

Session VI Großflächige Beschichtung von TCO-Schichten für Dünnschicht- solarzellenmodule

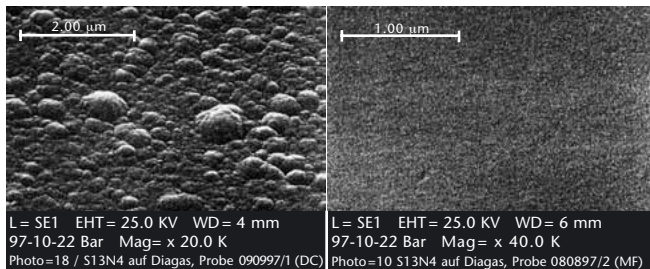
Abscheidung von TCO-Schichten mittels DC-Pulssputtern mit HF-Überlagerung

M. Ruske
 mruske@
 eu.appliedfilms.com

M. Bender
 A. Klöppel
 M. Stowell
 Applied Films

Bei der Abscheidung dielektrischer Schichten mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) kommt es im Fall einer reinen DC-Entladung zu Instabilitäten (Arcing), da sich bestimmte Targetbereiche aufladen. Dies war die ursprüngliche Motivation für die Entwicklung des Pulssputterns bzw. des Mittel-frequenz(MF)-Sputterns. Hierbei werden Oberflächenladungen durch Anlegen eines positiven Pulses auf die Kathode periodisch neutralisiert. Oftmals konnte gezeigt werden, dass die Pulsanregung des Plasmas die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten beeinflusst. Typisch sind höhere Dichten und glattere Oberflächen, anhand eines repräsentativen Beispiels einer Si_3N_4 -Schicht in *Abb. 1* gezeigt.

Abbildung 1
 REM-Aufnahme der Oberfläche einer Si_3N_4 -Schicht, abgeschieden mittels DC-Sputtern (links) sowie MF-Sputtern , 40 kHz (rechts)



Ursache für die z. T. stark unterschiedlichen Schichteigenschaften ist vermutlich ein stärkerer Teilchenbeschuss des Substrats während des Schichtwachstums im Fall des Puls- und MF-Sputterns. Im Fall der reaktiven Abscheidung von $\text{ZnO}:\text{Al}$ konnten höhere Ionenströme und -energien für die AC (alternating current) -Entladung nachgewiesen werden [1].

Zur Erklärung höherer Ionenenergien im Fall von Puls- oder AC-Anregungen muss das Plasmapotenzial betrachtet werden. Das Plasmapotenzial ist aufgrund der hohen Elektronenmobilität das positivste Potenzial im System. Durch periodisches Anlegen eines positiven Pulses an die Kathode wird auch das gesamte Plasmapotenzial auf einen darüber liegenden Wert angehoben. Dadurch können hohe Potentialdifferenzen zwischen dem Plasma und einem Substrat entstehen, so dass es zu einem hochenergetischen Ionenbombardement desselben kommen kann.

Nicht immer ist der Einfluss eines Teilchenbeschusses auf das Substrat erwünscht. In [2] wurden für höhere Pulsfrequenzen höhere Teilchenenergien bis 500 eV abgeschätzt; parallel konnte nach einer anfänglichen Abnahme der Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Schicht eine Zunahme derselben ab einer bestimmten Anregungsfrequenz nachgewiesen werden. Zu hohe Ionenenergien verhindern das Aufwachsen glatter Schichten.

Außer (positiv geladener) Ionenströme ist das Substrat auch vom Target reflektierter Neutralteilchen sowie negativ geladener Sauerstoff-Ionen hoher Energie ausgesetzt, deren

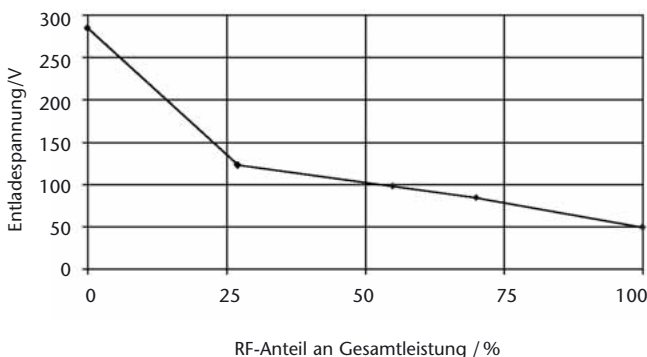


Abbildung 2

Entladespannung als Funktion des prozentualen Anteils der eingespeisten HF-Leistung an der Gesamtleistung (1 kW); Druck: 0.2 Pa; Target: ITO

Energie von der Entladespannung bzw. der Potenzialdifferenz im Kathodenfall bestimmt wird. Maßnahmen, die zu einer Reduzierung der Entladespannung führen, reduzieren die Energie dieser Teilchenspezies. Die Spannung kann durch Erhöhung des Drucks, durch stärkere Magnete in der Magnetronkathode, oder durch ein Überlagern der DC-Spannung mit Hochfrequenz (HF, 13.56 MHz) reduziert werden. In *Abb. 2* ist der Einfluss des prozentualen Anteils der HF-Leistung auf die Entladespannung gezeigt. Im gezeigten Beispiel gelang es, bei einer Substrattemperatur von 200 °C den spezifischen Widerstand der auf Glas abgeschiedenen ITO-Schichten von 350 $\mu\Omega\text{cm}$ (reine DC-Entladung) auf ca. 150 $\mu\Omega\text{cm}$ (50 % HF-Anteil) abzusenken.

Parallel zur Reduzierung des Kathodenpotenzials und der damit zusammenhängenden Energie reflektierter Neutralteilchen sowie negativer Sauerstoff-Ionen konnten für HF-überlagerte DC-Entladungen positiv geladene Ionen im moderaten Energiebereich (bis ca. 50 eV) nachgewiesen werden [3]. Dort wird auch der positive Einfluss der HF-Überlagerung auf die Kristallinität der abgeschiedenen ITO-Schichten gezeigt.

Die Vorteile der HF-Überlagerung einer DC-Entladung sind:

- Niedrige Entladespannung - keine hochenergetischen Neutralteilchen und Sauerstoff-Ionen
- Wirtschaftliche Beschichtungsraten durch DC-Anteil
- Ionenbombardement des Substrats; moderater Energiebereich
- Verbesserte elektrische Schichteigenschaften insbesondere bei niedrigen Temperaturen

Hiervon ausgehend kann man eine weitere Verbesserung der spezifischen Widerstände von ITO-Schichten erreichen, indem man die Vorteile einer HF-überlagerten DC-Entladung und des Pulssputterns kombiniert. Anstatt eine reine DC-Entladung mit HF zu überlagern, tut man dies mit einer gepulsten DC-Entladung. Im Oszillogramm von *Abb. 3* erkennt man oben die Signalform von gepulster DC (hier ca. 40 kHz) mit HF-Überlagerung (13.56 MHz); darunter ist der reine Puls-DC-Anteil an der Kathode gezeigt, der über einen Tiefpass ausgekoppelt wurde.

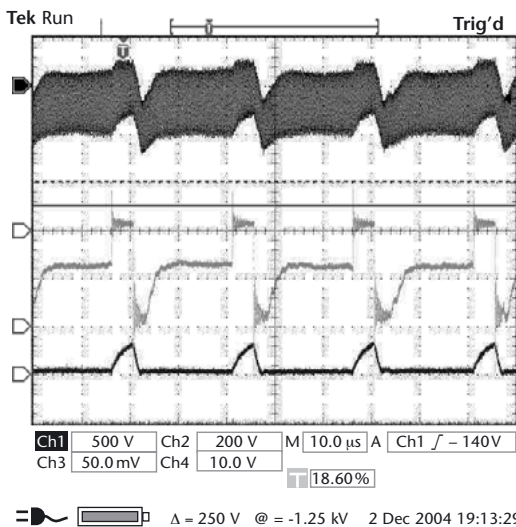
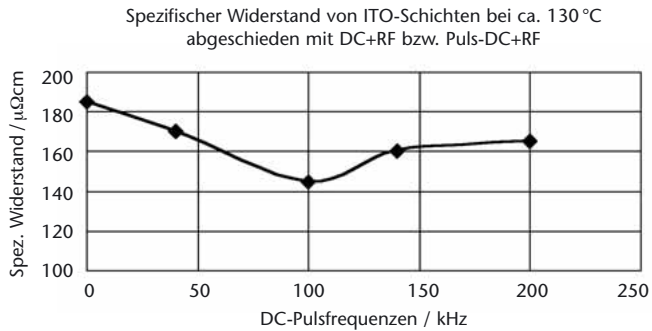


Abbildung 3
 Oszillogramm einer Puls-DC-Entladung mit HF-Überlagerung (Signal 1 - oben), sowie des ausgekoppelten Puls-DC-Anteils (Signal 2 - Mitte)

Ähnlich wie bei einer reinen Puls-DC-Entladung können über die Pulsfrequenz und -form Ionenenergien beeinflusst werden. Der Einfluss der Pulsfrequenz bei einer HF-überlagerten Puls-DC-Entladung auf den spezifischen Widerstand von ITO-Schichten ist in *Abb. 4* gezeigt. Bei Frequenzen bis

ca. 100 kHz erkennt man eine Verbesserung des Widerstands, wahrscheinlich durch erhöhten Ionenbeschuss des Substrats verursacht. Doch ähnlich wie in [2] gezeigt, scheint es auch hier ein Optimum für das Schichtwachstum zu geben, oberhalb dessen die Ionenenergien zu hoch werden und wieder eine Erhöhung des Schichtwiderstands eintritt.

Abbildung 4
Spezifischer Widerstand von ITO-Schichten in Abhängigkeit der Pulsfrequenz bei einer HF-überlagerten Puls-DC-Entladung bei 130 °C Substrattemperatur



Zusätzlich zu den Vorteilen einer HF-überlagerten DC-Entladung bietet das HF-Überlagern einer Puls-DC-Entladung die zusätzliche Möglichkeit, Ionenenergien über die Pulsparameter zu steuern. Hierdurch erreicht man niedrigste ITO-Schichtwiderstände auch bei niedrigen Substrattemperaturen. Dies ist besonders bei der Beschichtung von temperaturempfindlichen Materialien entscheidend.

Literatur

- [1] S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, G. Bräuer:
Surface and Coating Technology 98 (1998) 1304-1314.
- [2] Bäcker et al.: Vacuum Technology & Coating,
Nov. 2003.
- [3] M. Bender, A. Klöppel, U. Hoffmann:
Tagungsband FVS TCO-Workshop II, 2002.

Roll-to-roll-Abscheideverfahren von TCO-Schichten für Solarzellen und andere Anwendungen

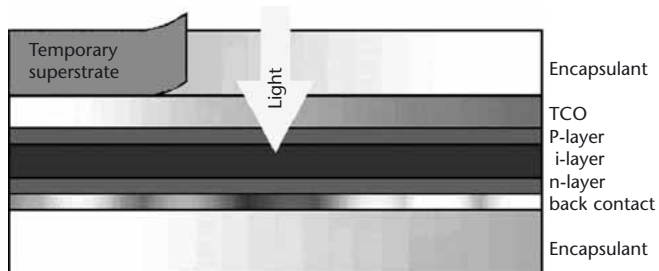
R. Schlatmann
 rutger.schlatmann@akzonobelchemicals.com

B. Stannowski
 Akzo Nobel Chemicals Research & Technology Center

Im Helianthos-Projekt wird ein Produktionsverfahren entwickelt, um die kWh-Kosten von Solaranlagen zu senken. In diesem Prozess werden flexible Dünnschicht-Silizium-Solarmodule in einem kontinuierlichen Roll-to-Roll-Verfahren gefertigt, wodurch die Modul-Produktionskosten reduziert werden. Des Weiteren sind diese Rollen geeignet, um z. B. in fertige Bauelemente (etwa Dachelemente) integriert zu werden, um die Installationskosten senken zu können. Beides zusammen ermöglicht niedrige kWh-Kosten, wobei der Wirkungsgrad der Module nicht so hoch sein muss wie der von heutigen kristallinen Si-Modulen.

Für die Fertigung von Helianthos-Modulen wird eine Aluminium-Trägerfolie verwendet, auf der die Dünnschicht Si-Solarzelle in der gleichen p-i-n-Prozessfolge abgeschieden wird wie im Standardverfahren auf Glas. Nach dem Laminieren auf Kunststoffolie wird das Aluminiumsubstrat nasschemisch entfernt.

Abbildung 1
 Der Helianthos-Prozess, schematisch



Im Rahmen des Helianthos-Projekts wird bei Akzo Nobel in Arnheim (Niederlande) eine Pilot-Fertigungslinie für Silizium-Dünnschicht-Solarmodule aufgebaut. In dieser Anlage werden regelmäßig pin-a-Si-Module mit Anfangswirkungsgraden von über 7% (Aperturfläche) gefertigt. Der mittlere Wirkungsgrad über eine 30 m lange Rolle ist $7.2 \pm 0.4\%$.

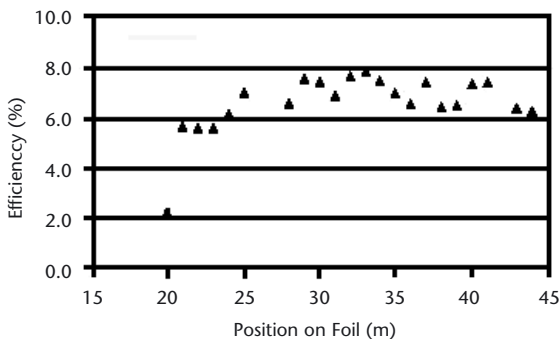


Abbildung 2
Verteilung von Modulwirkungsgraden in der Roll-to-Roll-Pilotfertigung

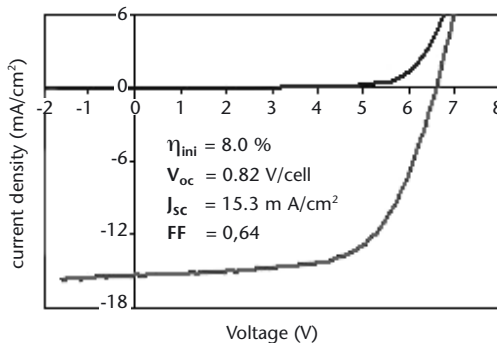
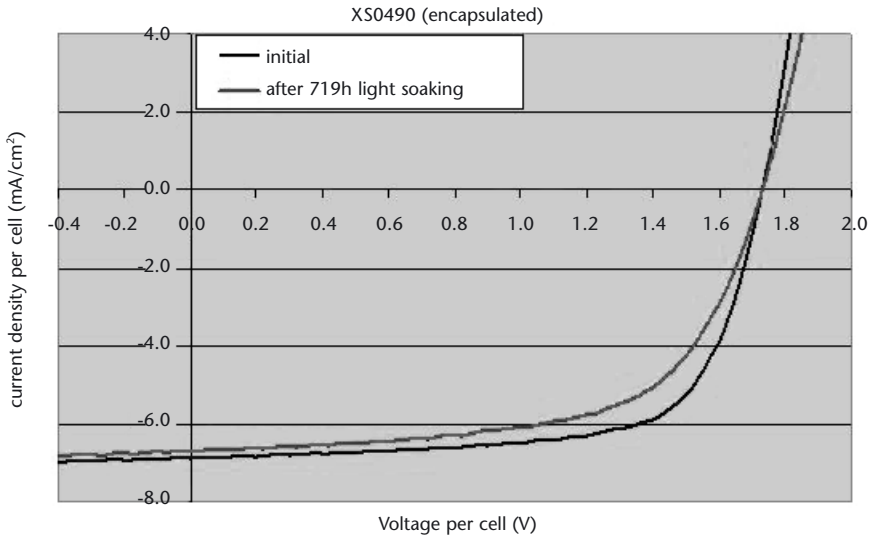


Abbildung 3
J/V-Kennlinie des besten a-Si-pin-Moduls aus der Roll-to-Roll-Pilotfertigung

Module im Labormaßstab von $(10 \times 10) \text{ cm}^2$ bestehend aus einer Fensterschicht von fluordotiertem, transparentem Zinnoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$), a-Si (in Form einer Einfachzelle pin oder einer Tandem pinpin), sowie einem reflektierenden Rückkontakt erreichen einen stabilisierten Wirkungsgrad nach 1.000 Stunden Lichtalterung von bis zu 7%.



XS0490	V_{oc} (V)	FF	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)
initial	1.73	0.70	6.9	8.2
719hLS	1.73	0.70	6.7	7.2

Abbildung 4
*JV-Kennlinie eines
aSi/aSi-Tandem-
Kleinmoduls*

Im Folgenden werden wir vor allem auf den APCVD-Prozess (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) für die Abscheidung des SnO₂:F näher eingehen. Für diesen Prozess ist eine sehr gute Kontrolle der Beschichtungshomogenität eine wichtige Voraussetzung, um die sehr hohen Abscheideraten (50-100 nm/s) tatsächlich in der Produktion wirtschaftlich ausnützen zu können. In unserer heutigen Pilotlinie haben wir schon seit einigen Jahren eine hervorragende Prozesskontrolle erreicht, das sich in der Beschichtungshomogenität sowohl über die Folienbreite als auch über die Folienlänge zeigt:

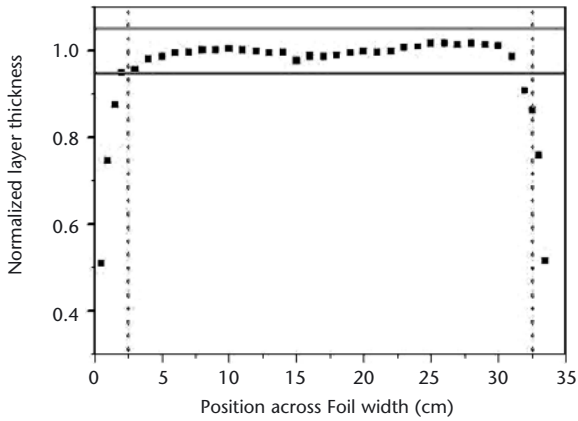


Abbildung 5
Beschichtungs-
homogenität über
die Folienbreite

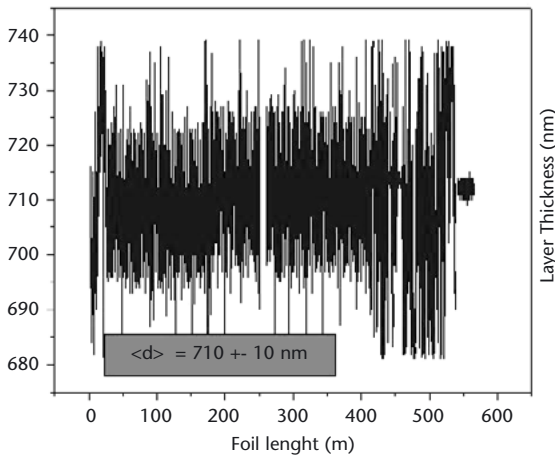


Abbildung 6
Beschichtungs-
homogenität über
die Folienlänge

Wie vorher schon oft gezeigt, lassen sich die opto-elektronischen Eigenschaften mit Hilfe der HF-Dotierung verhältnismäßig einfach einstellen. Die Rauigkeit und

Abbildung 7
Abhängigkeit der
Leitfähigkeit von dem
HF-Fluss

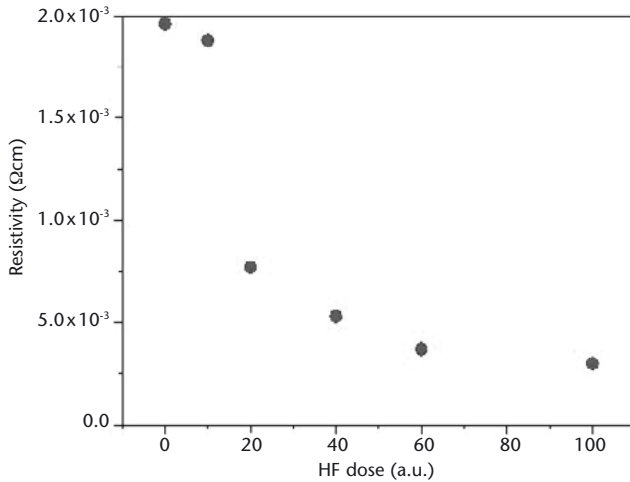
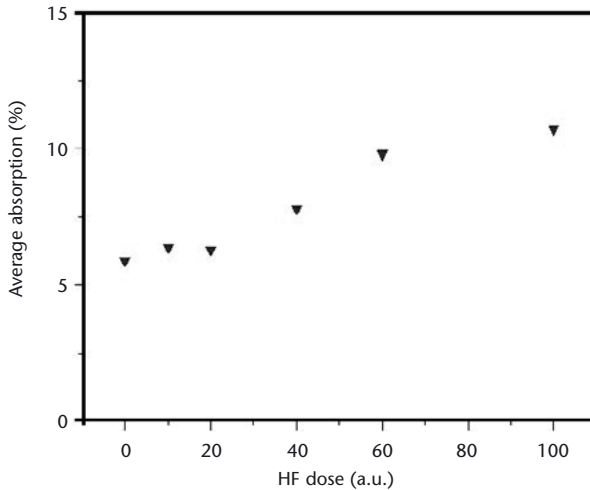
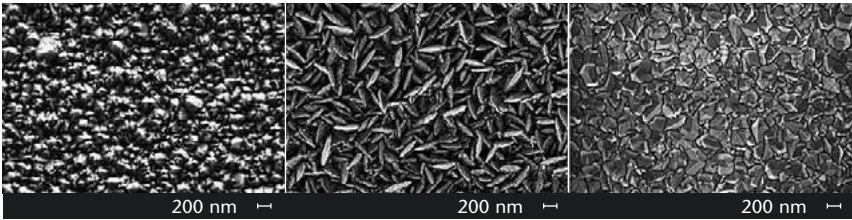


Abbildung 8
Optische Absorption,
gemittelt über den
Spektralbereich von
400 - 800 nm, in
Abhängigkeit von
dem HF-Fluss



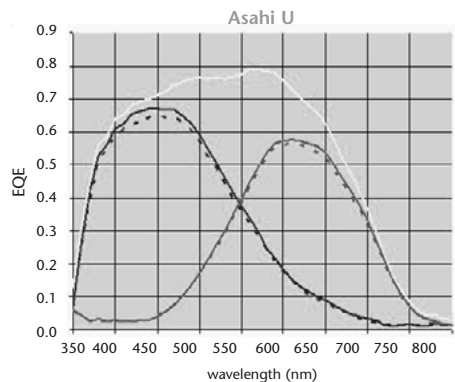
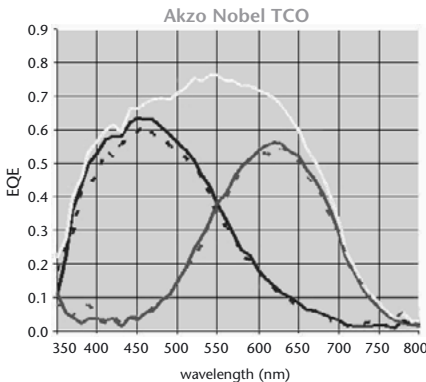
Oberflächenmorphologie der SnO₂:F-Schichten hängt von einem komplizierten Zusammenspiel vieler Prozessparameter ab. Wie in *Abb. 9* gezeigt, sind wir trotzdem in der Lage, ziemlich weit auseinanderliegende Oberflächenmorphologien einzustellen.



Obwohl sich der genaue Zustand der TCO-Oberflächenrauigkeit mit Hilfe optischer Lichtstreuungsmethoden oder dem AFM genau bestimmen lässt, ist es sehr schwierig, eine Vorhersage auf den Wirkungsgrad einer Solarzelle zu machen. Wir haben deshalb unsere Solarzellen mit einer Standard-Solarzelle (TCO $\text{SnO}_2\text{:F}$), Asahi U, verglichen. Für eine aSi-aSi-Tandemsolarzelle sieht die EQE (externe Quanteneffizienz) sehr ähnlich aus. Unser TCO erzeugt etwa 5 % weniger Strom.

Abbildung 9
SEM-Bilder unterschiedlicher TCO-Oberflächen. Die mittlere Abbildung zeigt unser heutiges Standard-TCO.

Abbildung 10
Vergleich der EQE einer aSi-aSi-Tandemsolarzelle von Akzo Nobel und Asahi U TCO



Heuristische Simulation der Plasma-Impedanz beim reaktiven Magnetron-Sputtern

Einleitung

A. Pflug
pflug@ist.fraunhofer.de

M. Siemers
B. Szyszka
Fraunhofer IST

O. Kappertz
T. Nyberg
S. Berg
Universität Uppsala,
Schweden

D. Severin
M. Wuttig
RWTH Aachen

Zur Simulation der Gesamtdynamik des reaktiven Sputterprozesses eignen sich mikroskopische, detaillierte Verfahren wie z. B. »Particle-In-Cell Plasmasimulation« [1] aufgrund des inhärenten hohen Rechenaufwands nur bedingt. Der gegenteilige Ansatz besteht in einem parametrisierbaren, heuristischen Modell des reaktiven Magnetron-Sputterns. Ein derartiges Modell wurde zuerst in [2] vorgestellt und wird im Folgenden als »Berg-Modell« bezeichnet.

In diesem Modell wird die Geometrie einer Sputteranlage zu einem kastenförmigen Volumen mit homogenen Partialdrücken vereinfacht. Substrat und Target werden jeweils durch eine Oberfläche mit einem homogenen Oxidationsgrad, θ_C und θ_T , repräsentiert. Die restlichen Innenflächen einer Sputteranlage wie z. B. Abschirmbleche, Innenseiten etc. werden zur Substratfläche subsumiert. Mittels materialabhängiger Sputterausbeuten und Reaktivgas-Getterkoeffizienten sowie des Ionenstroms j^+ als Eingangsgröße gibt das Modell qualitativ die wichtigsten Eigenschaften des Sputterprozesses - z. B. das Hysterese-Verhalten bei Reaktivgas-Flussvariation - wieder. Dieses Modell wurde im Folgenden von mehreren Gruppen in verschiedene Richtungen - z.B. Sputtern mit zwei Reaktivgasen oder Co-Sputtern - erweitert. Ein Übersichtsartikel hierzu findet sich in [3].

Ein Nachteil des Berg-Modells besteht darin, dass die Ionenstromdichte als Eingangsgröße benötigt wird, diese jedoch

als Messgröße i.d.R. nicht zur Verfügung steht. So findet z. B. das oft komplexe Verhalten der Targetspannung beim Wechsel vom Metallic- in den Reaktivmode im Berg-Modell keine Berücksichtigung. Aus diesem Grund wurde in [4] als Erweiterung ein vereinfachtes Berechnungsverfahren für die Katodenfallspannung beim reaktiven Sputtern vorgestellt, welches auf die Balance zwischen Ionenverlust durch Sputtern und Ionenregeneration durch Sekundärelektronen basiert. In [5] wurde dieses Modell verwendet, um die Spannungs- und Ratenschwankungen aufgrund der Bewegung eines Glassubstrats durch eine In-line-Sputteranlage zu simulieren.

Theorie

Für einige Materialien, z. B. Ti oder Hf, zeigen die Targetspannungs-Charakteristiken eine Komplexität, die auch mit dem in [4] eingeführten Modell noch nicht gut beschrieben werden kann: Beim Wechsel vom Metallic- in den Reaktivmode steigt die Targetspannung zunächst um ca. 100-200V an. Bei weiterer Erhöhung des Reaktivgasflusses nimmt die Targetspannung jedoch allmählich wieder ab. Um einen derartigen Spannungsverlauf im Modell wiedergeben zu können, wird in dieser Arbeit ein erweitertes Modell für die Katodenfallspannung mit nach Gasarten und Targetoxidationszustand getrennten Sekundärelektronenkoeffizienten eingeführt.

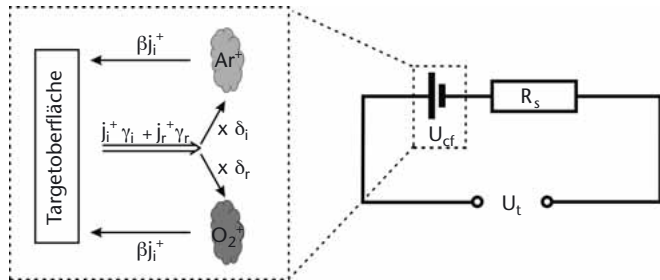
In diesem Modell ist $n^+ = n_i^+ + n_r^+$ die Flächenkonzentrationen von Ar- und O₂-Ionen vor der Targetoberfläche. Diese werden durch die Sputterstromstärken $\beta_{j_i}^+$, $\beta_{j_r}^+$ verringert; mit einem Vorfaktor von $\beta > 1$ können wie in [5] neben Sputtern zusätzliche Ionenverlustmechanismen berücksichtigt werden. Die Ionenregeneration erfolgt in zwei Schritten durch (i) Sekundärelektronenemission gemäß der Koeffizienten γ_i , γ_r

für Inert- und Reaktivgas sowie (ii) durch Ionisierung von Neutralgasatomen durch Sekundärelektronen mittels der Effizienzen δ_i, δ_r . Mit $\delta = \delta_i + \delta_r, j^+ = j_i^+ + j_r^+$ gilt anhand *Abb. 1* für die Ionendichte

$$(1) \quad \frac{\partial n^+}{\partial t} = \delta(j_i^+ \gamma_i + j_r^+ \gamma_r) - j^+ \beta = j^+ \delta \left(\frac{F_i}{F_i + \eta F_r} \gamma_i + \frac{\eta F_r}{F_i + \eta F_r} \gamma_r \right) - j^+ \beta.$$

Im zweiten Term wurden die Teil-Stromdichten j_{ar}^+, j_{o2}^+ mittels der zu den Partialdrücken proportionalen Flächenstromdichten F_r, F_i von Reaktiv- und Inertgas sowie deren Ionisierungsverhältnis η durch die Gesamtstromdichte j^+ ausgedrückt. Die einfachste Annahme ist, dass die Effizienz der Ionenregeneration linear von der Katodenfallspannung

Abbildung 1
Berechnung der Katodenfallspannung U_{cf} aus der Balance zwischen Ionenverlust und Regeneration sowie der Gesamtspannung U_t aus der Serienschaltung zwischen Katodenfall und weiteren in R_s zusammengefassten Beiträgen



U_{cf} abhängt. Betrachtet man zusätzlich die Sekundärelektronen-Emission als Funktion der Targetoxidation θ_T , führt dies auf

$$(2) \quad \delta \gamma_i = U/U_0 (\gamma_{io} \theta_T + \gamma_{im} [1 - \theta_T]), \quad \delta \gamma_r = U/U_0 (\gamma_{ro} \theta_T + \gamma_{rm} [1 - \theta_T]).$$

Die Koeffizienten $\gamma_{i(i/r)(o/m)}$ bezeichnen die effektiven Sekundärelektronenemissionen von Inert- bzw. Reaktivgas (i/r) auf oxidierter bzw. metallischer Targetoberfläche (o/m). Eingesetzt in Gl. (1) resultiert hieraus im stationären Gleichgewicht

$$U_{cf} = \frac{U_0 \beta}{\frac{F_i}{F_i + \eta F_r} (\gamma_{io} \theta_T + \gamma_{im} [1 - \theta_T]) + \frac{\eta F_r}{F_i + \eta F_r} (\gamma_{ro} \theta_T + \gamma_{rm} [1 - \theta_T])}. \quad (3)$$

Aus *Abb. 1* kann daraufhin die Gesamtspannung U_t aus der Serienschaltung von Katodenfall und weiteren Widerstandsbeiträgen ermittelt werden. Diese umfassen z. B. die Plasma-Glühregion, Kontaktwiderstände an verschiedenen Oberflächen sowie auch die Zuleitungskabel. Für konstante Leistung P folgt.

$$U_t = U_{cf} + IR_s = U_{cf} + \frac{P}{U_t} R_s \Rightarrow U_t = \frac{U_{cf} + \sqrt{U_{cf}^2 + 4R_s P}}{2}. \quad (4)$$

Die Fälle »konstanter Strom« und »konstante Spannung« lassen sich auf analoge Weise behandeln. Damit können elektrische Kenndaten reeller Sputteranlagen im Modell wiedergegeben werden.

Experiment

In einer zylindrischen Labor-Sputterkammer an der RWTH Aachen von der Firma Leybold, die mit bis zu sechs runden Leybold PK Katoden bestückt werden kann, wurden für unterschiedliche Materialien, u.a. Hf und Ti, Targetspannungs-Kennlinien bei Reaktivgasfluss-Variation aufgenom-

men. Der Totaldruck betrug jeweils 0.6 Pa bei einer Ar-Gas-einströmung von anfangs 35 sccm, die mit zunehmendem Reaktivgaseinlass entsprechend zurückgefahren wurde. Alle Kennlinien wurden bei konstanter Stromstärke zwischen 0.4 ... 0.8 A aufgenommen, zusätzlich wurde die Variation der Beschichtungsrate mit einem Schwingquartz gemessen. Die in *Abb. 2a* gezeigten Spannungskennlinien des reaktiven Ti-Sputterprozesses wurden zunächst mit dem in [4] eingeführten Katodenfallspannungs-Modell ohne Gasarten-Separation angepasst (graue Linien); diese Anpassung ist unbefriedigend. Erst durch die Einführung der gasarten-separierten Sekundärelektronenemission (schwarze Linien) ist das Modell in der Lage, den Gesamtverlauf der Spannungskennlinien wiederzugeben. Für den Hf-Prozess wurden wie in *Abb. 2b* und *Abb. 2c* gezeigt, Spannungskennlinie und Beschichtungsrate simultan angepasst.

Zusammenfassung

Mit Hilfe des Berg-Modells und der in dieser Arbeit gezeigten heuristischen Erweiterung für die Plasmaimpedanz lassen sich reale Sputterprozesse sowohl hinsichtlich der elektrischen als auch hinsichtlich der internen physikalischen Parameter in ein parametrisierbares Modell abbilden. Ein solches Modell lässt sich daraufhin zur Analyse und Verbesserung der Stabilität bzw. Homogenität des reaktiven Sputterprozesses verwenden.

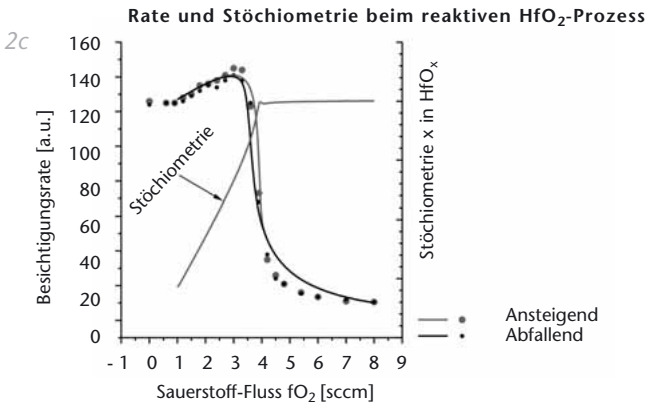
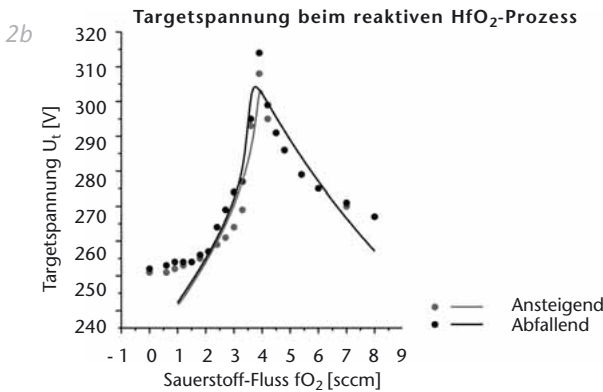
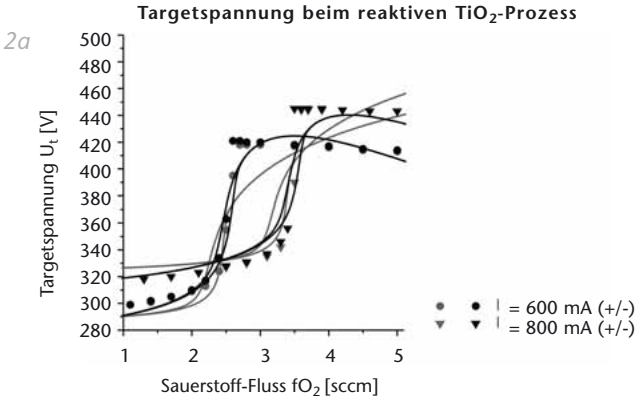


Abbildung 2a,b,c
Anpassung gemessener TiO₂- (a) und HfO₂- (b) Spannungskennlinien sowie der Beschichtungsrate (c) beim HfO₂-Prozess mit Hilfe des Berg-Modells und des Modells zur Kato-denfallspannung mit gasarten-separierten Sekundärelektronen-koeffizienten

Danksagung

Die hier gezeigten Arbeiten werden im Rahmen eines Verbundprojektes zwischen RWTH Aachen, Uppsala Universität, TU-Braunschweig und Fraunhofer IST von der Volkswagen-Stiftung finanziell gefördert, der an dieser Stelle für die Unterstützung gedankt sei.

Literatur

- [1] E. Shidoji, E. Ando, T. Makabe, Plasma Sources Sci. Tech. 8 (2001) 621.
- [2] S. Berg, H.-O. Blohm, T. Larsson, C. Nender, J. Vac. Sci. Technol. A5 (2) (1987) 202.
- [3] S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215.
- [4] A. Pflug, B. Szyszka, V. Sittinger, and J. Niemann, Proc. 46th SVC Tech. Conf. (2003) 241.
- [5] A. Pflug, B. Szyszka, M. Geisler, A. Kastner, C. Braatz, U. Schreiber, J. Bruch, Proc. 47th SVC Tech. Conf. (2004) 155.

Aufskalierung reaktiv gesputterter ZnO:Al-Schichten für Dünnschicht-Solarmodule

Als TCO-Frontkontakte für Dünnschicht-Solarzellen werden unterschiedliche Materialien verwendet. Dazu zählen im CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) hergestelltes SnO:F, durch Sputtern vom keramischen Target hergestelltes ITO und ZnO:Al. Als kostengünstige Alternative hierzu bietet sich mittels reaktivem Sputtern vom metallischen ZnAl-Target hergestelltes ZnO:Al an. Hierbei werden schon bei relativ geringen Substrattemperaturen ($\sim 150^\circ\text{C}$) hervorragende Schichteigenschaften auf kleinen Flächen erreicht. Die deponierten ZnO:Al-Schichten erreichen hierbei spezifische Widerstände von $\rho < 270 \mu\Omega\text{cm}$, bei gleichzeitig hoher Transparenz von $k(550 \text{ nm}) < 2 \times 10^{-3}$. Um diese Schichteigenschaften zu erreichen, ist eine Stabilisierung des Reaktivgasprozesses notwendig. Die Prozesskontrolle erfolgt hierbei mittels Konstanthalten des Sauerstoff-Partialdrucks durch Regelung der Entladeleistung [1].

Beim Aufskalieren auf große Flächen ergibt sich zusätzlich das Problem der Kontrolle der Reaktivgas-Zugabe sowie deren Verteilung entlang größerer Katoden. Um dies zu untersuchen, wurden bis zu $1.000 \times 600 \text{ mm}^2$ große Flächen beschichtet. Für steigenden Prozessdruck neigt der Prozess zur Instabilität. Diese kann durch eine entsprechende zusätzliche Gasflussregelung entlang der Katode vermieden werden [2].

Je nach Anwendung für a Si:H- oder CIGS-Zellen ergeben sich unterschiedliche Probleme: Im Falle des CIGS dürfen Substrattemperaturen von 200°C nicht überschritten wer-

V. Sittinger
sittinger@ist.fraunhofer.de

F. Ruske
W. Werner
B. Szyszka
Fraunhofer IST

den, um den Absorber nicht zu schädigen. Bei a Si:H- bzw. a Si/ μ Si-Tandem-Zellen muss das ZnO:Al spezielle Ätzstrukturen aufweisen, um ein geeignetes Lighttrapping zu erhalten. Diese Strukturen werden momentan durch nasschemisches Ätzen erzeugt und sind im Wesentlichen von den Depositionsparametern abhängig [3].

Literatur

- [1] B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R. J. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske, A. Lopp, Thin Solid Films 442 (2003), p. 179-183.
- [2] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, W. Werner, B. Szyszka, Proceedings of 5th ICCG, Saarbrücken, Germany, Thin Solid Films submitted (2004).
- [3] V. Sittinger, F. Ruske, W. Werner, B. Szyszka, B. Rech, J. Hüpkes, G. Schöpe, H. Stiebig, TOEO-4, Tokio, Japan, Thin Solid Films submitted (2005).

Wasserstoffdotierung von ZnO:Al-Schichten aus keramischen Targets

Für die großflächige Abscheidung hochleitfähiger ZnO:Al-Schichten bietet sich vor allem das Magnetronspütern an. Dabei können die Schichten wahlweise in einem vollreaktiven Prozess aus metallischen Zn/Al-Targets unter Sauerstoffzugabe oder über das Spütern keramischer Targets hergestellt werden. Während das vollreaktive Spütern dabei die niedrigsten Kosten verspricht, erweist sich die Stabilisation des Prozesses bei niedrigen Substrattemperaturen unterhalb 200 °C, wie bei der Abscheidung von Frontkontakten auf CIS- oder CIGS-Absorber erforderlich, als schwierig.

Das Spütern von keramischen Targets ist aufgrund der hohen Prozessstabilität daher trotz höherer Kosten eine attraktive Alternative. Problematisch stellt sich lediglich die Qualität der abgeschiedenen Schichten dar. So weisen Schichten, die mittels preisgünstiger, gesinterter Keramiktargets hergestellt werden, bei gleichen Prozessbedingungen i.A. einen höheren spezifischen Widerstand als reaktiv gesputterte Schichten. Durch erfolgreiche Nachbehandlung der Schichten in Wasserstoffatmosphäre und aktuelle Arbeiten zum Thema Wasserstoff in ZnO wurden am IST in Zusammenarbeit mit der GfE Versuche zur Wasserstoffdotierung von ZnO während des Wachstums durchgeführt.

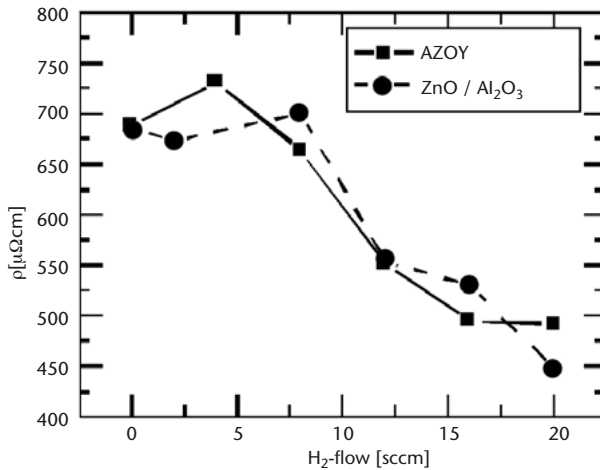
F. Ruske
florian.ruske@
ist.fraunhofer.de

V. Sittinger
W. Werner
B. Szyszka
Fraunhofer IST

K.-U. van Osten
GfE Metalle und
Materialien GmbH

Es wurden bei einer Substrattemperatur von 200 °C an der In-Line Sputteranlage Leybold A700V am Fraunhofer IST mittels gepulsten DC-Sputtern von keramischen Targets Schichten bei unterschiedlichen Wasserstoffzugaben zum Prozessgas abgeschieden. Die Wasserstoffzugabe zeigt bis zu einer Menge von 20 sccm keinen Einfluss auf die Prozessstabilität. Es ist lediglich eine Abnahme der Beschichtungsrate um ca. 10 % zu beobachten. Bei einer weiteren Erhöhung der Wasserstoffzugabe kam es bei den Experimenten jedoch zu starkem Arcing, wodurch eine stabile Prozessführung unmöglich gemacht wurde.

Abbildung 1
Spezifischer Widerstand von ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit von der Wasserstoffzugabe



Für die 550 bis 600 nm dicken Schichten wurde eine starke Verbesserung der Leitfähigkeit mit steigendem Wasserstoffgehalt festgestellt (Abb. 1). Dabei wurden spezifische Widerstände unterhalb von 500 μΩcm erreicht. Für die industrielle Nutzung der Schichten bedeutet dies, dass der leichte Ratenverlust durch die Wasserstoffzugabe mehr als ausge-

glichen wird, da die zum Unterschreiten eines bestimmten Schichtwiderstandes benötigte Schichtdicke deutlich niedriger wird.

Mittels ERDA-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Konzentration des in die Schicht eingebauten Wasserstoffs linear mit dem in die Kammer eingelassenen Wasserstoffs ansteigt. Die maximale Wasserstoffkonzentration betrug dabei 2 at.%. Durch Hallmessungen konnte weiterhin gezeigt werden, dass der reduzierte spezifische Widerstand mit einem linearen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration mit steigendem Wasserstoffgehalt einhergeht. In Experimenten zur thermischen Stabilität dieses Effektes wurde ein Einsetzen der Degradation der Schichten durch Wasserstoffdiffusion bei 200 °C festgestellt. Dies entspricht Erkenntnissen über die Wasserstoffdiffusion in Einkristallen.

Vor allem durch die Verringerung des spezifischen Widerstandes bietet sich die Wasserstoffdotierung für die industrielle Umsetzung an. Der Einsatz der Schichten für verschiedene Anwendungen ist geplant.

Application of Linear Ion Source Technology for TCO Coating

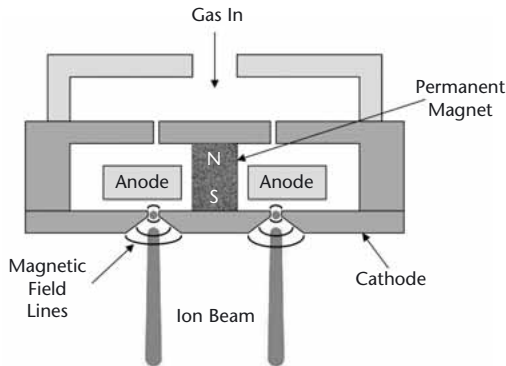
J. Müller
joachim.mueller@aei.com

Th. Linz
Advanced Energy Industries GmbH

M. Frati
D. Shaw
Advanced Energy Industries Inc.

Closed drift linear ion sources (LIS) have numerous applications in industrial vacuum PVD and CVD processes. The closed drift ion source technology relies on a simple and robust design principle without any grids or heated filaments. This makes it ideally suited to run in harsh industrial environments and allows the use of highly reactive process gases such as oxygen. In addition to ion beam assisted deposition, typical applications are substrate pretreatment (e.g. cleaning, etching or surface activation), or post-deposition modification of films by ion bombardment.

Figure 1
Cross section view of a closed drift ion source (LIS)



Principle of operation

The power supply delivers high voltage of up to 3 kV to the anode (Fig. 1). The cathodes and the edges of the race-track shaped emission slit are made of soft iron, while the

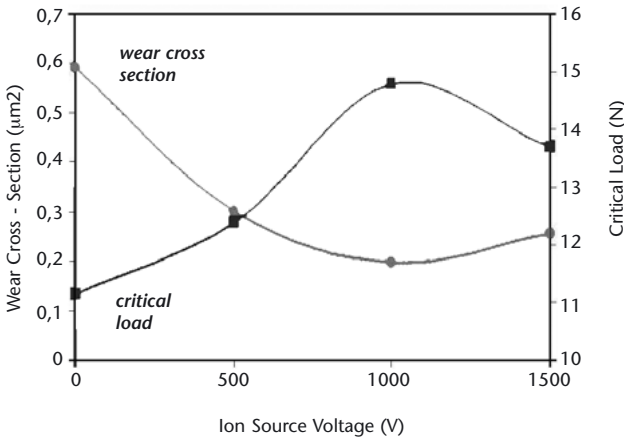


Figure 2
Improvement of mechanical properties of sputtered ZnO-films on LIS-pretreated float glass substrates as a function of the accelerating voltage

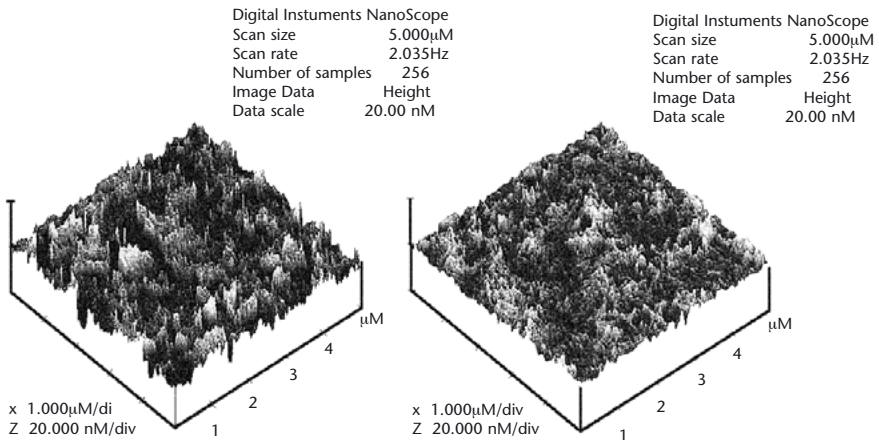
anode consists of non-magnetic stainless steel. The LIS utilizes a permanent magnet to create a magnetic field between the magnetic poles of the cathodes. Electrons confined in this field collide with the supplied source gas, ionize it, and created ions are accelerated away from the source. Depending on the operating conditions the resulting ion beam will either be highly collimated (high energy, low current) or diffuse (lower voltage, high current). For more details on the physics see [1].

Application Examples

LIS treatment can be used to adjust and modify the properties of sputtered TCO films. As one example, Fig. 2 shows how the hardness and scratch resistance of a sputtered ZnO film can be improved, when the film is deposited on LIS pre-treated float glass. The film properties are best at an accelerating voltage of 1.000 V, while for even higher

Figure 3
 AFM scan of sputtered ITO films before (left, δ_{rms} ITO = 3.7 nm) and after (right, δ_{rms} ITO = 2.0 nm) LIS treatment (ion beam: Ar:O₂ = 1:1, 3 kV)

voltages film properties start to worsen again (over treatment). A second application shown in *Fig. 3* is the post deposition treatment of sputtered ITO films, which leads to an extremely smooth ITO surface, e.g. for the use in flat panel display manufacturing.



Literature

- [1] V. V. Zhurin, H. R. Kaufman, R. S. Robinsons, Plasma Sources Sci. Technol. 8 (1999) R1-R20.
- [2] P. J. Kelly, G. T. West, in: J. Puetz, A. Kurz, M. A. Aegerter (eds.); Proc. ICCG-5, Saarbrücken, Germany, July 4-8 (2004), pp. 153-158.