dargestellten Kurven. Der Energieeinstrom sowie die Elektronenkonzentration wachsen mit der Leistung linear, während die Elektronentemperatur nahezu unabhängig von

Abbildung 5a  
 Intensitätsverlauf  
 (untere-niedrige,  
 obere-hohe Leistung)



der Leistung ist. Mit der CCD-Kamera wurde mit einem vorgeschaltetem durchstimmbaren Flüssig-Kristallfilter Aufnahmen von der Randschicht in verschiedenen Wellenlängen gemacht und diese hinsichtlich ihrer Intensität ausgewertet.

Auffällig beim Intensitätsverlauf ist die Ausbildung eines zweiten Maximums, während die Abnahme der Randschichtdicke mit der Leistung wie erwartet verläuft.

Die vorgestellten Analysen werden an weiteren Anlagen fortgesetzt.

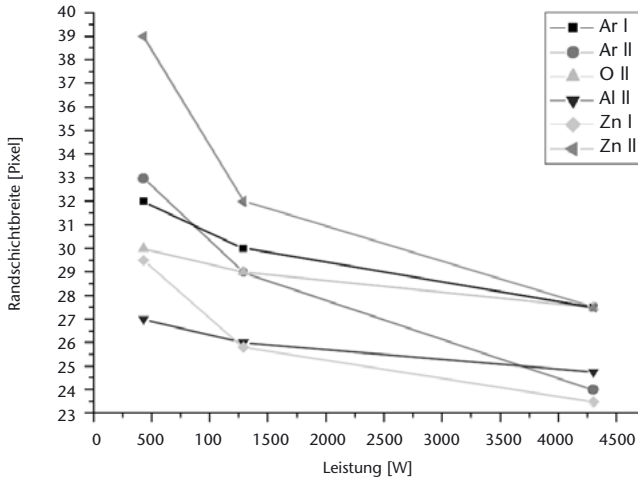


Abbildung 5b  
Randschichtdicke  
bei Variation der  
Leistung

# Alternative Fensterstruktur für Chalkopyrit-Dünnschicht-solarzellen

A. Grimm  
alexander.grimm@hmi.de

R. Klenk  
I. Laueremann  
M. Bär  
M.Ch. Lux-Steiner  
HMI

T. P. Niesen  
S. Visbeck  
Shell Solar GmbH

Der klassische Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle besteht neben dem auf einem Substrat aufgebrachtem Rückkontakt aus einem p-leitenden Absorber und einer n-leitenden Fensterschicht. Für hocheffiziente Bauteile ist zwischen Absorber und Fenster eine weitere zusätzliche Schicht, der so genannte Puffer, notwendig. Üblicherweise ist das eine CdS-Schicht, welche in einem chemischen Bad abgeschieden wird. Nachteile dieser Schicht sind die geringe Transparenz im kurzwelligen Bereich, die Verwendung des Schwermetalls Cadmium und die nasschemische Depositionstechnik, welche die ansonsten trockene „in-line“ Solarzellenpräparation unterbricht. Als eine vielversprechende Alternative zu CdS gilt (Zn,Mg)O [1,2].

Unsere vorangegangenen Arbeiten [3,4] haben gezeigt, dass durch die Modifikation der Doppelschicht-Fensterstruktur (ZnO/n+-ZnO) auf die Pufferschicht prinzipiell verzichtet werden kann. Ersetzt man das undotierte ZnO durch eine (Zn,Mg)O-Schicht, resultiert dies in Solarzellen, die auch ohne Pufferschicht hinsichtlich ihres Wirkungsgrades mit den Standardsolarzellen konkurrieren können. Die verwendeten (Zn,Mg)O-Schichten wurden durch Magnetronspütern im RF-Modus abgeschieden und die Sputterparameter hinsichtlich der Präparation von Solarzellen optimiert. Eingesetzt wurden ZnO/MgO-Mischtargets mit verschiedenen Anteilen von MgO (15 at %, 20 at % und 30 at %, Herstellerangaben).

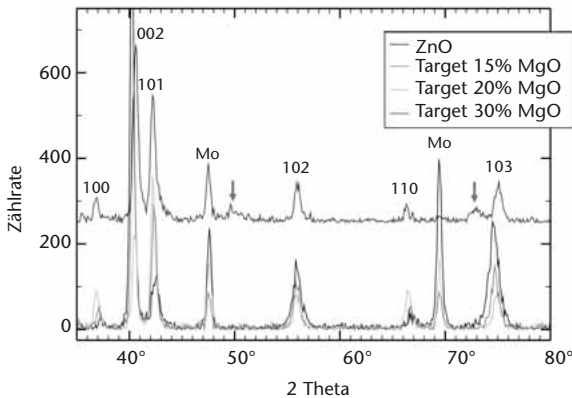


Abbildung 1

Im streifendem Einfall gemessenes  $\text{Co } K_{\alpha}$ -Röntgendiffraktogramm (Einfallswinkel  $1^{\circ}$ ) von ZnO sowie  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}$  mit  $x = 0, 15; 0,20; 0,30$

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen an Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit der alternativen  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}/n\text{-ZnO}$ -Fensterstruktur geht hervor, dass neben der Zusammensetzung und dem Zustand (Kontamination) der Absorberoberfläche auch die Sputterparameter, bei der die  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ -Schichten abgeschieden werden, von wesentlicher Bedeutung für die Eigenschaften resultierender Bauteile sind. Weniger kritisch scheint der Anteil von MgO in einem ZnO/MgO-Mischtarget zu sein. Vergleichende Untersuchungen zeigen für die MgO-Anteile von 15 at%, 20 at% und 30 at% ähnliche Ergebnisse im Schichtaufbau und in den Solarzellenparametern. Berücksichtigt werden muss jedoch, dass der Anteil von MgO in der abgeschiedenen Schicht in der Regel über dem Anteil im Target liegt. Die Folge ist, dass bei steigendem MgO-Anteil die  $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$ -Schicht nicht mehr einphasig ist (Abb. 1). Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Abscheidung bzw. der Stabilität des Depositionsprozesses wurde festgestellt, dass sich die Targetoberfläche mit der Zeit zunehmend verändert. Im Detail muss dieses Verhalten und die Auswirkung auf die Funktionalität der Solarzelle noch genauer untersucht werden.

Erste Ergebnisse bzgl. des Einflusses einer gezielten Zugabe von  $O_2$  bzw.  $H_2$  zum Ar-Sputtergas auf die deponierten (Zn,Mg)O-Schichten und die resultierenden Solarzellen zeigen für  $O_2$  eine deutliche Verschlechterung des Wirkungsgrades, während für  $H_2$  eine signifikante Verbesserung eintrat.

Durch die kontinuierliche Optimierung des RF-Sputterprozesses und das gezielte Einpassen der (Zn,Mg)O-Schicht in die neue Fensterstruktur konnten bereits  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ -Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 13.1 % realisiert werden (Referenz mit CdS-Puffer: 14.3 %). Weiterhin ist es uns auch gelungen, Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von  $CuInS_2$  mit Wirkungsgraden von 6.3 % zu präparieren (Referenz: 9.3 %). Die Zellflächen betragen  $0,5 \text{ cm}^2$ .

## Literatur

- [1] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa, *Thin Solid Films* 372 (2000) 173.
- [2] T. Minemoto, H. Takakura, Y. Hamakawa, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Negami, *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, UK, 1-5 May 2000*, H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, P. Helm (Eds.), James & James Glasgow (2000) 686.
- [3] R. Klenk, T. Glatzel, A. Grimm, C.-H. Fischer, M. Kirsch, I. Lauer mann, J. Reichardt, H. Steigert, Th. P. Niesen, S. Visbeck, in: *Photovoltaik - Neue Horizonte*, G. Stadermann (Herausgeber), ForschungsVerbund Sonnenenergie (2004) 94.

- [4] Th. Glatzel, H. Steigert, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, Technical Digest 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-14) Bangkok, Thailand, 26.01.2004 - 30.01.2004, p. 707-708, Solar Energy Materials and Solar Cells, in press.

## Wasserstoffbindung in ZnO

N. H. Nickel  
HMI  
nickel@hmi.de

Auf Grund seiner piezoelektrischen, optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Fortschritte beim Kristallwachstum hat das Interesse an Zinkoxyd sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Bauelementeentwicklung erheblich zugenommen. Ein großer Nachteil ist jedoch die Tatsache, dass man bis dato kein p-Typ ZnO herstellen kann.

ZnO zeigt in der Regel n-Typ-Leitfähigkeit. Eine theoretische Untersuchung, basierend auf Dichtefunktionaltheorie (LDA), hat gezeigt, dass die beobachtete hohe n-Typ-Leitfähigkeit keinesfalls mit den charakteristischen Eigenschaften natürlicher Defekte, wie z. B. Zwischengitteratome und Vakanzen, erklärt werden kann [1]. Basierend auf „first-principles“ LDA-Rechnungen wurde vorgeschlagen, dass die üblicherweise beobachtete n-Typ-Leitfähigkeit durch den Einbau von Wasserstoff verursacht wird [2]. Für Wasserstoff ist dieses Verhalten ungewöhnlich, da diese Atome in den meisten Halbleitern als Kompensationszentren eingebaut werden. Die theoretische Vorhersage von Van de Walle [3] wurde mittels Elektronenspinresonanz- und ENDOR- (Elektron-Nuclear-Double-Resonance) Messungen experimentell bestätigt [3].

Der vorhandene Wasserstoff wird nicht absichtlich in die Kristalle eingebaut. Mögliche Quellen für Wasserstoff sind das Restgas in UHV-Apparaturen, wasserstoffhaltige Gase die für CVD-Methoden benutzt werden, oder auch Wasserstoffgas, welches als Transportgas z. B. bei der Herstellung mittels „Chemical Vapor Transport“ (CVT) benutzt wird. Um die Bildung von Defekten und Wasserstoffkomplexen gezielt zu untersuchen, kann zusätzlich Wasserstoff durch

eine Plasmanachbehandlung in Kristalle eingebaut werden. Infrarotspektroskopie an ZnO-Kristallen, die mit einem Wasserstoffplasma hydrogenisiert wurden, haben gezeigt, dass sich zwei Wasserstoffkomplexe bilden. Der eine H-Komplex besteht aus einem Wasserstoffatom auf einem „bond-center“ Platz entlang der c-Achse, wohingegen der zweite H-Komplex als eine Zinkvakanz mit zwei Wasserstoffatomen identifiziert wurde [4]. Andererseits wurden in un-behandelten ZnO-Kristallen C-H<sub>x</sub> (X = 1,2,3) und N-H-Vibrationsmoden mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen [5]. Diese Ergebnisse machen deutlich, mit welcher Vielfalt Wasserstoff in ZnO eingebaut wird.

Wasserstoffeffusionsmessungen zeigen, dass in gesputterten ZnO-Schichten eine Wasserstoffkonzentration von bis zu  $3.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  vorliegen kann. Aus den Wasserstoffeffusionsdaten wurde die Wasserstoffbindungsenergie in Abhängigkeit von der Lage des chemischen Potentials berechnet. In Proben mit einer niedrigen H-Konzentration beobachtet man sechs signifikante Maxima in der H-Zustandsdichte. Mit wachsender H-Konzentration verbreitern sich diese Maxima und zunehmend mehr Wasserstoffatome werden mit höherer Bindungsenergie im Kristallgitter gebunden [6]. Eine Zuordnung der Maxima in der H-Zustandsdichte zu spezifischen Wasserstoffkomplexen kann zur Zeit noch nicht vorgenommen werden. Dazu sind weitere Experimente und theoretische Betrachtungen notwendig.

## Literatur

- [1] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 61, 15019 (2000).
- [2] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* 85,1012 (2000).
- [3] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* 88, 045504-1 (2002).
- [4] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, and R. Helbig, *Phys. Rev. B* 66, 165205-1 (2002).
- [5] N. H. Nickel and K. Fleischer, *Phys. Rev. Lett.* 90, 197402 (2003).
- [6] N. H. Nickel and K. Brendel, *Phys. Rev. B* 68, 193303 (2003).

# TCO-Schichten für OLED-Displays und Beleuchtungen

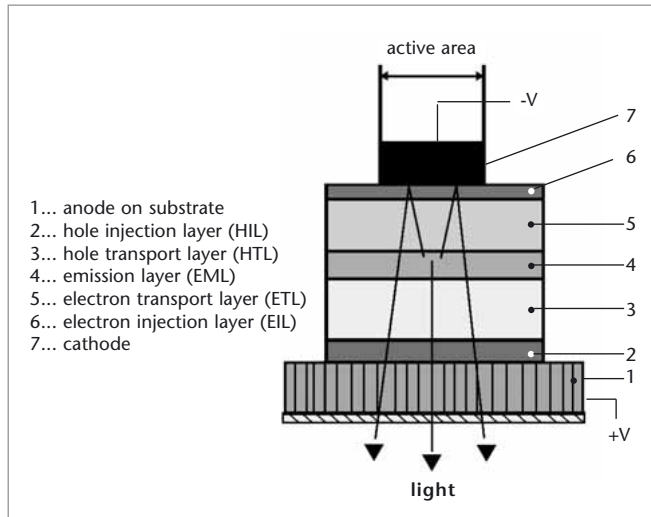
Organische Lichtemittierende Dioden (OLED) zeichneten sich in den letzten Jahren durch gigantische Entwicklungssprünge aus. Erste Produkte, vornehmlich im Displaybereich, sind bereits am Markt eingeführt. Am Fraunhofer IPMS wird eine industriennahe Technologie entwickelt, um OLED-Systeme der nächsten und darauffolgender Generationen zu fertigen. Gegenstand der Entwicklungen sind die notwendigen Fertigungs-, Systemintegrations- und Aufbauttechnologien. Neben dem Aufbau des organischen Schichtstapels kommt dabei den Kontaktschichten, von denen naturgemäß mindestens eine transparent sein muss, besondere Bedeutung zu.

Eine OLED besteht im einfachsten Aufbau aus einer organischen Schicht, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Als Anode werden häufig ITO-beschichtete Glassubstrate verwendet, die hinreichend leitfähig und im sichtbaren Spektralbereich transparent sind, so dass durch diese Elektrode das erzeugte Licht austreten kann. Wird an die Elektroden eine ausreichend hohe Spannung angelegt, werden Löcher aus der Anode in das höchste besetzte molekulare Orbital (HOMO - highest occupied molecular orbital) und Elektronen aus der Kathode in das niedrigste unbesetzte molekulare Orbital (LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) der organischen Schicht injiziert. Innerhalb der Emissionszone relaxiert das Elektron-Lochpaar (Exziton) in den Grundzustand und emittiert Licht.

Ch. May  
christian.may@  
ipms.fraunhofer.de

F. Löffler  
J. Amelung  
Fraunhofer IPMS

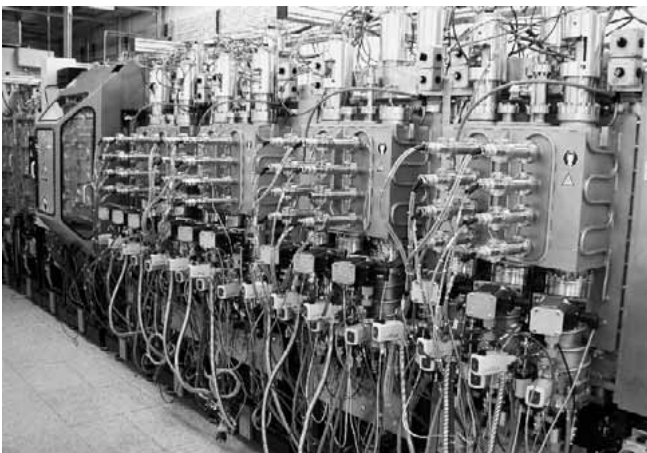
Abbildung 1  
Schematischer Aufbau  
einer organischen  
Leuchtdiode



Typischerweise bestehen organische Leuchtdioden aus drei bis fünf organischen Schichten, um die Ladungsträgerinjektion über die Elektroden sowie den Ladungsträgertransport innerhalb des organischen Schichtsystems zu optimieren (Abb. 1). Es existieren dabei zwei deutlich verschiedene Materialsysteme: im Vakuum aufzudampfende „kleine Moleküle“ (small molecules, SM-OLED) und Polymere, die aus der flüssigen Phase aufgebracht werden (Polymer-OLED, PLED). Das Fraunhofer IPMS konzentriert sich auf die Entwicklung von Technologien auf Basis der kleinen Moleküle. Diese Arbeiten ordnen sich in ein Netzwerk für organische Materialien und Systeme in Dresden ein, welches gemeinsam mit dem Institut für Angewandte Photo-physik (IAPP) der TU Dresden und der gemeinsamen Ausgründung Novaled GmbH gebildet wird.

Kernpunkt der Arbeiten stellt die am IPMS installierte weltweit erste vertikale Durchlaufbeschichtungsanlage VES400/13 (Applied Films, Abb. 2) für organische Leuchtdioden dar.

Auf Basis dieser Anlage werden neue Technologien für die Fertigung von organischen Leuchtdioden entwickelt [1,2]. Das lineare Durchführen von Substraten durch die Anlage sowie die Verwendung von Linienquellen verbessern die Taktzeit Materialausnutzung erheblich gegenüber konventionellen Clusteranlagen.



*Abbildung 2*  
*Vertikale in-line-Anlage*  
*VES400/13 am IPMS*  
*(Applied Films)*

Diese in-line-Anlage verfügt über 13 Module und kann Substrate bis zu  $300 \times 400 \text{ mm}^2$  beschichten. Die Beladung der Substrate erfolgt über vorgelagerte Handschuhboxen mit  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Innerhalb der Anlage sind eine lineare Ionenquelle (LIS38, Advanced Energy), 2 Magnetronsputterkathoden, 2 lineare Metallverdampfer und 12 lineare Organikverdampfer verfügbar. Zusätzlich wurde in einer Handschuhbox ein Schattenmaskenjustagesystem (MRB Automation) installiert.

Inzwischen wurde der Prozess zur Darstellung der 3 Grundfarben in Bottomemission auf Basis hocheffizienter Emittierer und dotierten Transportsystemen installiert.

Die zur Zeit erzielten Resultate (*Tab. 1*) werden im Wesentlichen dadurch begrenzt, dass aus anlagentechnischen Gründen gegenwärtig keine n-Dotierung des Elektronenleiters und nur Magnesium als Deckelektrodenmaterial zur Verfügung stehen. Weitere Optimierungen des Schichtsystems sind in Arbeit.

*Tabelle 1*  
*Status der am IPMS*  
*prozessierten OLED*  
*(Stand: April 2004)*

CIE (x/y)	Stromeffizienz (cd/A) @ 100 cd/m <sup>2</sup>	Betriebsspannung (V) @ 100 cd/m <sup>2</sup>
0.68, 0.32 (Rot)	4,1	6,5
0.33, 0.61 (Grün)	22,8	4,5
0.15, 0.16 (Blau)	2,7	5,9

An die zu beschichtenden Substrate gibt es hinsichtlich der transparenten Elektrode dabei folgende Anforderungen:

- Hohe Transparenz
- Geringer spezifischer Widerstand
- Oberflächenrauigkeit besser 1 nm RMS  
(sonst schädliche Feldstärkeüberhöhungen)
- Angepasste Austrittsarbeit an die Löchertransportschicht
- Gute Strukturierbarkeit
- Geringe Partikelkontamination

Indiumzinnoxid (ITO) ist dabei gegenwärtig das Material der Wahl. In der VES400/13 werden ITO-Schichten mit niedrigem Flächenwiderstand und geringer Oberflächenrauigkeit (< 1 nm RMS, Spitzen < 10 nm) durch RF überlagertes DC-Sputtern [3] auf Glassubstrate bei Substrattemperaturen von ca. 200 °C abgeschieden. Die Schichten haben bei einer Dicke von 150 nm einen Flächenwiderstand

von  $8,4\ \Omega$  und weisen eine Transmission von 92 % (550 nm, ohne Substrat) auf. Nach der weiteren Prozessierung wie Strukturierung der ITO-Schicht und Aufbringen von Passivierungen und Abrisskanten aus Photolack werden die Substrate unmittelbar vor der Beschichtung mit den organischen Materialien in-situ einer Plasmavorbehandlung in einem  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma mit der linearen Ionenquelle unterzogen. Dabei wird neben dem Entfernen von potenziellen Lackrückständen eine positive Beeinflussung der ITO-Oberfläche festgestellt. Zwar erhöht sich der gemessene Flächenwiderstand leicht, aber gleichzeitig wird ein Poliereffekt und eine Erhöhung der Austrittsarbeit um ca. 0,5 eV beobachtet. Damit verbunden sind dann eine niedrigere Betriebsspannung, eine Erhöhung der Quanteneffizienz und somit eine Erhöhung der Lebensdauer.

Zusätzliche Anforderungen an die Anode ergeben sich aus der Größe der aktiven Fläche. In einem Testlayout mit einer aktiven Diodenfläche von  $90 \times 10\ \text{mm}^2$  wurden für eine grüne pii-Diode auf einer  $10\ \Omega_{\square}$  ITO-Anode beispielsweise ein Abfall der Leuchtdichte von ca. 40 % festgestellt. Dieser Spannungsabfall kann kompensiert werden, wenn unter die ITO-Schicht eine Metallschicht in gitterähnlicher Anordnung platziert wird. Mittels FEM-Simulation kann dabei ein



*Abbildung 3*  
*OLED-Symbol*  
*50 x 100 mm<sup>2</sup>, rot mit*  
*pii-Struktur, hergestellt*  
*in der VES400/13*  
*am IPMS.*

Optimum aus Schichtdicke, Breite und Abstand der Gitterstäbe gefunden werden, die vom Auge nicht wahrgenommen werden und eine homogene Leuchtdichte ermöglicht. Damit ist es möglich, großflächige OLED zu realisieren, die zur Signalisierung oder zu Beleuchtungszwecken (Hintergrundbeleuchtung für LCD-Display oder Raumbelichtung) zukünftig Verwendung finden werden.

Während die bisherigen Ausführungen sich auf bottom emittierende Bauelemente beschränkten, wo der organische Schichtstapel auf die transparente Elektrode aufgebracht wird, soll im Folgenden auf top emittierende Bauelemente eingegangen werden. Hier muss die transparent leitfähige Elektrode auf dem organischen Schichtstapel abgeschieden werden. Top Emission ist dort erforderlich, wo kein transparentes Substrat zur Verfügung steht. Die wichtigste Anwendung dabei ist die Integration von OLED auf Aktivmatrix-Displaysubstraten. Durch den Flächenbedarf der Dünnschichttransistoren würde der OLED in Bottom-Emission nur ein geringer Flächenanteil zur Verfügung stehen, der durch entsprechend hohe Leuchtdichten kompensiert werden muss. Das wiederum führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer. Also ist es das Ziel, die gesamte Pixelfläche für eine top emittierende OLED zur Verfügung zu stellen.

Dabei müssen jedoch bei der Abscheidung der transparenten Deckelektrode folgende Schädigungsmechanismen Beachtung finden:

- Substraterwärmung (Glastemperatur der verwendeten organischen Materialien teilweise bei nur 120 °C)
- Partikelbombardement, Ionen- und Elektroneneintrag
- UV-Strahlungsbelastung
- Sensitivität gegen Reaktivgase

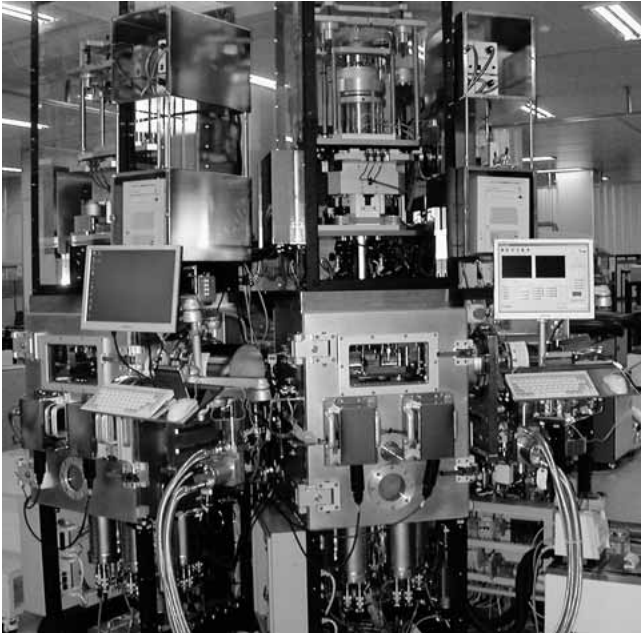


Abbildung 4  
OLED-Clusterbeschichtungsanlage Sunicell Plus 200 (Sunic System) am IPMS

Wird die ITO-Schicht entsprechend des oben beschriebenen RF/DC-Prozesses auf kalten Substraten abgeschieden, wird in eigenen Versuchen ein Minimum des spezifischen Widerstands von  $450 \mu\Omega\text{cm}$  gefunden. Durch die Verwendung von IMI- (Isolator-Metall-Isolator) Wechschichten können auch bei kalten Substraten Werte für Transmission und Widerstand erreicht werden, die denen heiß abgeschiedener Schichten ebenbürtig sind. Wegen seiner hohen Leitfähigkeit und der geringen Absorption im sichtbaren Bereich wird dabei Silber verwendet. Bedingt durch das starke Inselwachstum von Silberschichten gibt es eine starke Abhängigkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften von der Silberschichtdicke. Für ein Schichtsystem ITO-Ag-ITO (30-10-30 nm) wird dabei eine Transmission von  $> 90 \%$  (530 nm, ohne Substrat) und ein Flächenwiderstand von

$10 \Omega_{\square}$  erreicht. Diese Werte sind identisch für Silberschichten, die gesputtert wurden, zu Silberschichten, die über thermische Verdampfung abgeschieden wurden. Jedoch erfolgt bei Verwendung von Kathodenseparatoren eine Trennung nur für Silberschichten, die gedampft wurden.

Einen weiteren Ansatz, die Schädigung beim Sputtern zu reduzieren, stellt das „facing target“ Sputtern (auch mirror shape target sputtering, z. B. [4]) dar, wo ein Plasma zwischen zwei gegenüberliegenden Targets brennt und sich das Substrat außerhalb dieser Zone befindet. Durch die Verwendung eines starken magnetischen Felds werden akzeptable Beschichtungsraten erzielt. Gegenwärtig wird am Fraunhofer IPMS eine OLED-Clusterbeschichtungsanlage (Sunic System) installiert, die mit diesem System ausgestattet ist. In ersten Versuchen wird dabei in stationärer Beschichtung eines rotierenden Substrates ( $200 \times 200 \text{ mm}^2$ ) ein spezifischer Widerstand von  $600 \mu\Omega\text{cm}$  bei einer Beschichtungsrate von  $0,5 \text{ \AA/s}$  erreicht. Eigene Versuche zur Applizierung dieser Schicht auf OLED stehen noch aus.

Die vorgestellten Ergebnisse entstanden innerhalb des Projekts OLEDFAB. Das Vorhaben wurde im Rahmen der Technologieförderung mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRA) 2000 - 2006 und mit Mitteln des Freistaates Sachsen gefördert.

## Literatur

- [1] M. Schreil et al.: 10th Triennial ITG-Conference on Displays and Vacuum Electronics, 3./4. Mai 2004, Garmisch-Partenkirchen, (ITG-Fachbericht Band 183, p. 93).

- [2] M. Schreil et al.: Society for Information Display 2004 International Symposium, 23.-28. Mai 2004, Seattle, Washington, USA (Digest of Technical Papers, vol. XXXV, p. 1376).
- [3] A. Klöppel et al.: Society for Information Display 2000 International Symposium, 16.-18. Mai 2000, Long Beach, California, USA (Digest of Technical Papers, vol. XXXI, p. 1048).
- [4] H. K. Kim et al. : Appl. Phys. Letters 85 (2004) 4295.

# Sputtern von aluminium dotierten Zinkoxid -Schichten mit dem Rotatable-Magnetron

## Einleitung

M. Dimer  
dimer.martin@  
vonardenne.biz

A. Köhler  
J. Strümpfel  
VON ARDENNE  
Anlagentechnik GmbH

Transparentes und leitfähiges ZnO:Al (ZAO) wird als Elektrodenschicht in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphen Silizium oder Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIS) eingesetzt. In der Produktion hat sich das Sputtern von ZnO:Al von planaren Magnetrons, ausgestattet mit keramischen Targets, durchgesetzt. Dieser Prozess zeichnet sich durch eine einfache Prozessführung und eine sehr gute Langzeitstabilität aus. Die Targetkosten sind jedoch relativ hoch und bestimmen, in Verbindung mit den erforderlichen relativ dicken ZnO:Al-Schichten (ca. 1 µm), wesentlich die Materialkosten der Solarzellen.

Die Herstellkosten können durch die Verwendung von metallischen Targets, durch eine längere Standzeit der Magnetrons und der Targets (Materialvorrat) und eine höhere Targetausnutzung gesenkt werden. Das reaktive Sputtern von metallischen Targets verlangt eine schnelle Regelungstechnik und ein optimiertes Gaseinlasssystem für Sauerstoff, um den erforderlichen Arbeitspunkt im instabilen Übergangsbereich, zwischen dem metallischen und oxidischen Mode, festzuhalten. Zur schnellen Messung des Sauerstoffpartialdrucks wird das Plasma Emission Monitoring (PEM®) oder die Lambda-Sonde eingesetzt.

Die höhere Targetausnutzung und die höhere Standzeit der Prozesse kann durch die Rotatable-Magnetron-Technik (C-MAG) realisiert werden. Die einfache Prozessführung ist

auch mit keramischen ZnO:Al-Rohrtargets möglich, die bis vor kurzem noch nicht auf dem Markt erhältlich waren. In dieser Arbeit werden erste Ergebnisse zum Sputtern von leitfähigen und transparenten ZnO:Al-Schichten von keramischen Rohrtargets vorgestellt und mit Schichten, die reaktiv vom metallischen Rohr gesputtert wurden, verglichen.

## Reaktives Sputtern von ZnO:Al vom metallischen Rohrtarget

Mit einem Doppel-Rotatable-Magnetron wurden unter Mittelfrequenzanregung ZnO:Al-Schichten vom metallischen ZnAl-Target (2at % Al) auf Glas abgeschieden [1]. Zur Prozessregelung wurde das PEM<sup>®</sup> eingesetzt. Die Substrattemperatur betrug ca. 190 °C. Ziel war es, Schichten mit einer hohen Transmission und einem geringen spezifischen Widerstand herzustellen und herauszuarbeiten, ob die beiden verschiedenen Anregungsarten des Plasmas, Mittelfrequenz oder DC-DC, zu unterschiedlichen Schichteigenschaften führen würden. Die Schichtdicke lag zwischen 600 und 870 nm.

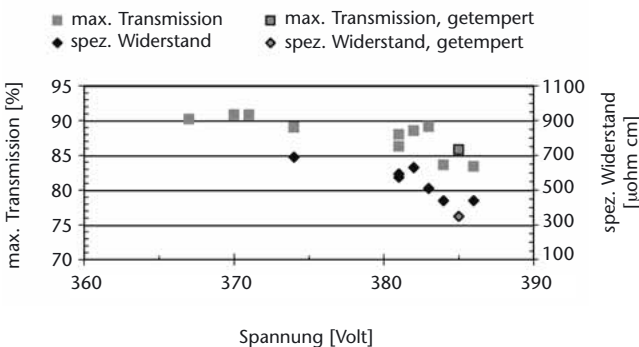
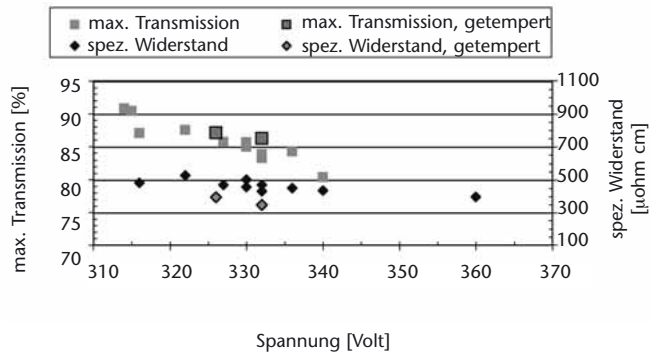


Abbildung 1  
MF-gesputterte  
Schichten mit dem  
Doppel-Rotatable-  
Magnetron

Abb. 1 zeigt, dass unter MF-Anregung Schichten mit spezifischen Widerständen unter  $500 \mu\text{Ohmcm}$  bei einer maximalen Transmission von mehr als 85 % herstellbar sind. Man erkennt, dass sich solche Schichteigenschaften nur in einem relativ schmalen Prozessfenster von kleiner 10 V (Brennspannung) einstellen. Außerdem führt eine nachträgliche Wärmebehandlung (20 min, max.  $270^\circ\text{C}$ ) in einem Ofen zu einer weiteren Reduzierung des spezifischen Widerstandes auf  $350 \mu\text{Ohmcm}$ . Unter DC-DC-Anregung (Abb. 2) sind ZnO:Al-Schichten mit ähnlichen Schichteigenschaften abscheidbar.

Abbildung 2  
DC-DC-gesputterte  
Schichten mit dem  
Doppel-Rotatable-  
Magnetron



Ein breiteres Prozessfenster im Vergleich zur MF-Anregung ist nicht erkennbar. Das Prozessfenster liegt auch hier in einem Brennspannungsbereich zwischen 7 und 10V. Das sich die Schichten auch in ihrer Struktur sehr ähneln, zeigen die REM-Aufnahmen in Abb. 3 und die beiden XRD-Aufnahmen in Abb. 4.

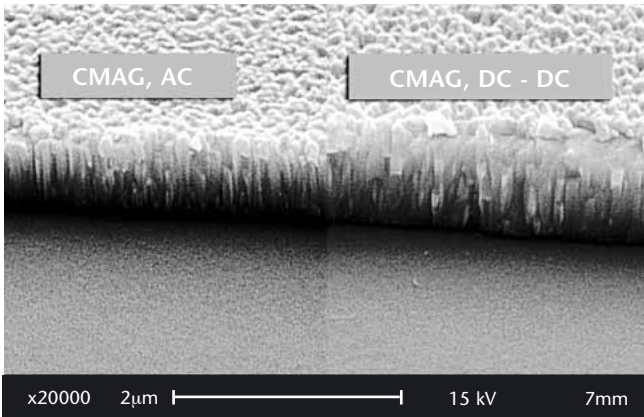


Abbildung 3  
REM-Aufnahmen von  
Bruchkanten, MF- und  
DC-DC-gesputtertes  
ZnO:Al

Unter beiden Anregungsarten bilden sich ZnO:Al-Schichten mit einer vergleichbaren stengelartigen Struktur und der bekannten (002)-Textur des hexagonalen Wurzits. Die Anregungsart der Glimmentladung, Mittelfrequenz oder DC-DC, hat damit keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaften und die Struktur der Schichten.

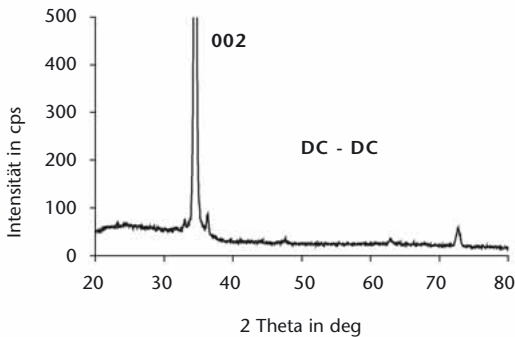
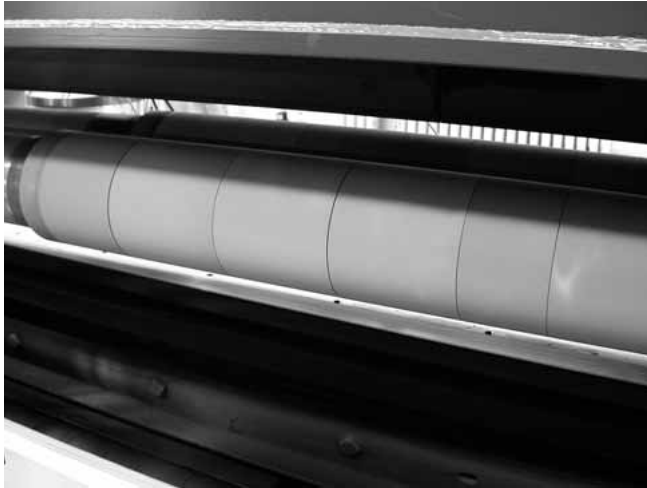


Abbildung 4  
XRD-Aufnahmen, links  
MF-gesputtertes, rechts  
DC-DC-gesputtertes  
ZnO:Al

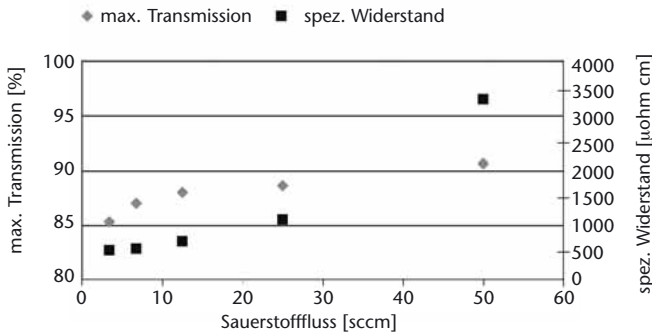
Abbildung 5  
Rotatable-Magnetron  
mit keramischen  
ZnO:Al-Rohrtarget



Sputtern von ZnO:Al vom keramischen Rohrtarget *Abb. 5* zeigt ein keramisches Rohrtarget nach dem Sputtern. Es besteht aus mehreren keramischen Rohrhülsen, die auf dem Trägerrohr befestigt sind. Auf dem Rohrtargetende ist ein bräunlicher Belag erkennbar, der durch Redeposition entstanden ist. Bemerkenswert ist, dass die übrige Fläche des Targets, im Gegensatz zu planaren Targets, keinen Belag aufweist und damit keine abplatzenden Schichten entstehen können, die zu einer Partikelbelastung des Substrates führen würden.

Entscheidend für die Qualität des Rohrtargets ist neben der Materialqualität des ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die thermische Ankopplung der keramischen Rohrhülsen auf dem Trägerrohr. Es wurde daher langsam die Targetleistung erhöht und, ohne die Leistungsgrenzen auszuschöpfen, bei einer dynamischen Rate von 75 nm m/min die Schichteigenschaften maximale Transmission und spezifischer Widerstand optimiert. Gesputtert wurde von einer Rohrkathode unter DC-Anregung

bei einer Substrattemperatur von ca. 190 °C. Die Dicke der abgeschiedenen Schichten betrug ca. 750 nm. Die maximale Transmission und der spezifische Widerstand in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss ist in *Abb. 6* dargestellt.



*Abbildung 6*

*Sputtern vom keramischen Rohrtarget, maximale Transmission und spezifischer Widerstand*

Sowohl die maximale Transmission als auch der spezifische Widerstand steigen erwartungsgemäß mit zunehmenden Sauerstofffluss. Die Abbildung zeigt, dass Schichten mit einem spezifischen Widerstand von 560  $\mu\text{Ohmcm}$  und einer maximalen Transmission von 87% abgeschieden werden können. Damit schließen die Eigenschaften der vom keramischen Target gesputterten Schichten an die Eigenschaften der reaktiv vom metallischen Target gesputterten Schichten an. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob die spezifischen Widerstände von 400...500  $\mu\text{Ohmcm}$ , die beim reaktiven Sputtern oder Sputtern vom planaren keramischen Target erzielt werden, auch bei hohen Leistungen erreichbar sein werden.

## Danksagung

E. Mirring und B. Kober sei gedankt für die Durchführung der Experimente und Herrn Dr. O. Zywitzki (FhG-FEP, Dresden) für die Durchführung der REM-Messungen. Weiterhin möchten wir uns beim BMBF für die finanzielle Unterstützung bedanken (NMT/03X2503A/B).

## Literatur

- [1] F. Milde, M. Dimer, J. Fiukowski, J. Strümpfel; 47st Annual Technical Conference, Proceedings, SVC, 2004.