



Fraunhofer Institut
Schicht- und
Oberflächentechnik

Verbundprojekt
**Entwicklung von großflächigen
TCO(ZnO)-Schichten für Dünnschicht-PV-
Anwendungen und darauf adaptierte
a-Si-PV-Module**

Abschlussbericht des Fraunhofer IST

Vorhaben BMWi
Förderkennzeichen: 0329854 A bis E
Projektzeitraum: 01.11.1999 - 31.10.2002

Projektverantwortlicher: Dr. Bernd Szyszka

Bericht: Volker Sittinger

Projektmitarbeiter: Dipl.-Phys. Volker Sittinger, Prof. Dr. Xin Jiang,
Dipl.-Ing. Ruijiang Hong, Dipl.-Phys. Andreas Pflug, Dipl.-Phys. Florian Ruske,
Dipl.-Ing. Wolfgang Werner, Dipl.-Ing. Udo Bringmann,
Claudia Gerloff, André Kaiser, Dipl.-Ing. Thomas Höing,
Dipl.-Ing. Ralf Pöckelmann

Fraunhofer-Institut für Schicht und Oberflächentechnik IST
Bienroder Weg 54E
38108 Braunschweig

Braunschweig, den 28. Mai 2003



1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	2
2	Kurzdarstellung	4
2.1	Aufgabenstellung	4
2.1.1	Aufgaben des Fraunhofer IST	4
2.2	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
2.3	Voraussetzungen	5
2.4	Stand der Wissenschaft und Technik; bisherige Arbeiten	6
2.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
3	Aufbau der In-Line-Sputteranlage Leybold A700V	10
3.1	Ausrüstung des Technikums zur Großflächenbeschichtung	16
3.2	Reaktives MF-Magnetronspütern von ZnO:Al-Schichtsystemen	17
3.2.1	Zielsetzung	17
3.2.2	Prozessführung im Transition Mode	18
3.2.3	Herstellung der Proben	21
3.2.4	Schichteigenschaften bei Heizertemperaturen von 300 °C und 250 °C	23
4	Herstellungsbedingungen und Parametervariation von ZnO:Al-Proben	26
4.1	Substratanordnung	26
4.2	Depositionsbedingungen	27
4.3	Heizerproblematik	27
4.4	Schichthomogenität mit konventionellem Gaseinlass	29
4.5	Optimierung der Homogenität	31
4.5.1	Heizeranordnung und Heizerprofile	31
4.5.2	Beschichtungshomogenität	32
4.6	Variation der Depositionsparameter	34
4.7	Abscheideraten	34
4.8	Schichtwiderstand	35
4.9	Optische Eigenschaften der Proben	35
5	Neues Magnetron-Konzept - CleanMag-Anordnung	39
5.1	CleanMag-Prozess	40
5.2	Depositionsbedingungen	41
5.3	Beschichtungshomogenität und Schichteigenschaften	41

6	Schichteigenschaften von Schichten hergestellt in TwinMag- und CleanMag-Anordnung	44
6.1	Statische Beschichtung	44
6.2	Dynamische Beschichtung	47
6.2.1	Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Druck	47
6.2.2	Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur	48
6.3	Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck	52
7	Substratreinigung und Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten	53
7.1	Substratreinigung	53
7.2	Ätzen großformatiger Scheiben	54
8	Optische Modellierung	56
8.1	Charakterisierung der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichtsysteme mittels ex-situ Spektroellipsometrie	56
8.1.1	Modellierung der optischen Schichteigenschaften	56
8.1.2	Modellierung der dielektrischen Funktion	57
8.1.3	Modellierung des Schichtaufbaus	58
8.1.4	Anwendung auf reaktiv gesputterte ZnO:Al-Schichtsysteme	59
8.2	Untersuchungen an ZnO:Al-Proben von Applied Films	63
8.3	Optische ex-situ Charakterisierung der auf der In-Line-Anlage A700V hergestellten ZnO:Al-Proben	69
8.3.1	Oberflächenrauigkeiten aus optischer Modellierung und AFM-Messungen	74
8.4	Modell unter Berücksichtigung von Streuung an ionisierten Störstellen	77
8.4.1	Theorie der Streuung an ionisierten Störstellen	77
8.4.2	Ergebnisse	79
8.5	Prozessregelung mittels in-situ Ellipsometrie – Anforderungen an die Messtechnik	82
8.5.1	Konzept	82
8.5.2	Erzielte Ergebnisse	84
8.5.3	Abschätzung zur Anwendbarkeit der Methode	84
8.6	Mapping-System zur orts aufgelösten Bestimmung der optischen und elektrischen Eigenschaften	88
8.6.1	Aufbau des Mappingtischs	88
8.6.2	Beispielmessung für ZnO:Al	90
9	Veröffentlichungen	91
9.1	Publikationen	91
9.2	Vorträge	92
10	Literatur	94

2 Kurzdarstellung

2.1 Aufgabenstellung

Die Inhalte und Zielsetzungen des Gesamtvorhabens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Entwicklung eines industriell einsetzbaren, langzeitstabilen Hochraten-Sputterprozesses auf Basis metallischer Zn-Targets und Doppel-Magnetronkatoden
- Entwicklung eines großflächig hergestellten, strukturgeätzten ZnO-TCO-Substrats mit optimalen elektrischen und optischen Eigenschaften
- Entwicklung von Zellen und großflächigen Modulen mit verbessertem Wirkungsgrad auf ZnO-TCO.

Bis zum Projektende soll ein stabilisierter a-Si-Modulwirkungsgrad von 7 % (bezogen auf die Aperturfläche des großflächigen Moduls) auf ZnO-Substrat erreicht werden. Dabei sollen alle zum Einsatz kommenden Herstellungsprozesse und Materialien auf ihre wirtschaftliche Eignung hin überprüft werden.

2.1.1 Aufgaben des Fraunhofer IST

Das Ziel der Arbeiten am Fraunhofer IST ist eine entscheidende Weiterentwicklung der Technologie des reaktiven Magnetronsputterns: Im TwinMag™-Prozess für ZnO:Al sollen erstmals hochwertige und kostengünstige transparente und leitfähige Oxidschichten durch reaktives Sputtern unter Produktionsbedingungen hergestellt werden. Zu diesem Zweck wird der am Fraunhofer IST entwickelte Laborprozess zur Herstellung von ZnO:Al-Schichtsystemen auf eine produktionsstaugliche In-Line-Sputteranlage übertragen und den Anforderungen von a-Si:H-Solarzellen entsprechend optimiert.

Zum Nachweis der Funktionstauglichkeit soll eine industrienaher Pilotfertigung von großflächigen ZnO:Al-Elektroden realisiert werden, die bei RWE-Schott-Solar als Substrate zur Herstellung von a-Si:H-Solarzellen eingesetzt werden.

Das vollreaktive Sputtern von hochwertigen TCO-Schichten unter industriellen Produktionsbedingungen ist technisches Neuland. Der entscheidende Punkt ist

die Stabilität des Prozesses: Trotz eindeutiger Kostenvorteile beim Einsatz metallischer Targets ist bisher kein vollreaktiver Sputterprozess bekannt, der zur industriellen Fertigung von hochwertigen TCO-Schichtsystemen mit spezifischen Widerständen kleiner $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ eingesetzt wird. Bislang werden ausschließlich teilreaktive ITO- aber auch ZnO:Al-Prozesse verwendet, die auf keramischen Targets basieren, und die somit sehr kostenaufwendig, jedoch auch vergleichsweise robust sind.

2.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Ziel der FuE-Arbeiten am Fraunhofer IST ist es, einen derartigen industrietauglichen Prozess zum vollreaktiven Sputtern von transparenten und leitfähigen ZnO:Al-Schichtsystemen zu erhalten. Die Realisierung dieses Gesamtzieles erfordert das Erreichen der folgenden Teilergebnisse, die sich wesentlich vom Stand der Technik abheben:

1. Die Entwicklung eines Regelungskonzeptes zum reaktiven Sputtern von TCO-Schichtsystemen auf In-Line-Sputteranlagen, wobei die Prozessregelung anhand der in-situ oder ex-situ Bestimmung der elektrischen und optischen Schichteigenschaften erfolgt.
2. Die Entwicklung eines industriellen Verfahrens zum reaktiven Sputtern von dielektrischen ZnO-Schichtsystemen. Für ein derartiges Verfahren ist vor allem die Verbesserung der Langzeitstabilität des Beschichtungsprozesses wesentlich. Hierzu wird bei Applied Films ein neues Quellenkonzept erarbeitet, welches am Fraunhofer IST getestet und optimiert wird. Diese Schichtsysteme sind sowohl für die Herstellung von a-Si:H-Solarzellen als auch für die Architekturglasbeschichtung von Bedeutung.
3. Die optische in-situ Charakterisierung von flachen Glassubstraten mittels in-situ Spektro-Ellipsometrie im UV-VIS-NIR-Spektralbereich zur Regelung von Beschichtungsprozessen auf In-Line-Beschichtungsanlagen. Eine derartige Technologie ist bisher nicht verfügbar und kann für eine Vielzahl von optischen Beschichtungsprozessen eingesetzt werden.

2.3 Voraussetzungen

Am Fraunhofer IST wurde im Rahmen eines öffentlich geförderte Verbundprojektes ein neuartiges Sputterverfahren zur Herstellung von hochwertigen TCO-Schichtsystemen entwickelt [Sz98, Sz99]: Der vollreaktive Mittelfrequenz Sputterprozess (Leybold TwinMag™) für ZnO:Al ermöglicht (i)

die Herstellung optisch hochwertiger ZnO:Al-Schichtsysteme mit einem spezifischen Widerstand von $3,0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (ii) bei Substrattemperaturen um 200°C (iii) mit einer statischen Rate von 10 nm/s.

Dieser Prozess wurde im Labormaßstab auf einer Batchanlage implementiert, die Katodenlänge beträgt bereits 500 mm. Der Prozess ist aufskalierbar: Das reaktive Mittelfrequenz-Magnetronspütern ist im Bereich der Architekturglasbeschichtung bestens etabliert, die Katodenlängen betragen dabei 3750 mm.

Das Schaffen eines industriell einsatzfähigen Verfahrens ist dennoch problematisch, die Schwierigkeiten rühren dabei aus den Eigenheiten des reaktiven ZnO-Sputterprozesses und aus der starken Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Prozessparametern her, was Neuentwicklungen der Quellentechnik und eine Prozessregelung auf der Basis einer in-situ Bestimmung der Schichteigenschaften erforderlich macht.

Im Rahmen eines weiteren öffentlich geförderten Verbundprojekts wurden am Fraunhofer IST bereits Verfahren entwickelt, welche die in-situ Charakterisierung von dielektrischen optischen Funktionsschichten während der Abscheidung ermöglichen. Als besonders leistungsfähig hat sich dabei die Methode der in-situ Spektro-Ellipsometrie erwiesen, die bereits erfolgreich zur Regelung von MF Sputterprozessen für dielektrische Funktionsschichten eingesetzt wird.

2.4 Stand der Wissenschaft und Technik; bisherige Arbeiten

Industriell werden bisher vor allem zwei Verfahren zur großflächigen Herstellung von TCO-Schichtsystemen für Solarzellen eingesetzt: Das Sputtern von ITO und ZnO:Al-Schichtsystemen unter Verwendung keramischer Targets sowie die Herstellung von SnO₂:F-Schichtsystemen durch CVD-Prozesse. Gesputterte ITO-Schichtsysteme bieten zwar gute elektrische und optische Eigenschaften, erfordern jedoch aufgrund der hohen Indiumkosten und der aufwendigen Pulvermetallurgie zur Herstellung der keramischen Sputtertargets einen sehr kostspieligen Herstellungsprozess. Bedingt durch die sehr robuste Prozesstechnik werden diese Nachteile immer noch in Kauf genommen, so basiert z. B. eine im Aufbau befindliche Produktionsanlage für CdTe-Solarzellen auf gesputterten ITO-Elektroden, für die ein spezifischer Widerstand kleiner als $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ spezifiziert ist. Ähnlich robuste Prozesse werden auch bei Verwendung von keramischen ZnO:Al₂O₃ oder ZnO:Ga₂O₃-Targets erreicht, wobei die Schichteigenschaften gegenüber ITO jedoch deutlich verschlechtert sind. In [Me98] wird für derartige ZnO:Al- und ZnO:Ga-Schichtsysteme für CIGS-Solarzellen unter optimierten Bedingungen ein spezifischer Widerstand von $4,3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bzw. $5,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ berichtet.

Zum anderen werden SnO₂:F-Schichtsysteme eingesetzt, die entweder durch Pyrolyse oder durch CVD aufgebracht werden. Mittels Plasma-CVD hergestellte SnO₂:F-Schichtsysteme, etwa Asahi U, bieten zwar die gewünschten elektrischen und optischen Eigenschaften, sind jedoch großflächig und kostengünstig nicht verfügbar. Die pyrolytische Herstellung basiert auf der Deposition von SnO₂:F direkt im Anschluss an eine Floatline. Derartige Schichten können zwar kostengünstig und großflächig hergestellt werden, bieten jedoch nicht die geforderten elektrischen und optischen Eigenschaften.

Im Unterschied zu den oben genannten Systemen liegen zur industriellen Herstellung von TCO-Schichten auf ZnO-Basis kaum Erfahrungen vor: Die industrielle Herstellung derartiger Beschichtung wird zwar intensiv untersucht, als hinreichend robust hat sich bisher jedoch nur das Sputtern von keramischen Targets erwiesen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht attraktiv: Die Beschichtungskosten liegen dann in mit ITO vergleichbarer Höhe, die Schichteigenschaften von ITO werden jedoch nicht erreicht.

In Tab. 1 ist nochmals der Stand der Technik vor Projektbeginn sowie eine Zusammenstellung der FuE-Ziele aufgeführt.

Tab. 1: Zusammenstellung der FuE-Ziele im Verbundprojekt sowie der Stand der Technik bei Projektbeginn.

Schichteigenschaften	Stand der Technik	Projektziel
Optische Eigenschaften	Absorption@2,25eV: ~ 5 % (SnO ₂ -F. K-Glas)	Absorption@2,25eV: < 2 %
Mikrostruktur	Bandlücke ZnO:Al: $E_g \approx 3,5$ eV Ungeeignet für Texturierung durch Ätzen	Bandlücke ZnO:Al: $E_g > 3,9$ eV Texturierbarkeit durch Ätzen
chemische Eigenschaften Inverser Aufbau der Zelle	SnO ₂ :X: Reduktion im H ₂ -Plasma nicht möglich	Stabilität im H ₂ -Plasma möglich
Prozesstechnik		
Material Beschichtungsprozess	CVD-SnO ₂ -F; kein ZnO:Al-TCO Kein industrietauglicher Großflächen- Hochraten ZnO-Prozess;	PVD-ZnO:Al Industrietauglicher Großflächen- Hochraten ZnO-Prozess auf Basis der TwinMag-Technologie
Quellentechnologie	Zu Partikelgeneration und Abplatzungen neigende Magnetron- Katoden	Minimierung von Abplatzungen und Partikelgeneration durch optimiertes Katodendesign
Prozessregelung	Keine in-situ Kontrolle des Schichtwachstums; kein Betrieb im metallischen Mode	Elektrische und optische in-situ Kontrolle der Schichteigenschaften => Stellgrößen der Prozessregelung für Betrieb im Transition Mode
Erhöhung der Produktivität		
Prozessverfügbarkeit	ZnO, vollreaktiv DCMS: metallisches Freisputtern nach 3 h Betriebszeit	Stabile Prozessführung über Targetlebensdauer (≈ 100 h)
Depositionsrate	ZnO DCMS: $a < 3$ nm/s	ZnO:Al MFMS: $a > 10$ nm/s

2.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Fraunhofer IST arbeitete im Unterauftrag der Firma Applied Films. Im Rahmen dieses Unterauftrages wurde die industrielle Prozesstechnik zur Herstellung von ZnO:Al-Schichtsystemen entwickelt.

Das Fraunhofer IST arbeitete im Unterauftrag der Firma RWE-Schott-Solar. Im Rahmen dieses Unterauftrages wurden die Eigenschaften von MF gesputterten ZnO:Al-Schichtsystemen für die Anwendung in a-Si:H-Solarzellen optimiert. Weiterhin wurden großflächige, mit ZnO:Al beschichtete Substrate für RWE-Schott-Solar bereitgestellt. Die In-Line-Sputteranlage des Fraunhofer IST wurde so ausgelegt, dass die bei RWE-Schott Solar in der Produktion verwendeten Substrate im Format 600 x 1000 mm² beschichtet werden konnten.

Das Fraunhofer IST arbeitete im Unterauftrag der Firma Sentech Instruments. Im Rahmen dieses Unterauftrages wurde eine Echtzeit-Charakterisierung von ZnO:Al-Schichtsystemen entwickelt. Dies erfolgte auf Basis von in-situ Ellipsometrie im UV-VIS-NIR-Spektralbereich zur Prozessregelung beim reaktiven Mittelfrequenz Sputtern von ZnO:Al-Schichtsystemen.

Das Fraunhofer IST arbeitete intensiv mit dem Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Photovoltaik (FZJ-IPV) zusammen. Eine Bestimmung der optimalen Eigenschaften des TCO ist nur durch den Einsatz in fertigen Solarzellen durch Bestimmung von entsprechenden Kenndaten wie z. B. Wirkungsgrad oder Füllfaktoren zu erbringen.

3 Aufbau der In-Line-Sputteranlage Leybold A700V

Das Aufskalieren des reaktiven Magnetron-Sputterprozesses zur Deposition der transparenten und leitfähigen ZnO:Al-Schichtsysteme erfolgt am Fraunhofer IST auf einer produktionstauglichen, in Abb. 1 dargestellten In-Line-Sputteranlage vom Typ Leybold A700V. Die Anlage ist so konstruiert, dass die technischen Substrate für die großflächige Herstellung von PV-Modulen auf a-Si:H-Basis im Format 1000 x 600 mm² problemlos gehandhabt werden können. Der Aufbau der A700V am Fraunhofer IST wurde im Juli 2000 abgeschlossen.



Abb. 1: Die vertikale In-Line Sputteranlage Leybold A700V des Fraunhofer IST. Im Vordergrund ist der Ein- und Ausgabebereich im Reinraum zu erkennen.

Bei der A700V handelt es sich um eine vertikale 7-Kammer-In-Line-Sputteranlage. Die gesamte Anlage wurde für das reaktive Sputtern optimiert.

Sie wurde nach Maßgabe des Fraunhofer IST so ausgelegt, dass einerseits eine größtmögliche Flexibilität sowie Genauigkeit/Reproduzierbarkeit der einstellbaren Prozessparameter gegeben ist und andererseits der Beschichtungsprozess durch geeignete Messverfahren in-situ charakterisiert und kontrolliert werden kann.

Nachfolgend werden kurz die einzelnen Komponenten der Beschichtungsanlage vorgestellt.

a) Gesamtkonzept

Die A700V zeichnet sich durch einen modularen Aufbau aus. Sie besteht aus insgesamt sieben identischen, aus Edelstahl gefertigten Modulen. Sämtliche Beschichtungsquellen und Einbauten sind auf großflächigen, demontierbaren Flanschen montiert. Der Aufbau der Anlage ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

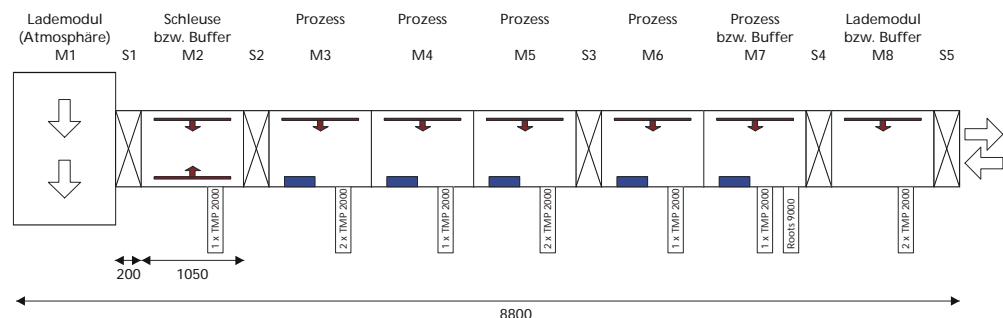


Abb. 2: Schematischer Aufbau der In-Line-Sputteranlage Leybold A700V.

Ein wesentliches Merkmal der Anlage ist die Gliederung in die zwei Beschichtungsbereiche M3 – M5 sowie M6 – M7, welche durch die Schleuse S3 getrennt werden können. Die Beschichtungsmodule M3 – M5 sind ausschließlich für Hochvakuum-Prozesse vorgesehen, während in den Modulen M6 – M7 alternativ dazu auch Grobvakuum-Sputterprozesse bzw. Plasma-CVD-Prozesse mit der am Fraunhofer IST entwickelten Gasfluss-Sputterquelle durchgeführt werden können.

Das gesamte Substrathandling inkl. Substratreinigung und Qualitätssicherung erfolgt unter Reinraumbedingungen. Im Magazin M1 können 6 Carrier vorgehalten werden. Alternativ können Substrate auch über die Schleuse S5 im Graubereich ein- und ausgeschleust werden.

b) Vakuumsystem

Das Pumpsystem basiert auf magnetgelagerten Turbomolekularpumpen Leybold MAG W 2000 in Chemieausführung. Das Saugvermögen der Turbopumpen kann über Butterfly-Ventile in den Modulen M2 – M5 bzw. über Schiebeventile in den Modulen M6 – M8 variiert werden. Als Vorpumpen werden dreistufige trocken laufende Pumpen vom Typ Pfeiffer UniDry 050/3 für die Prozesskammern bzw. vierstufige Pumpen UniDry 050/4 für die Schleusenmodule eingesetzt. Die Gasfluss-Sputterquelle verfügt über ein separates dreistufiges Pumpsystem.

c) Substratheizung

Die Substratheizung erfolgt auf der Rückseite der Substrate durch großflächige Strahlungsheizer. Im Modul M2 ist zusätzlich ein weiterer Strahlungsheizer auf der Vorderseite montiert, um die Aufheizzeit der Substrate zu verkürzen. Glassubstrate können auf eine Substrattemperatur von 380 °C aufgeheizt werden.

d) Prozesstechnik

Die Beschichtungsmodule M2 – M6 nehmen jeweils eine Doppelmagnetron-Sputterquelle auf. Die Doppelmagnetrons sind auf der Basis von Leybold Katoden PK 750 gefertigt (Targetfläche: 750 x 88 mm²). Das Gaseinlasssystem ist in den Blendenkasten integriert. Sputtergase und Reaktivgase werden über separate Gaslanzen zugeführt. Die einzelnen Lanzen können vertikal in bis zu drei Bereich unterteilt und durch separate Massenfluss-Controller angesprochen werden.

Die Leistungsversorgung der Sputterquellen erfolgt alternativ durch 10 kW DC-Sputterstromversorgungen vom Typ Advanced Energy Pinnacle 10/10, durch harmonische Anregung bei 40 kHz mit einem MF-Generator vom Typ Advanced Energy PE II 20k mit 20 kW Leistung oder durch bipolares Pulsen mit dem Pulsgenerator Advanced Energy MDX-ASTRAL 20 Astral mit 20 kW Leistung.

e) In-situ Kontrolle und Regelung

Zur Prozesskontrolle und Prozessregelung werden verschiedene in-situ Messtechniken eingesetzt. Vorerst erfolgt die Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses im Transition Mode anhand der Regelung des mittels λ -Sonde gemessenen O₂-Partialdrucks durch das Anpassen der Entladungsleistung.

In späteren Ausbaustufen werden erweiterte Regelkreise implementiert, die auf der optischen in-situ Bestimmung der Schichteigenschaften mittels

Spektrophotometrie, Spektroellipsometrie bzw. Einwellenlängen-Ellipsometrie im NIR basieren.

f) Konzept der Anlagensteuerung

Eine wesentliche Voraussetzung für das reaktive Hochratensputtern von transparenten und leitfähigen ZnO:Al-Schichtsystemen besteht in der Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses im instabilen Übergangsbereich. Die Entwicklung einer geeigneten Mess- und Regeltechnik zählt im Rahmen des Projektes zu den Arbeitsschwerpunkten am Fraunhofer IST.

Die Anlagensteuerung der In-Line-Anlage ist daher so konzipiert, dass unterschiedliche Regelungskonzepte implementiert werden können. Das Konzept ist schematisch in Abb. 3 dargestellt.

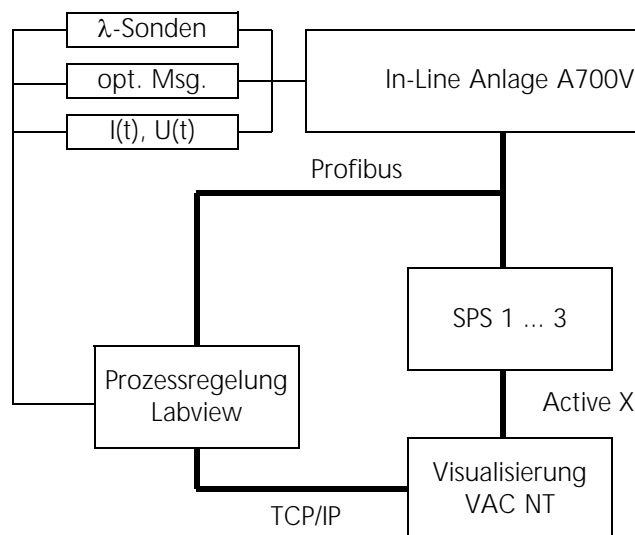


Abb. 3: Schematische Darstellung der Anlagensteuerung.

Sämtliche Basisfunktionen der Anlage (Substrattransport, Vakuum-Pumpsystem, Heizersteuerung, Interlock-Verriegelung) werden zentral durch drei SPS-Einheiten kontrolliert. Als Bussystem für den Datenaustausch zwischen den Anlagen-Komponenten und den SPS-Einheiten wurden Profibus-Verbindungen zu fast allen Komponenten implementiert, so auch zu den Leistungsversorgungen und den Massenfluss-Controllern.

Die Bedienung der Anlage erfolgt über die unter Windows NT betriebene Visualisierungssoftware VAC NT, die gleichzeitig eine Schnittstelle zu der unter Labview betriebenen Prozessregelung bereitstellt. Die VAC NT-Software kann dazu über eine TCP/IP-Verbindung temporär die Kontrolle über bestimmte

Prozessparameter an Labview übergeben, welches auf einem zweiten Mehrprozessor-Rechner ebenfalls unter Windows NT läuft. Die Ablage der Prozessdaten in einer Protokolldatenbank wird ebenfalls durch die VAC NT-Software koordiniert. Externe Protokolldaten können über die TCP/IP-Verbindung übergeben werden, so dass eine einheitliche Datenbasis entsteht.

Der zeitkritische Datenaustausch zwischen Labview und den Sputterquellen der Beschichtungsanlage erfolgt direkt über eine Profibuschnittstelle der entsprechenden SPS. Auf diese Weise können die Stellgrößen der Prozessregelung schnell (typische Zeitkonstante: 50 ms) und mit definierten Zeitkonstanten verändert werden, während über die VAC NT-Schnittstelle nur vergleichsweise lange und undefinierte Zugriffszeiten möglich wären (typische Zeitkonstanten: 200 ms).

Die Kenngrößen der In-Line-Sputteranlage sind zur Übersicht nochmals in Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Kenngrößen der In-Line-Sputteranlage Leybold A700V.

Konzept	<ul style="list-style-type: none"> - Vertikale 7 Kammer In-Line-Sputteranlage - Zwei Schleusen - Substratgröße bis zu 1000 x 600 x 250 mm² - 2 Beschichtungsmodule für Hochvakuum- und Grobvakuum-Beschichtungsprozesse - 4 Flansche für Doppelmagnetron-Sputterquellen - Für reaktive Prozesse optimiertes Anlagenkonzept - Substrathandling unter Reinraumbedingungen
Vakuumtechnik	<ul style="list-style-type: none"> - Vakuumsystem basierend auf magnetgelagerten Turbopumpen Leybold MAG W 2000 und trockenlaufenden Vorpumpen Pfeiffer UniDry 050/3 (4) - Edelstahlrezipient - $p_0 < 10^{-6}$ mbar
Substratheizung	<ul style="list-style-type: none"> - Großflächige, rückseitige Strahlungsheizer - $T_s < 380$ °C (Glassubstrate)
Prozesstechnik	<ul style="list-style-type: none"> - Doppelmagnetron-Sputterquellen in M3 – M6 - Magnetron Leybold PK 750, Targetfläche 750 x 88 mm² - Separater Gaseinlass für Sputtergas / Reaktivgas - Prozesstechnik für DC- / MF- / RF-Sputtern - MF-Technik für harmonische Anregung und bipolares Pulssputtern, jeweils 20 kW Generatoren
Anlagensteuerung	<ul style="list-style-type: none"> - SPS-basierte Steuerung der gesamten Beschichtungsanlage - Schnelle Kommunikation mit Anlagenkomponenten über Profibus möglich - Prozessregelung mit Hilfe unterschiedlicher, in Labview implementierter Regelungsverfahren

3.1 Ausrüstung des Technikums zur Großflächenbeschichtung

Die großflächig beschichteten Substratgläser werden beim Projektpartner RWE-Schott-Solar zu vollständigen PV-Modulen weiterverarbeitet. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist die defektfreie Beschichtung dieser Substrate. Am Fraunhofer IST wurde dazu eine technische Infrastruktur aufgebaut, die Verschmutzungen der zu beschichtenden und der bereits beschichteten Glassubstrate weitest möglich ausschließt.

Abb. 4 zeigt den Grundriss des Technikums zur Großflächenbeschichtung im Fraunhofer IST. Das Carriermagazin M1 der In-Line-Anlage ist in einen Reinraum-Bereich integriert. Dieser Bereich enthält ebenfalls einen Mapping-Tisch zur Qualitätssicherung sowie eine Reinigungsanlage.

In der Reinigungsanlage im Reinraumbereich können Substrate bis zu einer Fläche von $500 \times 600 \text{ mm}^2$ gehandhabt werden. Die großflächigen Substrate im Format $1000 \times 600 \text{ mm}^2$ können ebenfalls in definierten Verfahren gereinigt werden, die entsprechende Reinigungsanlage befindet sich jedoch außerhalb des Reinraumbereichs.

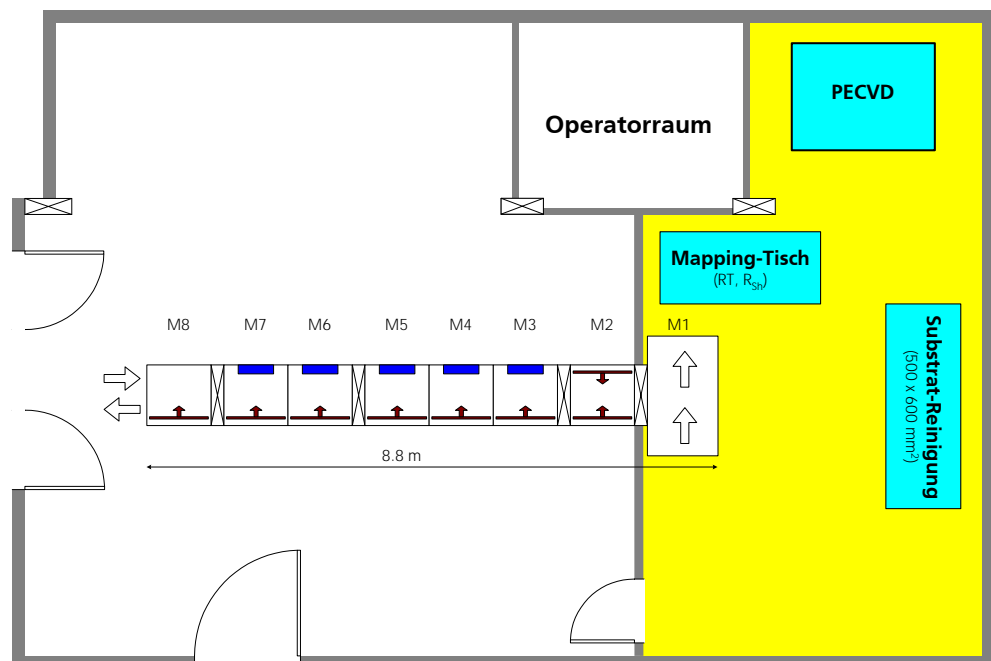


Abb. 4: Grundriss des Technikums zur Großflächenbeschichtung im Fraunhofer IST. Die gelb unterlegte Fläche kennzeichnet den Reinraumbereich.

Der Mapping-Tisch ermöglicht die ortsaufgelöste Messung von Reflexion und Transmission im sichtbaren Spektralbereich sowie die ortsaufgelöste Messung des Schichtwiderstands R_{Sh} über einen induktiven Sensor. Das System basiert auf

einer ortsfesten Anordnung der Messköpfe, wobei die Substrate bis zum Format $600 \times 1000 \text{ mm}^2$ über einen xy-Tisch verfahren werden. Der Verfahrensweg des xy-Tisches beträgt dabei jedoch nur $600 \times 600 \text{ mm}^2$, so dass für das Erfassen der gesamten Substratfläche ein Verrücken der Substrate erforderlich ist.

Der Induktionssensor zur Bestimmung der Schichtwiderstands ermöglicht Messungen im Bereich von $R_{\text{Sh}} = 1 \dots 50 \Omega$ bei einer Messfleckgröße von $15 \times 15 \text{ mm}^2$. Die Anordnung wird im Detail weiter unten erörtert.

3.2 Reaktives MF-Magnetronputtern von ZnO:Al-Schichtsystemen

3.2.1 Zielsetzung

Das Projekt baut auf Ergebnissen auf, die für das reaktive MF-Magnetronputtern von ZnO:Al-Schichtsystemen in einer Batch-Sputteranlage erzielt wurden. Diese Experimente wurden ursprünglich unter den folgenden Randbedingungen durchgeführt [Jä98, Sz99, Sz99b]:

1. Stationäre Deposition
2. Prozessstabilisierung durch Regelung des Reaktivgasflusses q_{O_2} nach Maßgabe der Entladungsspannung U
3. Prozessführung im Metallic Mode mittels Stöchiometriekontrolle durch Zn-Desorption

Nachfolgend werden die aus dem bisherigen Vorgehen resultierenden Einschränkungen kurz erörtert.

a) Stationäre Beschichtung

Im In-Line-Prozess erfolgt die Beschichtung dynamisch. Im Unterschied zum statischen Prozess wird dadurch das gesamte Substrat dem hochenergetischen Teilchenbombardement des Magnetron-Sputterprozesses ausgesetzt. Es handelt sich dabei primär um O_2^- -Ionen und reflektierte Ar-Neutrale, deren hohe kinetische Energie [So84] aus der Beschleunigung im Katodenfall resultiert [Ro89].

Aus der Literatur ist bekannt, dass das resultierende hochenergetische Bombardement des Substrats zu Beeinträchtigungen der Schichteigenschaften oberhalb des Erosionsgrabens führt [Mi92]. Es war daher zu klären, inwiefern die bisher beobachteten vorteilhaften Eigenschaften der mittels RMFMS hergestellten ZnO:Al-Schichtsysteme durch die bisher untersuchte stationäre Beschichtung bedingt waren.

b) Prozessstabilisierung

Die Prozessstabilisierung auf der Basis einer Regelung des Reaktivgasflusses q_{O_2} nach Maßgabe der Entladungsspannung U ist für die industrielle Umsetzung des Verfahrens ebenfalls als kritisch zu betrachten, da die Plasmainpedanz auch (i) von der Targeterosion und (ii) von der Position des Carriers vor den Sputterquellen abhängt, so dass die Regelgröße Entladungsspannung für die Stabilisierung des extrem sensiblen ZnO:Al-Prozesses in der industriellen Umsetzung ungeeignet ist.

Darüber hinaus ermöglicht die bisher verwendete Stellgröße Reaktivgasfluss nur vergleichsweise träge Anpassungen der Depositionsparameter, da sowohl die Ansprechzeiten der Massenfluss-Controller als auch die Verweilzeit der Gase im Vakuumsystem die Zeitkonstanten der Regelung ungünstig beeinflussen. Es ist daher zu klären, wie ein den industriellen Anforderungen in Hinblick auf Langzeitstabilität und Robustheit entsprechendes Regelungskonzept implementiert werden kann.

c) Stöchiometriekontrolle durch Zn-Desorption

In unseren bisherigen Arbeiten zur Prozessführung im Metallic bzw. Transition Mode wurde gezeigt, dass transparente und leitfähige ZnO:Al-Schichtsystemen mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 300 \mu\Omega\text{cm}$ und guten optischen Eigenschaften bei hoher statischer Depositionsrate von $a = 8,8 \text{ nm s}^{-1}$ hergestellt werden können [Sz99b].

Es handelt sich dennoch um ein nur bedingt produktives Vorgehen, da die Stöchiometrie der Schichten bei Prozessführung im Metallic Mode primär durch die Desorption des überschüssigen Zn erreicht wurde. Ohne Zn-Desorption wären Raten um $15 \dots 17 \text{ nm s}^{-1}$ erreichbar gewesen. Zusätzlich trägt die Zn-Desorption zur Kontamination der Beschichtungskammer bei – auch dies ist im Hinblick auf die störungsfrei zu erreichende Beschichtungszeit von 100 h extrem problematisch. Es ist daher zu klären, wie auf die Zn-Desorption zur Stöchiometriekontrolle verzichtet werden kann.

3.2.2 Prozessführung im Transition Mode

In der ersten Phase der Arbeiten wurde untersucht, wie eine den industriellen Anforderungen entsprechende Prozessführung im Transition Mode erreicht werden kann. Dazu wurde eine Prozessregelung aufgebaut, die auf der bereits bekannten Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses durch Leistungsregelung nach Maßgabe des Reaktivgaspartialdrucks basiert [Sz97]. Der schematische Aufbau der Regelstrecke ist in Abb. 5 dargestellt.

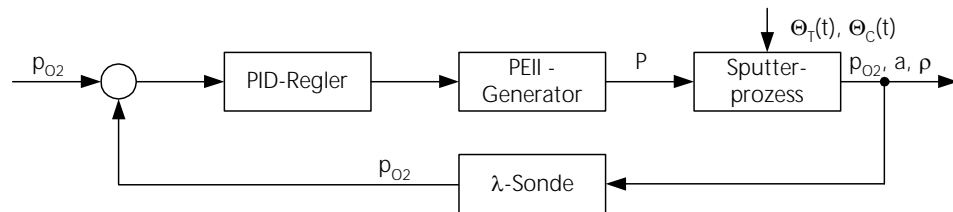


Abb. 5: Schematische Darstellung der Regelstrecke zur Stabilisierung des reaktiven Magnetronsputterprozesses.

Die Messung der Regelgröße p_{O_2} erfolgt mittels einer speziellen, am Fraunhofer IST entwickelten, λ -Sonden-Messtechnik. Der Regelalgorithmus, derzeit noch ein empirisch angepasster PID-Regler, ist in Labview implementiert. Die Anpassung der Stellgröße Entladungsleistung erfolgt durch die direkte Kommunikation mit dem MF-Generator Advanced Energy PEII über den Profibus.

Die Beschichtungsexperimente wurden bei moderater Leistungsdichte von $P/A \approx 3 \text{ W cm}^{-2}$, bei vollem Saugvermögen der in Modul 3 installierten Turbopumpen sowie bei eher niedrig gewähltem Ar-Partialdruck von $p_{Ar} = 360 \text{ mPa}$ durchgeführt. Die Standard-Prozessbedingungen für die hier vorgestellten Untersuchungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdrucks p_{O_2} von der Entladungsleistung P bei Verwendung der oben beschriebenen Prozessregelung und den in Tab. 3 beschriebenen Anlagen- und Prozessparametern. Die Kennlinien wurden für 250 bzw. 350 °C Heizertemperatur aufgenommen. Für die Messungen wurde ein mit Glassubstraten bestückter Carrier stationär in Modul M3 beschichtet.

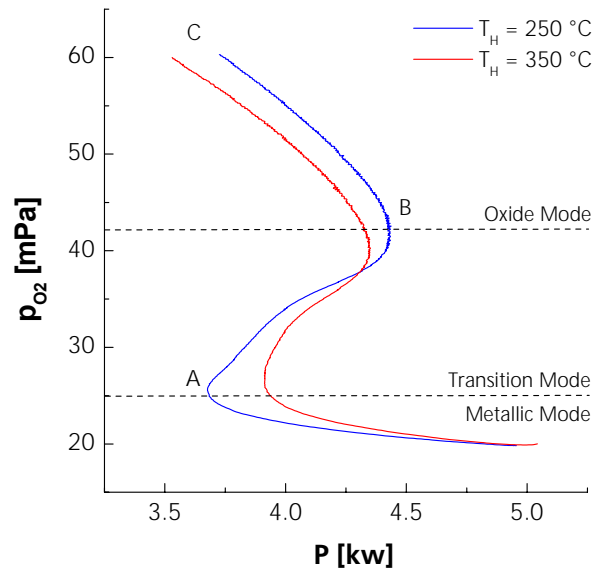


Abb. 6: Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdrucks p_{O_2} von der Entladungsleistung P für leistungsgeregelte Prozessführung bei konstantem Gasfluss ($q_{Ar} = 2 \times 100$ sccm, $p_{Ar} = 360$ mPa, $q_{O_2} = 4 \times 25$ sccm).

Zunächst wird der Prozess bei einer Entladungsleistung von $P = 5$ kW im Metallic Mode betrieben. In diesem Zustand ist die Targetoberfläche nur geringfügig durch Metalloxide bedeckt, so dass im Vergleich zur oxidierten Targetoberfläche im Oxide Mode eine hohe Metall-Teilchenstromdichte emittiert wird [Sc84, St92]. Das gesputterte Metall reagiert am Substrat und an den Kammerwänden mit dem eingelassenen Sauerstoff. Aufgrund dieser Getterwirkung folgt im Metallic Mode ein geringer Reaktivgaspartialdruck von $p_{O_2} \approx 20$ mPa.

Beim Absenken der Entladungsleistung kommt es am Punkt A zum abrupten Ansteigen des Reaktivgaspartialdrucks. Diese für reaktive Sputterprozesse charakteristische Instabilität resultiert aus der einsetzenden Oxidation des Targets. Es kommt zur Abnahme der Metall-Teilchenstromdichte aufgrund der kleineren Sputterausbeute der oxidierten Targetbereiche, was das Gettern des Reaktivgases beeinträchtigt. Insgesamt wird beim Überschreiten eines kritischen Reaktivgaspartialdrucks ein selbstverstärkender Prozess angestoßen, der ohne das Eingreifen einer Prozessregelung den un stetigen Übergang vom Arbeitspunkt A zum Arbeitspunkt C im Oxide Mode zur Folge hat.

Mit Hilfe des oben skizzierten Regelkreises wird die Entladungsleistung beim Erreichen des Punkts A erhöht. Auf diese Weise wird das Kippen des Prozesses

in den Oxide Mode verhindert. Es gelingt, den Prozess im gesamten instabilen Bereich (Transition Mode) entlang der Kennlinie AB vom Metallic Mode in den Oxide Mode zu überführen.

Nachfolgend werden Beschichtungsergebnisse diskutiert, die für Heizertemperaturen von $T_H = 250$ bzw. 350 °C erzielt wurden. Aus Abb. 6 geht hervor, dass der Verlauf der Kennlinie signifikant von der Temperatur der getternden Flächen abhängt. Dies war zu erwarten, da die Reaktion $Zn + O \rightarrow ZnO$ und damit das Gettern des Reaktivgases durch thermische Aktivierung begünstigt wird.

Tab. 3: Standard-Prozessbedingungen für die hier vorgestellten Untersuchungen.

Prozess	RMFMS, harmonische Anregung TwinMag™ auf PK 750-Basis		
Anlagenparameter	Deposition in Modul M3		
	Saugvermögen Vakuum-Pumpsystem:	S_{TMP}	M3: 100 % sonst: 0 %
	Target-Substrat-Abstand:	d_{ST}	90 mm
	Al-Gehalt des Zn:Al-Targets:	c_{Al}^T	2,0 wt%
	Reinheit des Targetmaterials:		99,99 %
	Ar-Fluss:	q_{Ar}	2 x 100 sccm
	O ₂ -Fluss:	q_{O_2}	4 x 25 sccm
	Gasreinheit:		4,8
	Heizertemperatur:	T_H	250 bzw. 350 °C
	Dynamische Beschichtung:	v_C	1 mm s ⁻¹
Prozessparameter	Entladungsleistung:	P	≈ 4 kW
	Leistungsdichte:	P/A	≈ 3 W cm ⁻²
	Reaktivgaspartialdruck:	p_{O_2}	20 ... 60 mPa
	Ar-Partialdruck:	p_{Ar}	360 mPa
	Prozessregelung:		$P = f(p_{O_2})$
Substratmaterial	2 x Borsilikatglas-Substrate (AF 45)		50 x 50 x 1,1 mm ³
	1 x Floatglas-Substrat		100 x 100 x 1,1 mm ³

3.2.3 Herstellung der Proben

In den ersten Experimenten wurden ZnO:Al-Schichten mit einer Dicke von $d \approx 1000$ nm entsprechend unseren bisherigen Erfahrungen mit dem System ZnO:Al abgeschieden. Dazu wurde der Einfluss des Reaktivgas-Partialdrucks für unterschiedlicher Substrattemperatur bei niedrigem Ar-Druck untersucht.

In den hier vorgestellten ersten Arbeiten wurde von der Beschichtung großflächiger Substrate zunächst abgesehen. In einem

Beschichtungsexperiment wurden jeweils zwei alkalifreie Borsilikatgläser im Format 50 x 50 x 1,1 mm³ sowie ein Floatglas-Substrat im Format 100 x 100 x 1,1 mm³ beschichtet. Die beschichteten Floatglas-Substrate wurden dem FZ Jülich für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Beschichtung der Substrate erfolgte nach dem folgenden Schema:

- I. Die gereinigt bezogenen Substrate wurden ohne weitere Reinigungsschritte nach Abblasen auf einer Substrathalteplatte im Carrier montiert.
- II. Der Carrier wurde eingeschleust, das Basisvakuum der Anlage war stets besser als 3×10^{-6} mbar.
- III. Der Carrier wurde so positioniert, dass der unbestückte Bereich der Substrathalteplatte die TwinMagTM-Sputterquelle abgedeckt. In dieser Position wurden die Substrate für 30 min im Hochvakuum geheizt.
- IV. Nach Beendigung der Aufheizzeit wurden die Prozessgase zugegeben. Nachfolgend wurde das Plasma gezündet, wobei der Arbeitspunkt automatisch mit Hilfe der Labview-Regelung angefahren wurde.
- V. Nach Erreichen von stationären Prozessbedingungen wurde die Carrierbewegung mit einer konstanten Geschwindigkeit von $v_C = 1$ mm/s gestartet.
- VI. Der Prozess wurde nach der Vorbeifahrt des Carriers gestoppt, die abgekühlten Substrate wurden entnommen.

Sämtliche Prozessdaten werden durch das Labview-System protokolliert. Der zeitliche Verlauf der besonders relevanten Prozessgrößen p_{O_2} und P ist in Abb. 7 wiedergegeben.

Die Abbildung zeigt, dass der vorgewählte Reaktivgas-Partialdruck während der gesamten Beschichtung in einem engen Bereich konstant gehalten werden konnte. Die Schwankungen bei $t \approx 750$ s resultieren aus der Vorbeifahrt des Carriers an den Magnetrons. Für $t > 750$ s liegen diese frei, so dass dann direkt gegen die Heizerbleche gesputtert wird. Diese Störungen kann die Regelung zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausgleichen.

Die Stabilisierung des Reaktivgas-Partialdrucks erfolgt mittels Leistungsregelung. Abb. 7 zeigt, dass dafür Leistungsanpassungen im Bereich von $P = 4,2 \dots 4,6$ kW erforderlich sind, entsprechend $\Delta P/P \approx 10$ %.

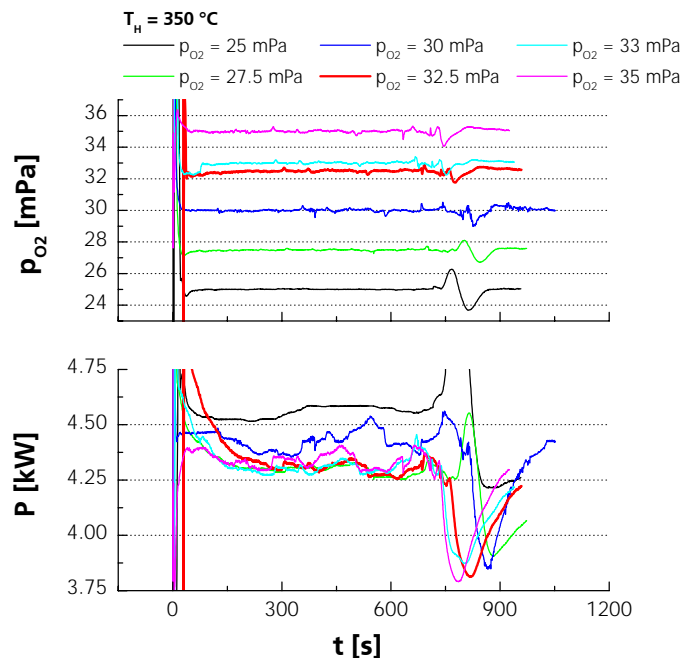


Abb. 7: Zeitabhängigkeit der Prozess-Regelgröße O_2 -Partialdruck p_{O_2} und der Prozess-Stellgröße Entladungsleistung P bei der dynamischen ZnO:Al-Deposition.

3.2.4 Schichteigenschaften bei Heizertemperaturen von 300 °C und 250 °C

Die bei einer Heizertemperatur von $T_H = 350\text{ °C}$ hergestellten Schichten waren im gesamten untersuchten Parameterbereich transparent. Bei einer Heizertemperatur von $T_H = 250\text{ °C}$ hat sich dagegen gezeigt, dass unterhalb von $p_{O_2} = 30\text{ mPa}$ optisch absorbierende Schichten aufwachsen.

In Abb. 8 ist der spezifische Widerstand ρ der Schichten sowie die dynamische Depositionsrates a_D für die optisch transparenten Schichten in Abhängigkeit vom Reaktivgas-Partialdruck aufgetragen. Bei niedriger Heizer-Temperatur wird eine nahezu konstante dynamische Depositionsrates von $a_D \approx 65\text{ nm m/min}$ erzielt. Für $T_H = 350\text{ °C}$ resultiert demgegenüber bereits eine verminderte Rate von $a_D \approx 55\text{ nm m/min}$, wobei für geringen Reaktivgas-Partialdruck von $p_{O_2} = 25\text{ mPa}$ sogar eine Abnahme der Rate auf ca. 37 nm m/min erfolgt.

Hochleitfähige Schichten mit $\rho < 500\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ konnten für beide Heizertemperaturen im Bereich von $p_{O_2} = 30 \dots 35\text{ mPa}$ erzielt werden. Für $T_H = 250\text{ °C}$ wurde dabei bei niedrigem p_{O_2} an der Grenze zur Absorption ein spezifischer Widerstand von $\rho = 340\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ erreicht. Außerhalb dieses Prozessfensters wird eine drastische Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet.

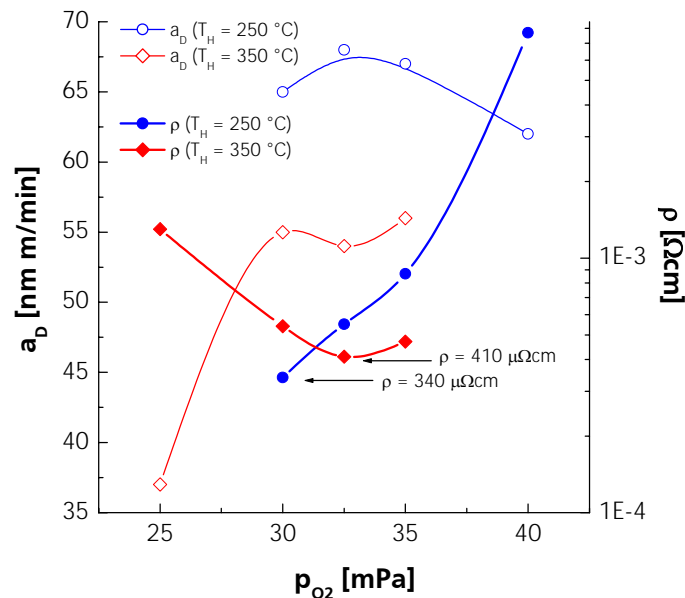


Abb. 8: Dynamische Depositionsrates a_D und spezifischer Widerstand ρ für das reaktive MF-Magnetronspütern von ZnO:Al-Schichtsystemen bei unterschiedlicher Heizertemperatur T_H .

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands und der Depositionsrates vom Reaktivgas-Partialdruck gibt das bereits bekannte Verhalten wieder [Sz99b]:

- Oberhalb einer kritischen Substrattemperatur von $T_S \approx 100 \dots 120^\circ\text{C}$ erfolgt bei niedrigem p_{O_2} die Zn-Desorption, die bei Sputterprozessen überdies durch das Ionenbombardement der aufwachsenden Schicht begünstigt wird. Es resultieren Al-reiche Schichten, die nur bedingt leitfähig sind. Dies könnte auf Ausbildung von Al_2O_3 zurückzuführen sein.
- Oberhalb eines kritischen Reaktivgaspartialdrucks erfolgt ebenfalls die Oxidation des Al zu Al_2O_3 , so dass auch diese Schichten nicht als transparente Elektrode eingesetzt werden können.

Die Transmissions- und Reflexionsspektren der in Abb. 8 markierten Proben sind unten in Abb. 9 aufgetragen. Die Spektren wurden mit einem Cary-5-Spektrophotometer aufgenommen. Auf Messungen mit der integrierenden Kugel wurde aufgrund der geringen Oberflächenrauigkeit der Proben verzichtet. Die Schichten mit einem Schichtwiderstand von $R_{Sh} = 3,1$ bzw. $4,6 \Omega$ sind farbneutral.

Abb. 10 zeigt den spektralen Verlauf der Absorption. Die bei $T_H = 250^\circ\text{C}$ hergestellte Schicht weist eine minimale Absorption von $A \approx 10\%$ auf.

Demgegenüber beträgt die Absorption der bei $T_H = 350\text{ °C}$ hergestellten Schicht nur ca. 4 %.

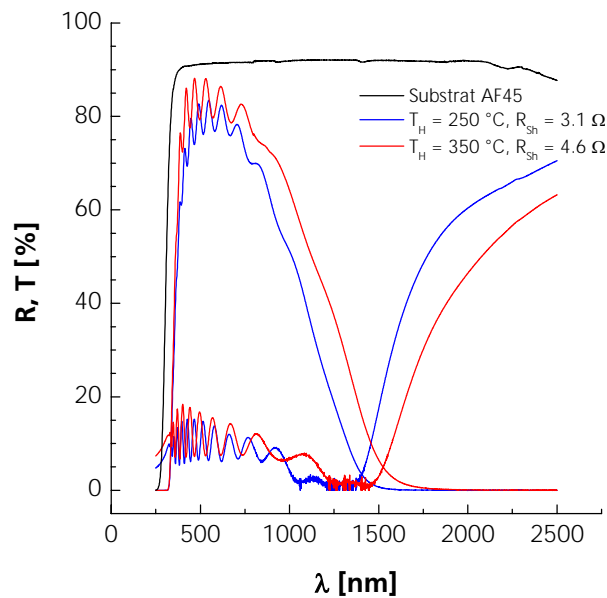


Abb. 9: Reflexions- und Transmissionsspektren zu den in Abb. 8 markierten, bei Heizertemperaturen von $T_H = 250$ bzw. 350 °C hergestellten ZnO:Al-Proben.

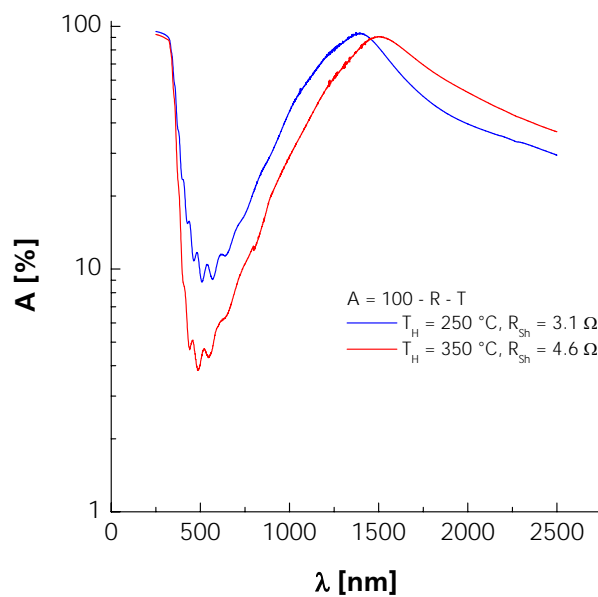


Abb. 10: Spektraler Verlauf der Absorption zu den in Abb. 8 dargestellten Proben.

4 Herstellungsbedingungen und Parametervariation von ZnO:Al-Proben

4.1 Substratanordnung

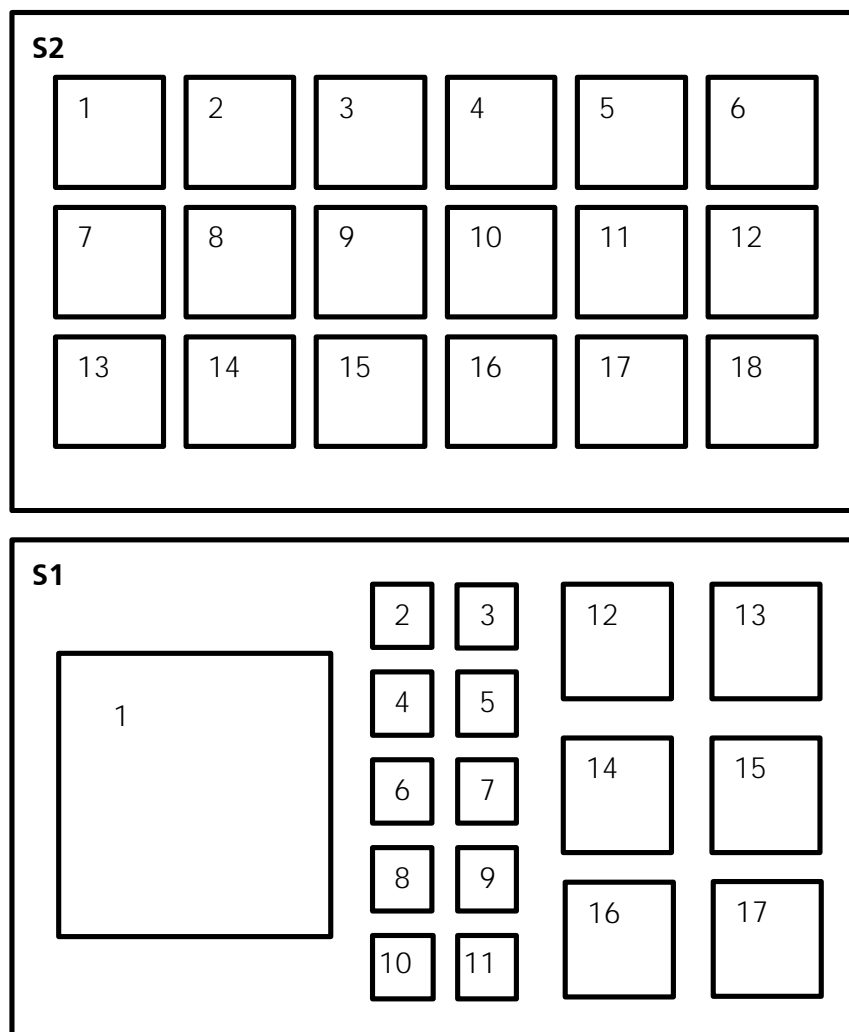


Abb. 11: Substrathalteplatten S1 und S2 der Größe 600 x 1000 mm² für unterschiedliche Substratgrößen von 50 x 50, 100 x 100, bzw. 300 x 300 mm².

Für die zu beschichtenden Glassubstrate sind im Carrier unterschiedliche Substrathalterungen vorgesehen. Unterschiedliche Substrat-Halteplatten (siehe Abb. 11) wurden für die Beschichtung von kleineren Glasscheiben verwendet.

Die Substratpositionen sind jeweils mit Nummern gekennzeichnet, die zur Auswertung herangezogenen Proben befinden sich auf den Positionen S1-14 und S2-10. Diese wurden ausgewählt, da größere Schichtinhomogenitäten an den Substraten, die im Ein- und Ausfahrbereich des Carriers liegen, auftreten können. Dies veranschaulicht in Kapitel 3.4 der Abschnitt zur Beschichtungshomogenität, in dem die erreichten Schichthomogenitäten gezeigt werden.

4.2 Depositionsbedingungen

Im Hinblick auf die Erhöhung der Depositionsrate und Optimierung der Prozessregelung, wurden Beschichtungsexperimente unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Zum einen wurde der Totaldruck im Bereich 100 mPa bis 900 mPa variiert, zum anderen wurde eine Temperaturvariation vorgenommen. In Tab. 4 sind dazu die Depositionsparameter aufgeführt.

Tab.4: Depositionsbedingungen für den reaktiven ZnO:Al –Sputterprozess an der A700V.

Prozess	TwinMag™, sinusförmige Anregung (AE PE II Generator), PK 750 Katoden, dynamische Beschichtung		
Systemparameter	Target-Substrat-Abstand	d_{ST}	90 mm
	Targetmaterial		Zn: 2,0 wt% Al, 4N
	Ar-Fluss	q_{Ar}	2 x 100, 2 x 50 sccm
	O ₂ -Fluss	q_{O_2}	4 x 20 sccm,
	Substrattemperatur	T_s	150 °C, 200 °C
	Carrier-Geschwindigkeit	v_c	1 mm/s
Prozessparameter	Entladungsleistung	P	3 ... 5 kW
	O ₂ -Partialdruck	p_{O_2}	17 ... 46 mPa
	Ar-Partialdruck	p_{Ar}	100, 450, 900 mPa
	Prozesskontrolle		$P = f(p_{O_2})$
Substrate	Borsilikatgläser	AF45	50 x 50 mm ²
	Floatgläser		100 x 100 mm ² , 1000 x 600 mm ²

4.3 Heizerproblematik

Während der Aufheizphasen beim Transfer zwischen den einzelnen Prozesskammern treten längs des Glassubstrates Temperaturunterschiede größer 50 °C in vertikaler und horizontaler Richtung auf. Diese großen

Temperaturgradienten führten bei den 3 mm dicken und 600x1000 mm² großen Substratgläsern in der Regel zum Bruch des Glases.

Um die Ursachen genauer zu untersuchen, wurden mit Hilfe eines Temperaturdatenloggers SuperM.O.L.E. der Firma ECD [ECD] Temperaturprofile entlang des Glassubstrates aufgenommen. Dazu wurde wie in Abb. 12 gezeigt sechs Temperatursensoren auf dem Substrat angebracht.

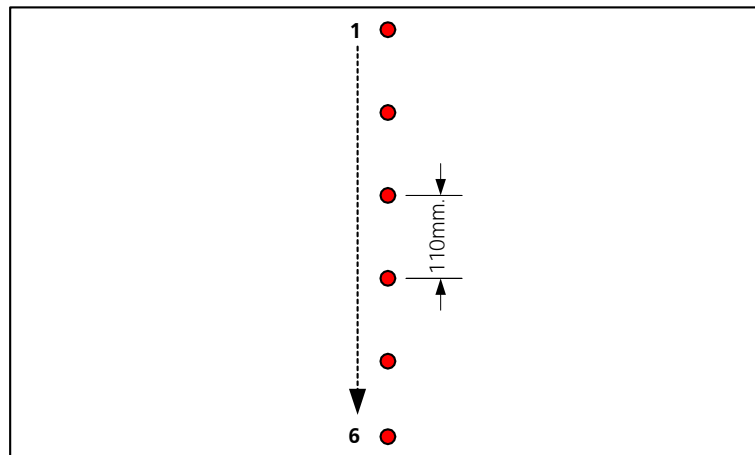


Abb. 12: Temperatursensorverteilung auf einem 1000 x 600 mm² Glassubstrat.

Abb. 13 zeigt das aufgenommene Temperaturprofil bei Durchfahrt des Carrier von Modul M3 nach M5. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Carriers betrug 1 mm/s bei Aufnahme eines Messpunktes alle 10 s. In der Abbildung ist zu erkennen, dass der Temperaturunterschied hauptsächlich bedingt ist durch die aktive Kühlung der Katoden-Umgebung auf der linken Seite der jeweiligen Beschichtungskammer, gegenüber der Umgebung auf der rechten Seite der Kammern. Durch bauliche Verbesserungen als auch durch Optimierung der Temperaturprofile der Heizer konnte der Temperaturgradient gesenkt werden. Zusätzlich wurden die ursprünglich vorhandenen Heizerbleche aus Baustahl, die im Betrieb durch Ausgasen von H₂ zu einem starken Druckanstieg in den Kammern führten, durch Bleche aus Kupfer ersetzt.

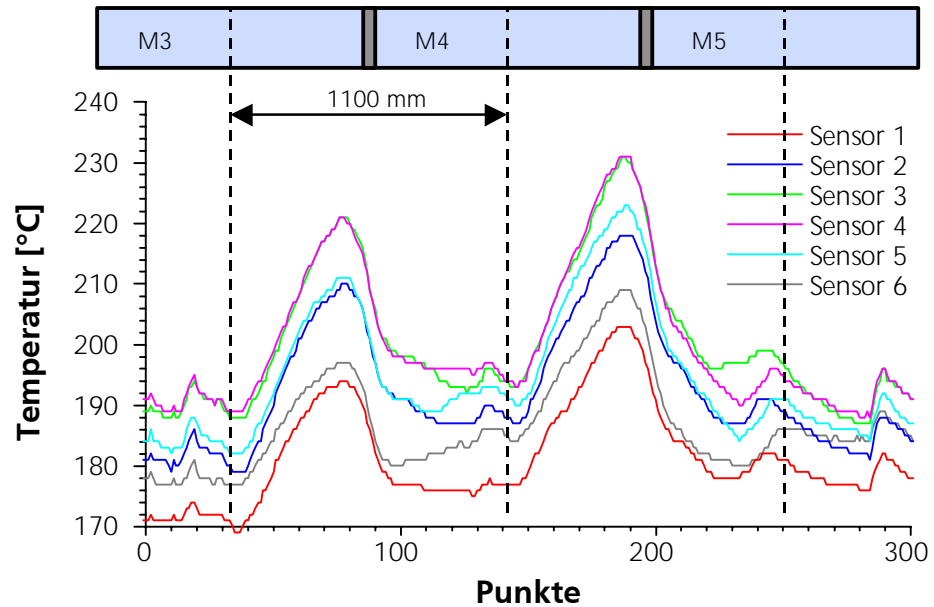


Abb. 13: Heizerprofil des Substrates bei der Durchfahrt des Carriers von Modul M3 bis M5.

4.4 Schichthomogenität mit konventionellem Gaseinlass

Abb. 14 zeigt das Schichtwiderstandsprofil von beschichteten Substraten im Substrathalter S1 auf den Positionen 12 bis 15. Die auftretenden Inhomogenitäten sind wie schon oben erwähnt zum einen durch den Einfahrbereich des Carrier, vorwiegend aber durch Temperaturunterschiede zwischen Substrat und Substrathalter sowie deren unterschiedliches Abstrahlverhalten begründet. Der Schichtwiderstand wurde mit einem induktiven Sensor der Firma Nagy auf dem x-y Mappingtisch gemessen.

Die anfängliche Schichthomogenität auf $1000 \times 600 \text{ mm}^2$ Substratgröße zeigt die Abb. 15. Zu sehen ist hierbei ein homogener schmaler Bereich über die gesamte Mitte der Probe. Das Schichtwiderstandsprofil wurde hierbei mit einem Handsensor in einem Raster von $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ermittelt. Die Ursache für die Schichtinhomogenität ist das Reaktivgasverteilersystem. Der Reaktivgasfluss wird ungleichmäßig über die Breite der gesamten Schicht eingebracht. Die horizontale Homogenität erscheint dagegen hinreichend.

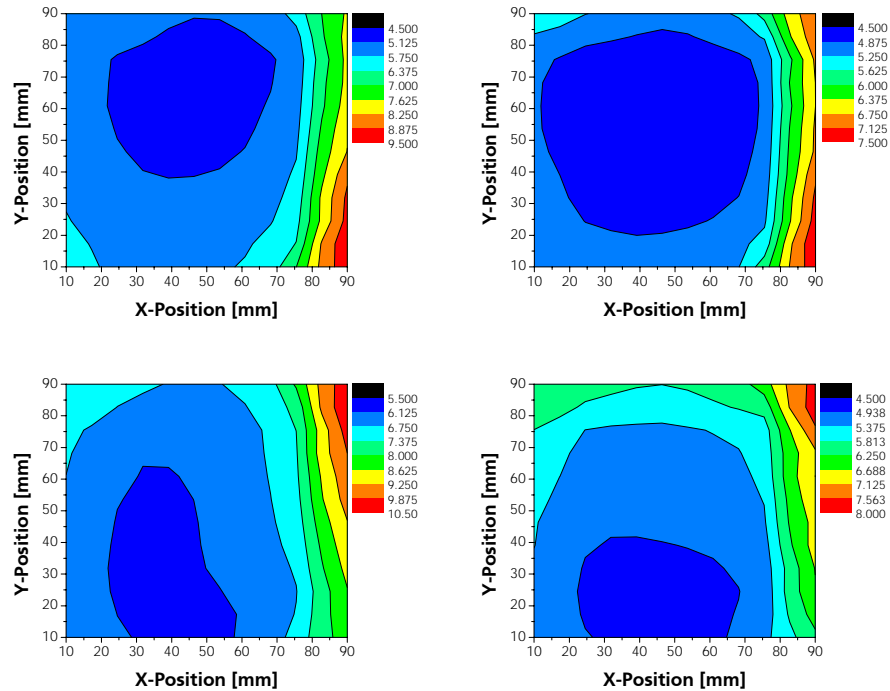


Abb. 14: Schichtwiderstandsprofil von 100 x 100 mm² Proben auf den Substratalterpositionen 12 bis 15.

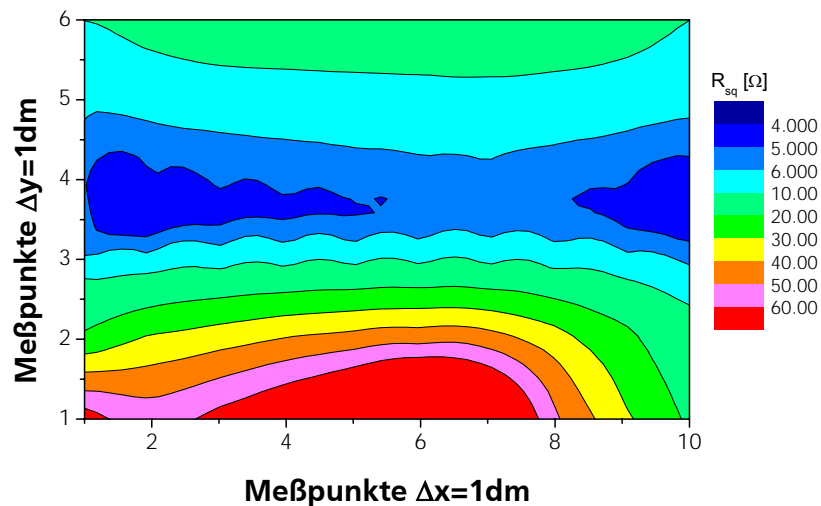


Abb. 15: Schichtwiderstandsprofil einer 1000 x 600 mm² Probe.

Die vertikale Homogenität wurde in einem ersten Schritt durch die Änderung der Einlassdüsen des Reaktivgasverteilers verbessert. Das Resultat dieses Schrittes ist in der Abb. 16 zu sehen.

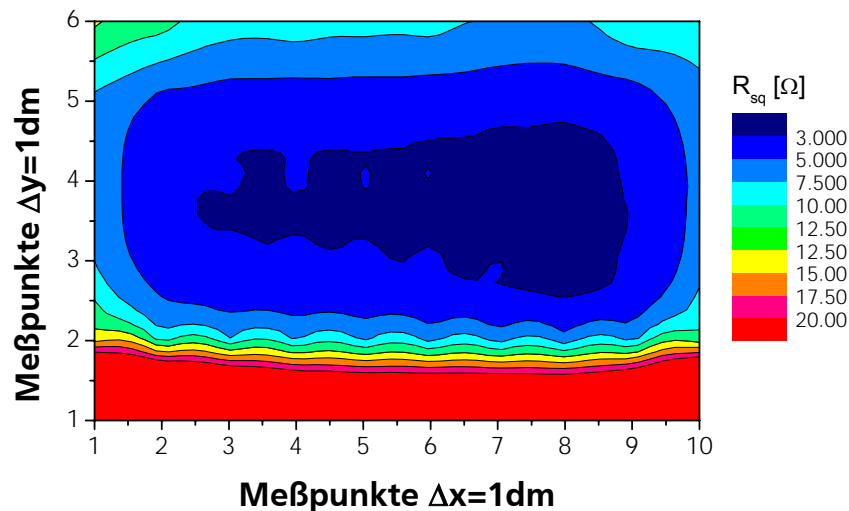


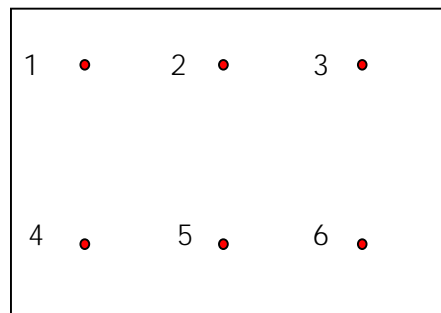
Abb. 16: Schichtwiderstandsprofil einer 1000 x 600 mm² Probe mit veränderten Gaseinlassdüsen.

Die Temperaturverteilung scheint keinen Einfluss auf die Homogenität zu haben. Der Einfluss des Ein- und Ausfahrbereichs ist zu sehen, kann aber durch ein geeignetes Regelkonzept verbessert werden. Für das weitere Vorgehen wurde ein neues drei geteiltes Reaktivgasverteilersystem aufgebaut (Abschnitt 4.5.2). Aufgrund der gegebenen Katodenlänge von 750 mm werden Inhomogenitäten im Randbereich aber weiterhin auftreten.

4.5 Optimierung der Homogenität

4.5.1 Heizeranordnung und Heizerprofile

Die Problematik der Temperaturhomogenität wurde schon im letzten Berichtszeitraum angesprochen. Mit Hilfe eines Temperaturdatenloggers SuperM.O.L.E. der Firma ECD [ECD] wurden weitere Temperaturprofile eines 1000 x 600 mm² großen Glassubstrates, bei veränderten Einstellungen des Heizerprofils, vorgenommen. Die Anordnung der Thermoelemente sowie die Einstellung der 12 verschiedenen Heizzonen die sich aus der Anordnung der Heizelemente ergeben ist in Abb. 17 wiedergegeben.



1/1	1/2	2/1	2/2	3/1	3/2
100%	100%	40%	35%	30%	30%
4/1	4/2	5/1	5/2	6/1	6/2
100%	100%	40%	35%	30%	30%

Abb. 17: Anordnung der Thermoelemente auf dem Substrat, sowie der Heizer mit Angabe des Heizprofils in % der zugeführten Leistung.

Die Einstellungen der Heizerprofile ergeben sich aus der Kammerumgebung. An den Katodenplätzen die aktiv gekühlt werden, wurde eine entsprechend höhere Heizleistung eingestellt. Die mit dem obig eingestellten Heizerprofilen erreichten Temperaturschwankungen sind kleiner 30 °C wie der Abb. 18 zu entnehmen ist. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Carrier betrug 1mm/s bei Aufnahme eines Messpunktes pro Sekunde.

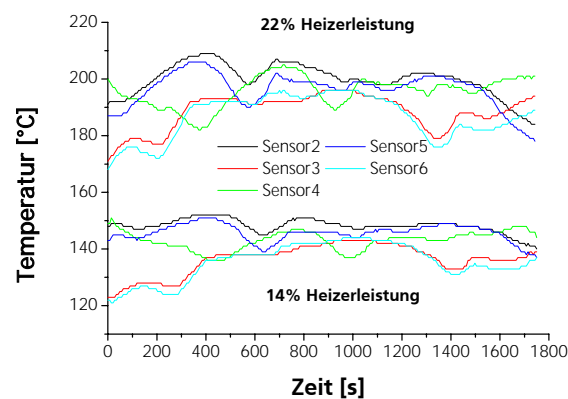


Abb. 18: Heizerprofil des Substrates bei der Durchfahrt des Carriers von Modul M3 bis M5.

4.5.2 Beschichtungshomogenität

Zur Optimierung der Beschichtungshomogenität wurde ein neues dreigeteiltes Gaseinlasssystem gebaut. Dieses ermöglicht es die Reaktivgasflüsse in drei getrennten Bereiche separat anzusteuern. Die Aufteilung erfolgte längs der Targetumgebung in einen oberen, mittleren und unteren Bereich. Ausgehend vom gleichen Gasfluss pro Einlassdüse (Aufteilung 5 Düsen oben, 5 Düsen

unten, 13 Düsen in der Mitte) wurde der Gesamtfluss festgesetzt und prozentual in den drei Bereichen abgeändert. Als Messgröße wurde die Homogenitätsverteilung des Schichtwiderstandes verwendet, hierzu wurde zu dem der Reaktivgaspartialdruck entsprechend nachgeregt. Einen optischen Eindruck liefern dazu die Bilder aus Abb. 19. Zu sehen ist hierbei als dunkle Bereiche die metallische Zn-Schicht und als klare Bereiche entweder transparente leitfähige Schichten bzw. schon stärker aufoxidierte Bereiche.

Die Verbesserung der Homogenität durch das neue Reaktivgasverteilersystem ist in Abb. 20 zu sehen. Dargestellt wird das Schichtwiderstandsmapping der hergestellten Schichten mit alten und dem neuen Gasverteilungssystem.

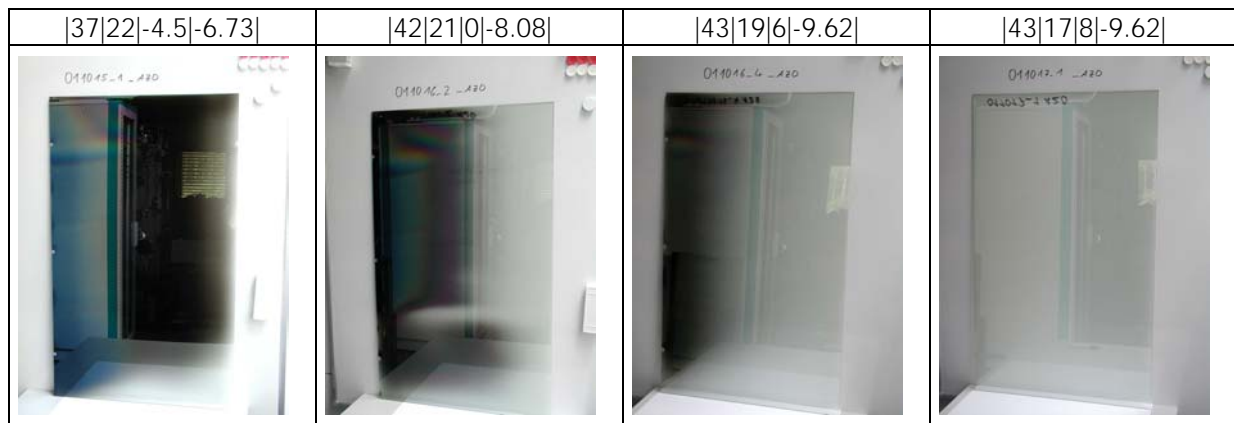


Abb.19: Transparenz der Glasscheibe bei verändertem Gaseinlass. Die Zahlenwerte über den Bildern geben den O_2 Partialdruck bzw. die Änderung des Gasflusses in % in den jeweiligen Bereichen wieder ($| p_{O_2} \text{ [mPa]} \mid \text{Oben [\%]} \mid \text{Unten [\%]} \mid \text{Mitte [\%]} \mid$).

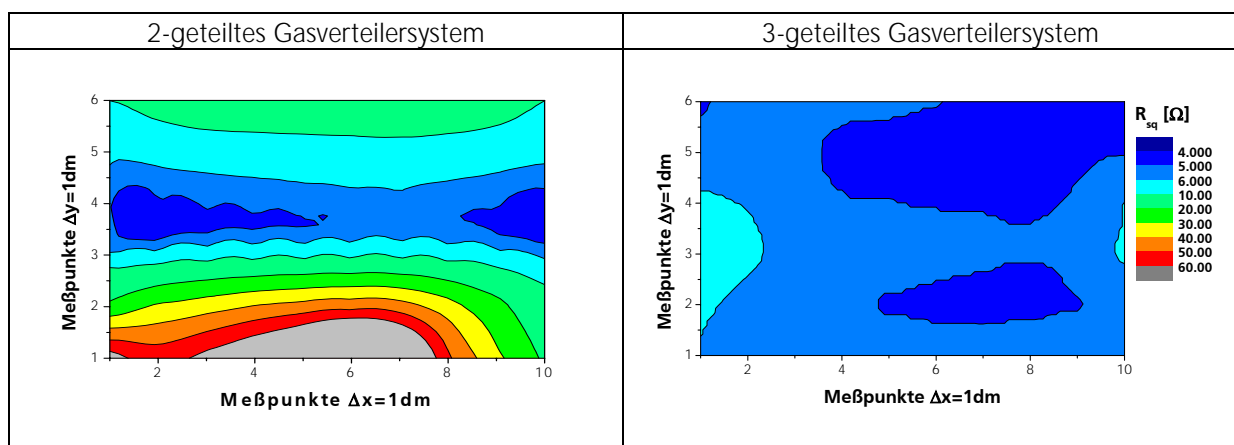


Abb. 20: Homogenitätsänderung des Schichtwiderstandsprofil einer $1000 \times 600 \text{ mm}^2$ Probe mit neuen Reaktivgasverteiler.

4.6 Variation der Depositionsparameter

In der nachfolgenden Tab. 5 ist die Variation der Depositionsparameter Totaldruck p_{tot} und Substrattemperatur T_s in Abhängigkeit vom Partialdruck p_{O_2} aufgetragen. Der Partialdruck, bei dem der spezifische Widerstand das Minimum erreicht, ist Rot gekennzeichnet.

Tab. 5: Variierte Depositionsparameter.

p_{O_2} [mPa]	$p_{\text{tot}}=100$ mPa	$p_{\text{tot}}=450$ mPa	$p_{\text{tot}}=900$ mPa
$T_s=150$ °C	31, 33, 35, 37	30, 32, 33, 34	28, 30, 32, 34, 38
$T_s=200$ °C	17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35	30, 32.5, 35, 40	30, 34, 38, 40, 42, 44, 46

4.7 Abscheideraten

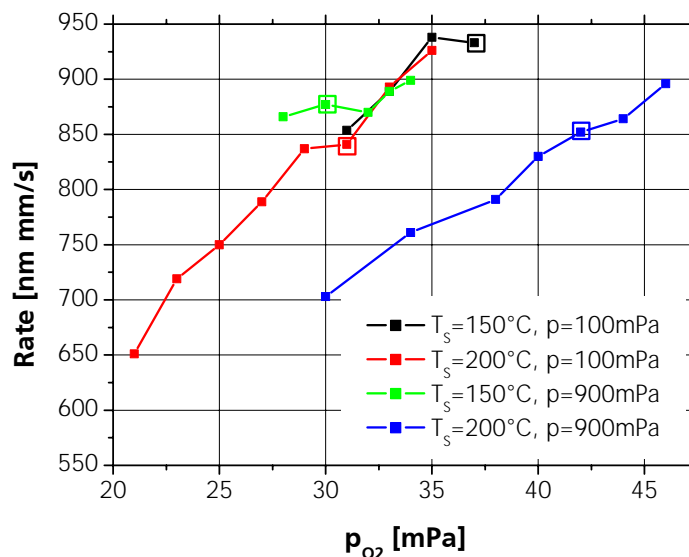


Abb. 21: Abhängigkeit der Beschichtungsrate vom Reaktivgaspartialdrucks p_{O_2} für verschiedene Temperaturen und Totaldrücke.

Die nachfolgende Abb. 21 zeigt die zur Parametervariation zugehörigen Abscheideraten. Es zeigt sich, dass die dynamische Abscheiderate für Schichten

mit dem jeweils besten spezifischen Widerstand mit höherer Substrattemperatur abfällt. Eine Abhängigkeit vom Totaldruck ist nicht zu sehen.

4.8 Schichtwiderstand

In Abb. 22 ist der spezifische Widerstand in Abhängigkeit der variierten Parameter dargestellt. Als Ergebnis lässt sich ein geringerer Widerstand bei höherem Totaldruck feststellen. Des Weiteren ist das Schichtwiderstandsminimum bei höheren Temperaturen im Hinblick auf die Partialdruckvariation stärker ausgeprägt.

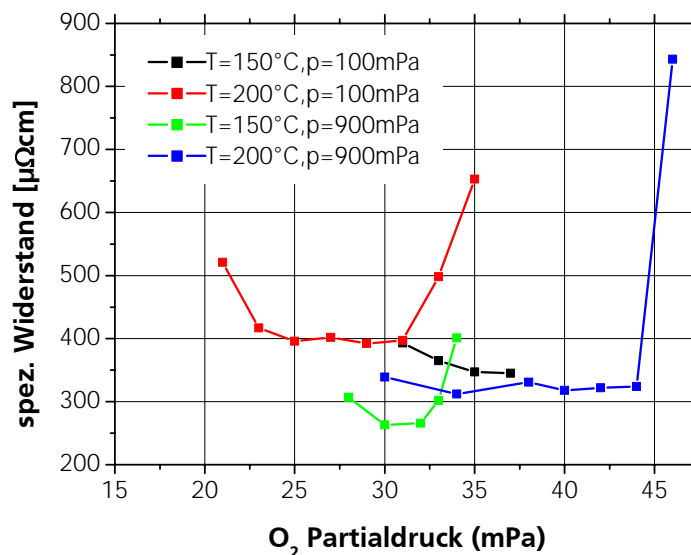


Abb. 22: Abhängigkeit des spezifischen Widerstand vom Reaktivgaspartialdrucks p_{O_2} für verschiedene Temperaturen und Totaldrücke.

Im Kapitel 5.3 wird auf die Schichteigenschaften bei geändertem Partialdruck noch näher eingegangen.

4.9 Optische Eigenschaften der Proben

Abb. 23 und 24 zeigen die modellierten Transmissions-, Reflexions- und Ellipsometriespektren. Die Modellierung erfolgte zum einen mit einem Gauss verbreitertem Lorentz-Oszillator im vorderen Wellenlängenbereich sowie einem Drude-Oszillator für die Ladungsträgerabsorption im Infraroten. Zur Modellierung der Ellipsometriespektren wurden nur die kleineren Haupteinfallswinkel verwendet, da nur bei diesen der Rückseitenreflex

ausgeblendet wurde. Für zukünftige Messungen ist es mittlerweile möglich mit Mikrosputeraufsätzen zu arbeiten, so dass der Rückseitenreflex bei allen üblichen Messwinkeln ausgeblendet ist.

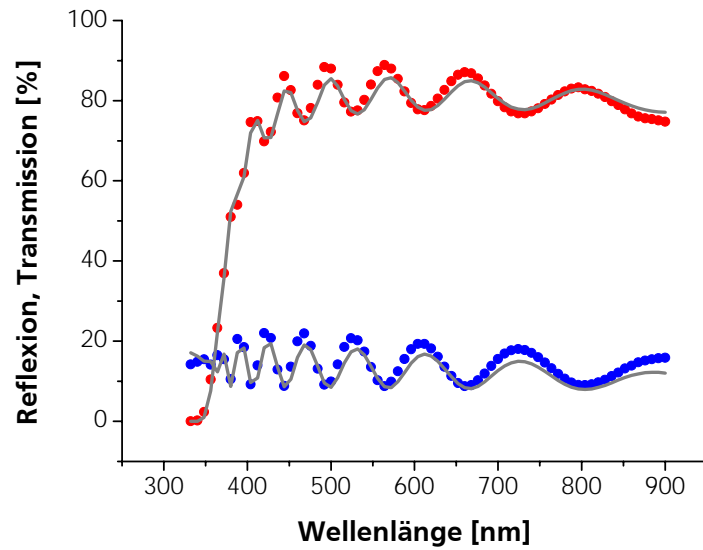


Abb. 23: Anpassung des Modells an die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren.

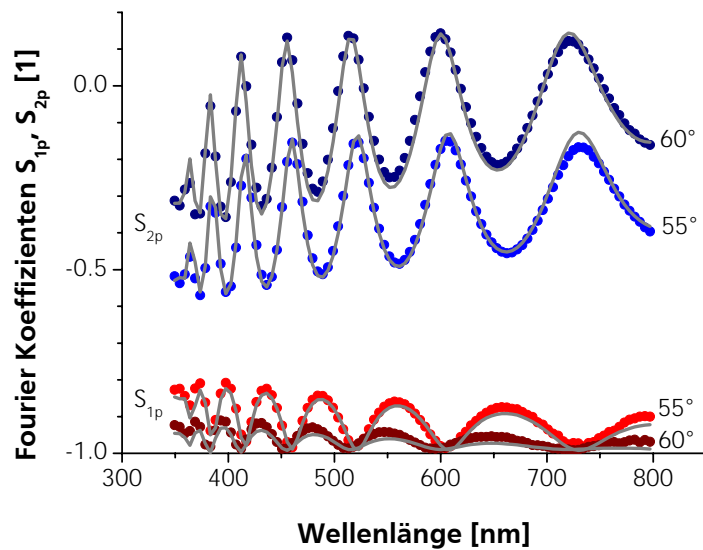


Abb. 24: Anpassung des Modells an die gemessenen Fourier Koeffizienten S_{1p} und S_{2p} .

Als Ergebnis der obigen Auswertung ergibt sich das in den Abb. 25 und 26 wiedergegebene Dispersionsverhalten anhand von Brechzahl und Absorptionsindex, sowie die Schichtdicken der einzelnen Proben.

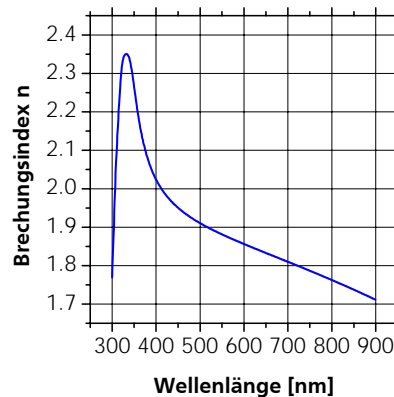


Abb. 25: Brechzahl in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

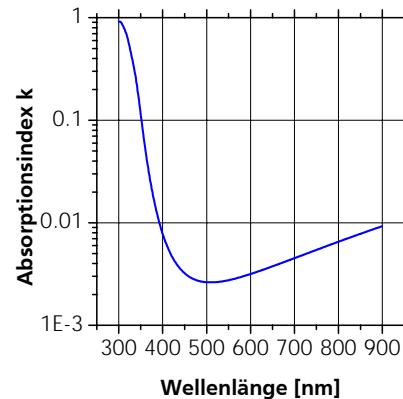


Abb. 26: Absorptionsindex in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Abb. 27 und 28 zeigen die Brechzahl n und den Absorptionsindex k in Abhängigkeit vom Reaktivgaspartialdruck bei einer Wellenlänge von 550 nm (sichtbarer Bereich).

Für beide Parameter ist keine starke Abhängigkeit zu erkennen. Tendenziell ist eine Zunahme der Brechzahl sowie der Absorption mit steigendem Reaktivgaspartialdruck zu erkennen. Für weitergehende Betrachtungen muss ein Optimum von Leitfähigkeit und Transparenz betrachtet werden.

Im Kapitel 7 (Optische Modellierung) wird nochmals ausführlich auf die optischen Eigenschaften der hergestellten Schichten eingegangen.

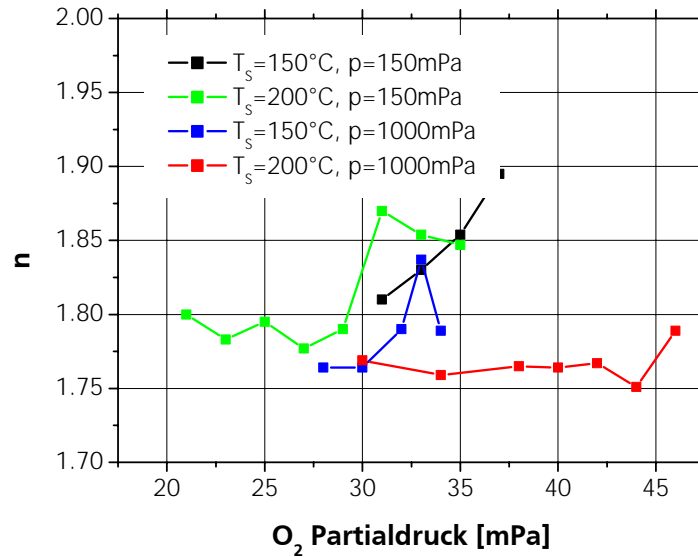


Abb. 27: Brechungsindex bei $\lambda = 550\text{ nm}$ in Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdrucks für unterschiedliche Substrattemperaturen und Ar-Partialdrücke.

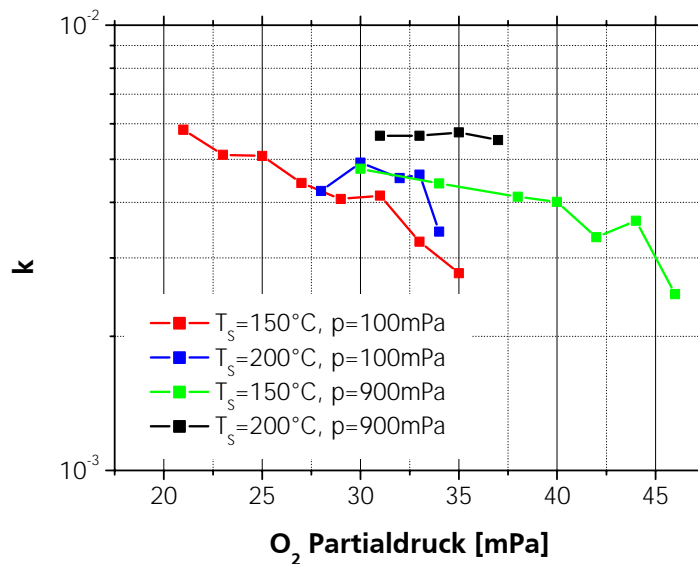


Abb. 28: Absorptionsindex bei $\lambda = 550\text{ nm}$ in Abhängigkeit des Reaktivgaspartialdrucks für unterschiedliche Substrattemperaturen und Ar-Partialdrücke.

5 Neues Magnetron-Konzept - CleanMag-Anordnung

Für Applied Film wurde deren neues Magnetron Konzept, das sogenannte CleanMag (bewegte Magnetsätze) getestet. Im Vergleich mit unbewegten Magnetsätzen wird die Regelung des Sputterprozesses erschwert. Es zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Drehfrequenz der Magnetsätze zur Partialdruckregelung wie in Abb. 29 zu sehen.

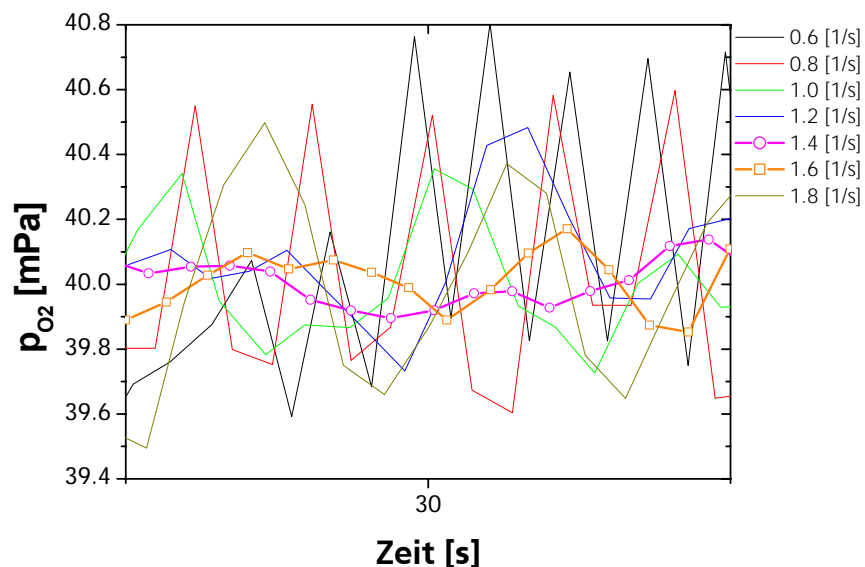


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf der Partialdruckregelung bei unterschiedlichen Drehfrequenzen der CleanMag-Anordnung.

Ein Optimum der Drehfrequenz bei statischem Carrier wird bei ca. 1,4 bis 1,6 Umdrehungen pro Sekunde erreicht. Des Weiteren hat auch die Position der Lambda-Sonde einen Einfluss auf das Regelverhalten. Es war z.B. nicht möglich eine stabile Prozessregelung zu erhalten, wenn die Lambda-Sonde am Transmissionsflansch zwischen den Targets positioniert war. Der Grund dafür lag in der starken Druckschwankung am Target, welche durch die Bewegung des Plasmas verursacht wurde.

Die Bilder in Abb. 30 zeigen die verschiedenen Targets nach einer gewissen Sputterzeit. Für das Target mit unbewegtem Magnetsatz sind Redepositionszonen (Flitter) zu erkennen. Diese treten beim CleanMag durch die Bewegung der Magnetsätze nicht mehr auf da das Target nahezu komplett bis zum Rand gesputtert wird.



a) Target bei unbewegtem Magnetsatz

b) Target bei bewegtem Magnetsatz

Abb. 30: Targetzustände durch bewegte bzw. unbewegte Magnetsätze.

5.1 CleanMag-Prozess

In Abb. 31 ist die mittels der Lambda Sonde stabilisierte S-Kurve wiedergegeben.

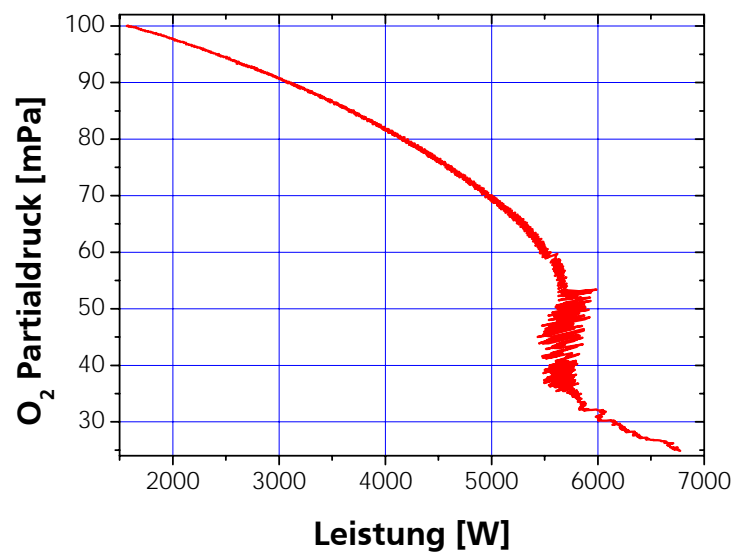


Abb. 31: Mittels Lambda-Sonde stabilisierte S-Kurve für den ZnO:Al Prozess bei 66 sccm O₂ durchgeführt mit der CleanMag-Anordnung

Die Lambda Sonde war auf der Sputteranlage angebracht, um eine möglichst geringe Druckschwankung aufgrund des bewegten Plasmas zu erhalten. Die Gasentnahme erfolgte durch ein Rohr in Substratnähe.

Die PID-Parameter mussten für den jeweiligen Partialdruckbereich getrennt angepasst werden. Des Weiteren wurde nur ein PEII-Generator verwendet, da die Regelung mit zwei Generatoren aufgrund der Latenzzeiten im Master/Slave-Betrieb nicht möglich war.

5.2 Depositionsbedingungen

Im Hinblick auf die Homogenität und Optimierung der Prozessregelung, wurden Beschichtungsexperimente unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Zum einen wurde der Totaldruck im Bereich 300 mPa bis 1000 mPa variiert, zum anderen wurde eine Temperaturvariation vorgenommen. In Tab. 6 sind dazu die Depositionsparameter aufgeführt.

Tab. 6: Depositionsbedingungen für den reaktiven ZnO:Al –Sputterprozess an der A700V in CleanMag-Anordnung.

Prozess	CleanMag™, sinusförmige Anregung (AE PE II Generator), PK 750 Katoden, dynamische Beschichtung		
Systemparameter	Target-Substrat-Abstand	d_{ST}	90 mm
	Targetmaterial		Zn: 1,5 wt% Al, 4N
	Ar-Fluss	q_{Ar}	2 x 100, 2 x 80 sccm
	O ₂ -Fluss	q_{O_2}	66 sccm,
	Substrattemperatur	T_s	150 °C, 200 °C
	Carrier-Geschwindigkeit	v_c	1 mm/s
	CleanMag-Frequenz	f	1,6 Hz
Prozessparameter	Entladungsleistung	P	6 ... 8 kW
	O ₂ -Partialdruck	p_{O_2}	30 ... 60 mPa
	Ar-Partialdruck	p_{Ar}	300, 600, 900 mPa
	Prozesskontrolle		$P = f(p_{O_2})$
	Floatgläser		1000 x 600 mm ²

5.3 Beschichtungshomogenität und Schichteigenschaften

Die Optimierung der Beschichtungshomogenität wurde mit dem dreigeteilten Gaseinlasssystem durchgeführt. Die Gasverteilung wurde gegenüber der vorherigen Einstellung in der konventionellen Anordnung nicht geändert. Zur Bestimmung der Homogenität wurde mit einem induktiven Handsensor im Raster von 10 x 10 mm² der Schichtwiderstand bestimmt. In Abb. 32 sind verschiedene Proben, die unter den angegebenen Depositionsbedingungen



hergestellt wurden, dargestellt. Die Homogenität des Schichtwiderstands liegt bei $\Delta d/d < 5\%$ für Substratgrößen von $500 \times 600 \text{ mm}^2$, was dem zu Projektbeginn angestrebte Ziel entspricht. Die in der Abb. 32 angegebenen Schichtdicken wurde aus den optischen Daten ermittelt. Die spektroskopischen Messungen erfolgten an einem Teilstück aus der Mitte des beschichteten Substrates.

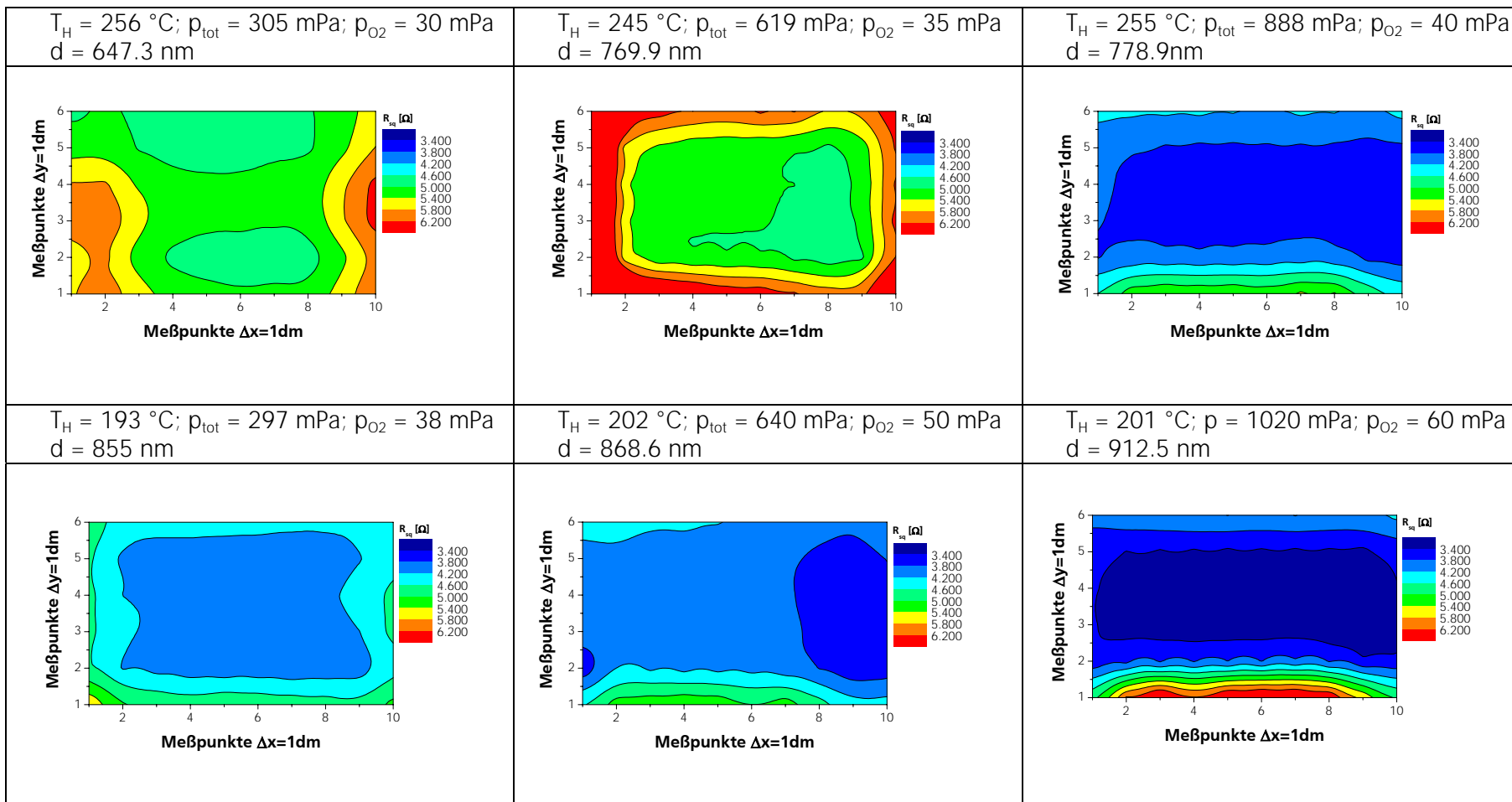


Abb.32: Homogenität des Schichtwiderstandes bei verschiedenen Drücken und Temperaturen an optimierten Arbeitspunkten. Die Schichtdicke wurde nach dem zerschneiden der Substrate in der Mitte durch optische Anpassung der Ellipsometrie-, Reflexions- und Transmissionspektren bestimmt.

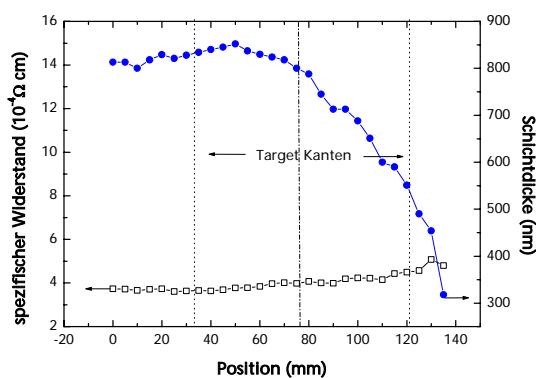
6 Schichteigenschaften von Schichten hergestellt in TwinMag- und CleanMag-Anordnung

Um die Einsetzbarkeit der bewegten Magnetsätze in der industriellen Fertigung evaluieren zu können wurden die Eigenschaften der mit TwinMag- bzw. CleanMag-Technologie deponierten Schichten miteinander verglichen. Um dabei den Einfluss der Substratbewegung bei der dynamischen Beschichtung ausblenden zu können wurden Schichten zunächst auf ruhende Substrate hergestellt. Aus solchen statischen Abdrücken können insbesondere Informationen über den Beschichtungsprozess im Plasmarandgebiet gewonnen werden. Diese Zonen spielen bei der späteren Fertigung mit bewegten Substraten zu Beginn und zum Ende der Beschichtung eine große Rolle.

6.1 Statische Beschichtung

Abb. 33 zeigt die Schichtwiderstands- und Dickenprofile der statischen Abdrücke von TwinMag- und CleanMag-Anordnung.

a) statischer Abdruck der TwinMag-Anordnung



b) statischer Abdruck der CleanMag-Anordnung

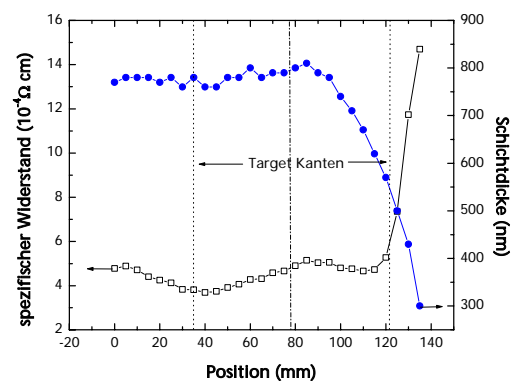
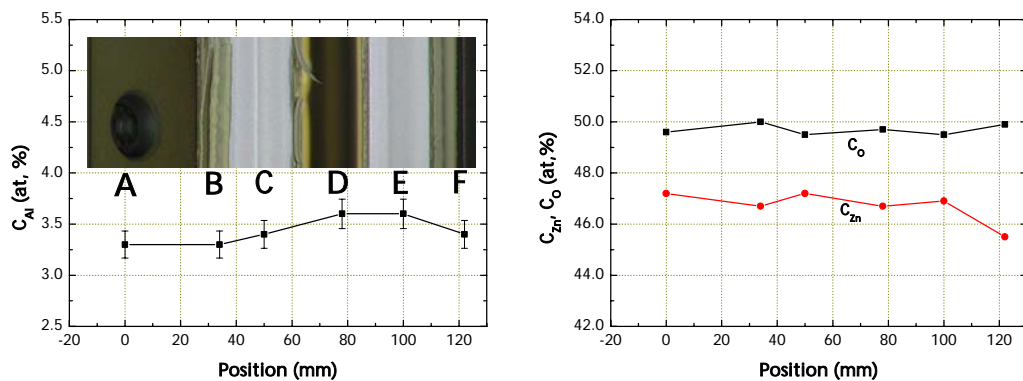


Abb. 33: Spezifischer Widerstand statisch gesputterter Schichten mit unterschiedlichen Magnetron Anordnungen.

Die statischen Abdrücke zeigen keinen signifikanten Effekte wie z. B. durch das Bombardement mit hochenergetischen Sauerstoffionen gegenüber dem Sputtergraben. Der Abfall des Schichtwiderstandes am Targetrand ist zum einen bedingt durch die geringere Schichtdicke, zum anderen durch einen niedrigeren Grad an Kristallinität. Die Bewegung der Plasmatorii verursacht bei statischen

Abdruck in der CleanMag-Anordnung einen späteren Abfall der Schichtdicke zum Targetrand.

Abb. 34 zeigt die mittels EPMA gemessene chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Targetposition. Abb. 34(a) ist eine um 10 % erhöhte Aluminiumkonzentration am Targetrand zu sehen. Dieser Effekt kann möglicherweise auf das schon oben erwähnte hochenergetische Bombardement durch Sauerstoffionen zurückgeführt werden. Abb. 34(b) zeigt eine homogene Verteilung des Zink- und Sauerstoffanteils.

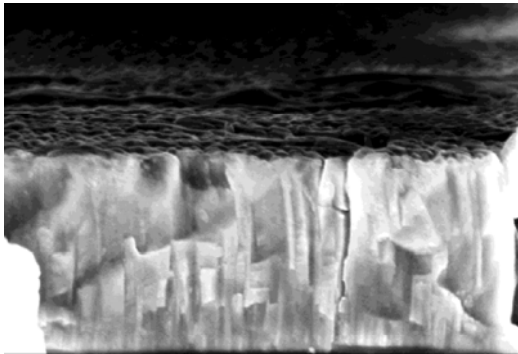


a) Aluminiumkonzentration in Abhängigkeit von den Targetpositionen A bis F.

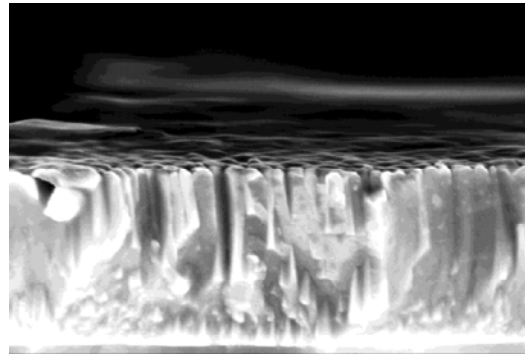
b) Zink- und Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Targetposition.

Abb. 34: Chemische Zusammensetzung einer ZnO:Al-Schicht beim statischen Abdruck in TwinMag Anordnung.

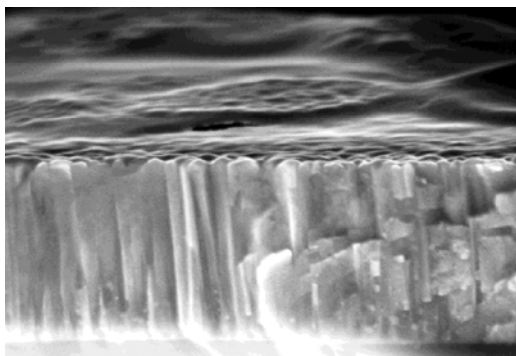
In Abb. 35 werden für die in Abb. 34 gezeigten Targetpositionen jeweils REM-Querschnitt-aufnahmen gezeigt. In den Bereichen A bis D zeigt sich ein säulenartiges Wachstum mit einer lateralen Korngröße von 40 bis 80 nm. Die Bereiche E und F zeigen eine poröse Struktur mit kleinerer Korngröße von 30 bis 50 nm. Diese ist bedingt durch die Abnahme des Bombardement von energiereichen Teilchen im Randbereich. Die TwinMag-Anordnung sorgt gerade im Bereich zwischen den Targets für eine erhöhte Plasmadichte, da die Elektronen zwischen Anode und Katode eingeschnürt werden. Dies führt wiederum zu einer höheren Ionenenergie zwischen den Targets.



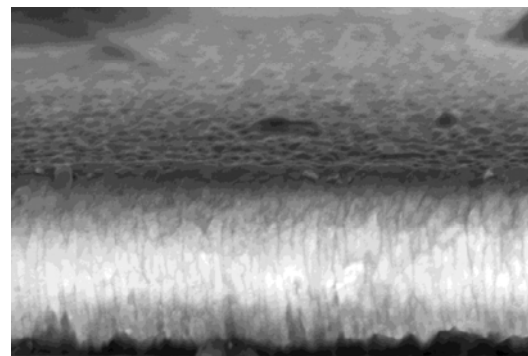
Targetposition A



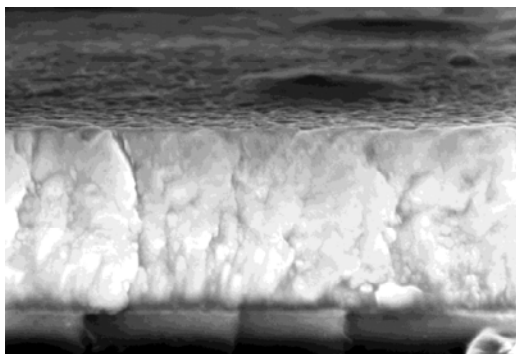
Targetposition B



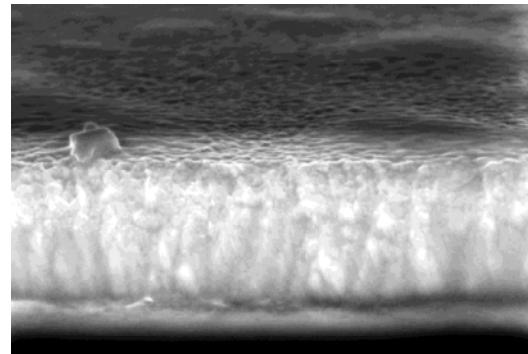
Targetposition C



Targetposition D



Targetposition E



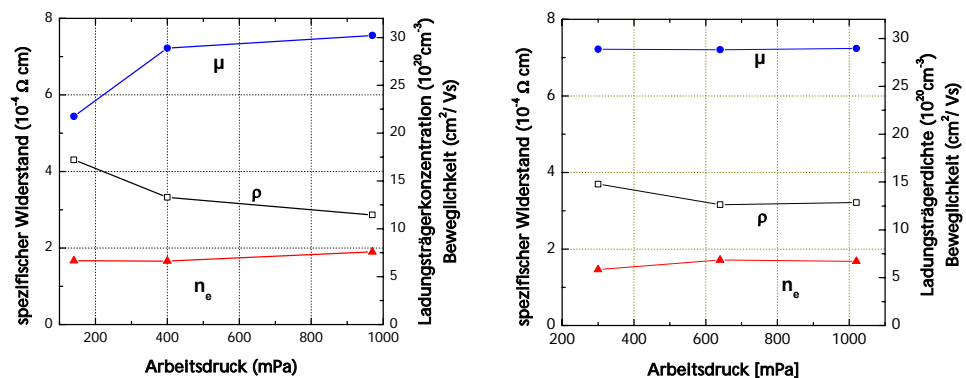
Targetposition F

Abb. 35: REM-Aufnahmen an verschiedenen Targetpositionen (siehe Abb. 34) beim statischen Abdruck in TwinMag Anordnung

6.2 Dynamische Beschichtung

6.2.1 Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Druck

Die Abb. 36 zeigt die elektrische Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit vom Totaldruck für beide Magnetron-Konzepte.



a) TwinMag-Anordnung.

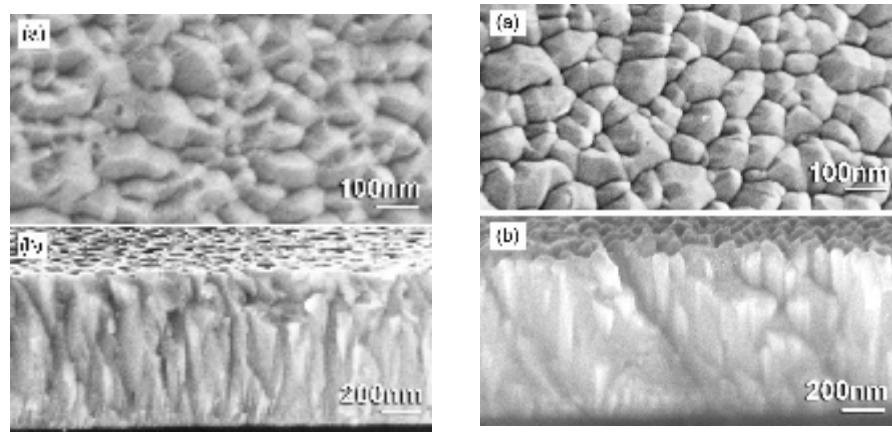
b) CleanMag-Anordnung.

Abb. 36: Elektrische Schichteigenschaften (spezifischer Widerstand, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit) der ZnO:Al Schichten bei unterschiedlicher Magnetron-Anordnung

Der spezifische Widerstand wurde aus der optisch bestimmten Dicke und dem Schichtwiderstand aus 4-Punktmessungen ermittelt. Die Beweglichkeit und die Ladungsträgerdichte wurden mittels Hallmessungen bei Raumtemperatur bestimmt. Für beide Anordnungen ist eine Verbesserung der elektrischen Schichteigenschaften mit steigendem Totaldruck zu erkennen. Dies ist für die TwinMag Schichten allerdings wesentlich stärker ausgeprägt. Der Schichtwiderstand erniedrigt sich aufgrund der besseren Beweglichkeit sowie der höheren Ladungsträgerdichte mit steigendem Totaldruck.

Die Abb. 37 zeigt REM-Querschnittsaufnahmen typischer, mit dem TwinMag dynamisch hergestellter ZnO:Al-Schicht bei unterschiedlichen Totaldrücken. Zum einen ist bei beiden Drücken zu erkennen, dass die Schichten ein säulenartiges Wachstum, wie sie auch bei dem statischem Abdruck in den Targetbereichen A-D zu sehen sind, zeigen. In der planaren Ansicht ist eine facettierte Kristalloberflächenstruktur zu erkennen. Im Querschnitt zeigt sich eine verbesserte Kristallstruktur bei höherem Totaldruck. Dies erklärt auch die höhere Beweglichkeit der Ladungsträger.

Bei der Deposition mit dem CleanMag ist die Verbesserung weniger stark ausgeprägt.



a) 320 mPa Totaldruck.

b) 920 mPa Totaldruck.

Abb. 37: REM-Aufnahmen von dynamische Beschichtungen in TwinMag Anordnung bei unterschiedlichem Totaldruck in Draufsicht und im Querschnitt.

6.2.2 Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 38 zeigt die elektrische Eigenschaften einer ZnO:Al-Schicht in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die Schichten wurden bei einem Totaldruck von 400 mPa, einem Sauerstoffpartialdruck von 27 mPa bei einer Leistung von 3,3 kW hergestellt. Alle Proben wurden dynamisch mit der TwinMag-Anordnung beschichtet.

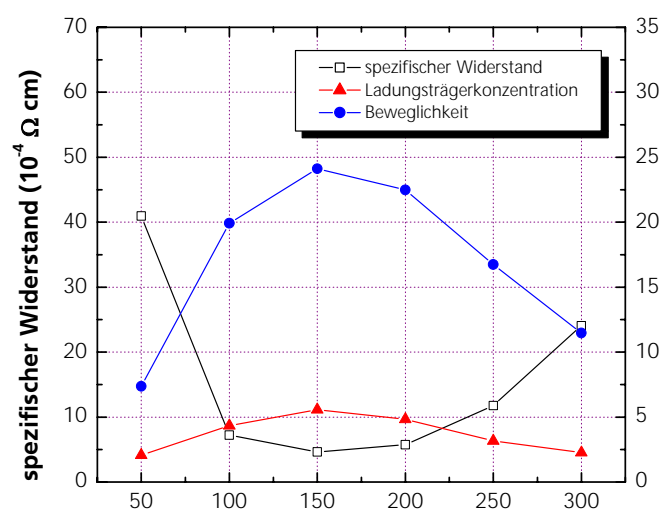


Abb. 38: Elektrische Schichteigenschaften (spezifischer Widerstand, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit) der ZnO:Al Schichten bei unterschiedlicher Beschichtungstemperatur

Für steigenden Temperaturen bis 150 °C fällt zunächst der Schichtwiderstand. Dies wird verursacht durch den monotonen Anstieg der Anzahl der Ladungsträger und dem Ansteigen der Beweglichkeit. Bei höherer Temperatur steigt der spezifische Widerstand wieder an. Der Anstieg der Beweglichkeit für Temperaturen bis 150 °C wird verursacht durch die verbesserte Kristallinität der Schichten (siehe z.B. Abbildung 40). Bei hoher Substrattemperatur führt die Zn-Desorption aufgrund des hohen Zn-Dampfdruck zur Desorption überschüssiger Zn-Atome, so dass transparente, mit Al angereicherte Schichten resultieren [Sz99b]. Aufgrund der hohen Al-Konzentration und des damit verbundenen Al_2O_3 -Einbaus steigt der Schichtwiderstand an.

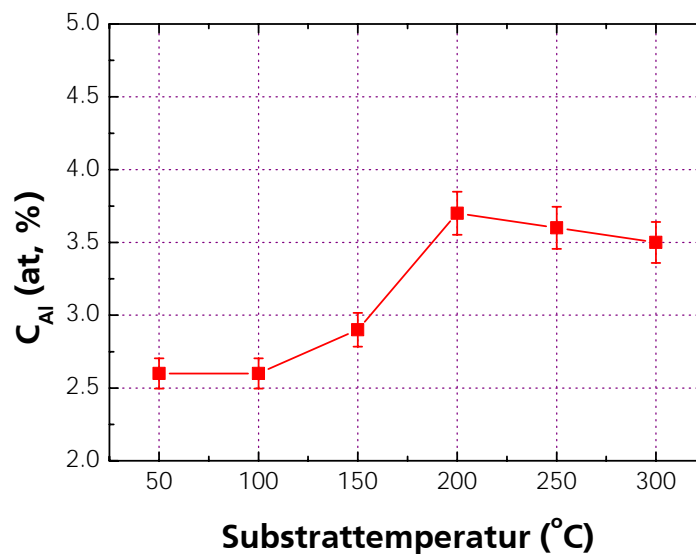


Abb. 39: Al-Konzentration einer ZnO:Al-Schicht bei unterschiedlicher Herstellungstemperatur.

Abb. 39 zeigt hierzu die Aluminium-Konzentration in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur. Die Quantitative Analyse erfolgte mit einer EPMA-Messung. Die Abbildung zeigt, dass die Al-Konzentration sich auf einem niedrigen Niveau unter 100 °C befindet. Danach erfolgt ein starker Anstieg der Al-Konzentration bis 200 °C. Bei noch höherer Temperatur findet keine signifikante Änderung mehr statt. Dies ist möglicherweise auf das Gleichgewicht zwischen adsorbierten und desorbierten Atomen zurück zu führen (siehe unten).

Abb. 40 zeigt REM-Aufnahmen des Querschnittes von ZnO:Al-Schichten die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Bei der bei 50 °C hergestellten Probe dominiert das Wachstum der hexagonalen Phase. Die Schicht weist eine hohe Oberflächenrauigkeit von 8,1 nm auf. Abb. 41 zeigt hierzu die RMS Rauigkeit der bei unterschiedlicher Temperatur hergestellten Schichten. Die Schicht weist vielflächige Körner auf und zeigt klar die durch das Thornton Modell [Th74] gegebene Wachstumszone I. Die Größe der Körner liegt

zwischen 40 und 80 nm. Für steigende Substrattemperaturen von 100 °C zeigt der Film eine säulenartige Struktur. Die Korngröße nimmt auf 20 bis 45 nm ab und die RMS Rauigkeit fällt auf 4,4 nm bei der bei 150 °C hergestellten Schichten. Dies ist bedingt durch die höhere Oberflächendiffusion der Atome bei höherer Temperatur.

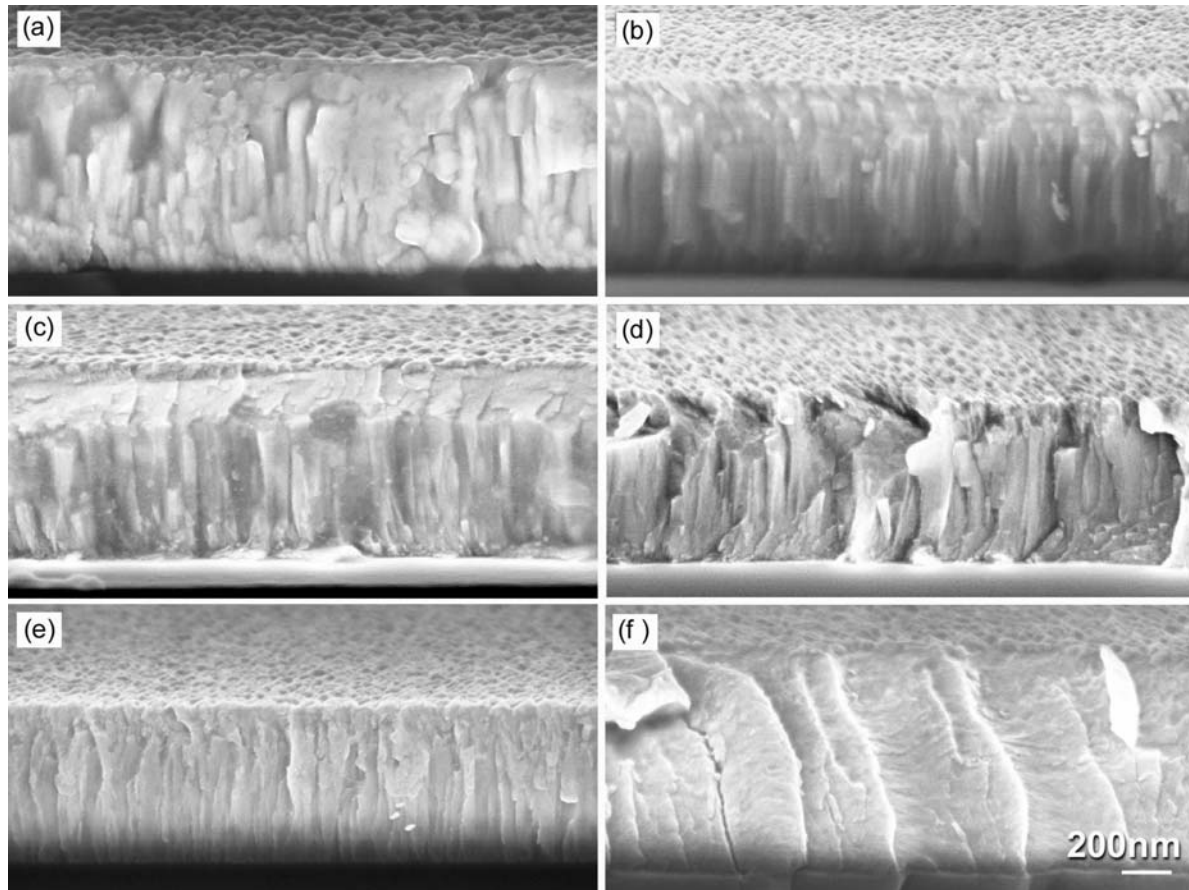


Abb. 40: REM-Aufnahmen bei unterschiedlicher Temperatur hergestellter ZnO:Al-Schichten von (a) 50 °C bis (f) 300 °C.

Bei einer Temperatur von 300 °C verringert sich das Säulenwachstum bei gleichzeitigem Anstieg der Korngröße von 30 auf 55 nm. Die Wachstumsraten der Schichten, zu sehen in Abb. 42, zeigen eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Die Beschichtungsrate fällt mit steigender Substrattemperatur und erreicht einen Sättigungswert bei Temperaturen größer als 250 °C.

Der Haftkoeffizient der gasförmigen Atome auf dem Substrat steigt mit fallender Temperatur an, was zu einer verringerten thermische Desorption vom Substrat führt. Dies führt letztendlich zum Anstieg der Wachstumsrate. Auf der anderen Seite führt eine niedrige Substrattemperatur und eine daraus

resultierende Limitierung der Oberflächenmobilität der adsorbierten Atome zu einer porösen Schichtstruktur. Die Sättigung wird dadurch erreicht, dass sich zwischen der Anzahl der Atome welche an der Oberfläche adsorbieren und deren, die diese durch Desorption verlassen, ein Gleichgewicht einstellt [Ki97].

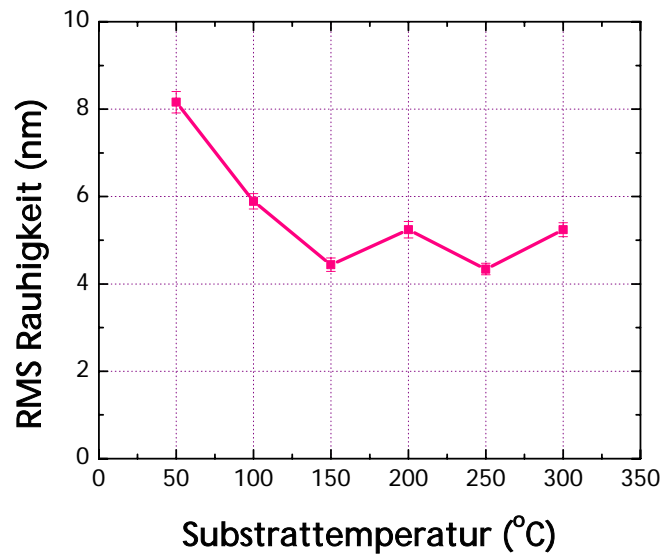


Abb. 41: RMS-Rauigkeit bei unterschiedlicher Temperatur hergestellter ZnO:Al-Schichten.

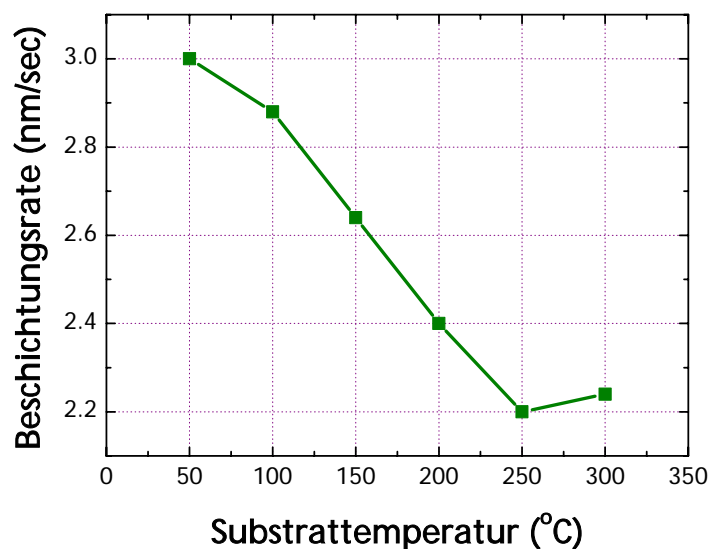


Abb. 42: Depositionsrate in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur

6.3 Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Sauerstoffpartialdruck wurde schon in Abb. 22 gezeigt. Es zeigte sich, dass nur in einem schmalen Bereich ein niedriger Schichtwiderstand erhalten werden kann. Die Breite des Bereiches ist zudem noch Abhängig von dem Totaldruck und der Beschichtungstemperatur. In Abb. 43 sind nun zusätzlich zum Schichtwiderstand die Beweglichkeit und die Konzentration der Ladungsträger gezeigt. Die Schichten wurden bei einem Totaldruck von 100 mPa bei einer Substrattemperatur von 200 °C hergestellt. Die Sputterleistung lagen zwischen 4 kW und 4,2 kW. Das Minimum des spezifischen Widerstandes wird bei 25 mPa erreicht. In diesem Bereich hat die Ladungsträgerkonzentration ihr Maximum. Für die spätere Eigenschaft innerhalb der Solarzelle ist allerdings das Maximum der Beweglichkeit, welches bei 29 mPa liegt, von größerer Bedeutung, da die optischen Eigenschaften, wie wir später noch sehen werden, stark von der Streuung der Elektronen an ionisierten Störstellen abhängen.

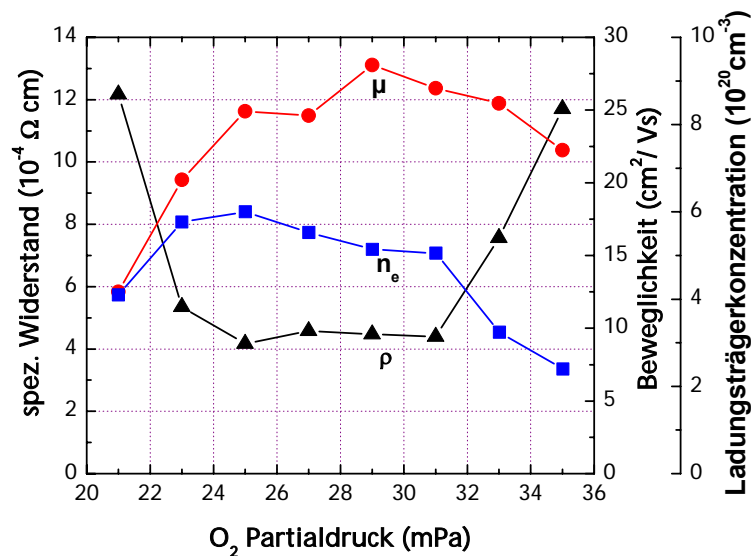


Abb. 43: Depositionsrate in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur

7 Substratreinigung und Ätzverhalten der ZnO:Al-Schichten

Auf das Ätzverhalten der abgeschiedenen ZnO:Al-Filme im Hinblick auf das Light Trapping innerhalb der a-Si:H Solarzelle wird hier nur kurz eingegangen, da diese Problematik eingehend von dem Projektpartner IPV am Forschungszentrum Jülich untersucht wurde.

7.1 Substratreinigung

Bei den durchgeführten Arbeiten hat sich die Substratreinigung als problematisch herausgestellt. Sie hat direkt einen Einfluss auf das nach der Beschichtung durchgeführte Ätzen. So zeigen die weniger gut gereinigten Substrate durchweg Schlieren. Dies gilt insbesondere nach der Reinigung der großen Substrate in der normalerweise zur Entfettung von Metallteilen benutzten großen Reinigungsanlage des Fraunhofer IST. Dies ist entweder auf Reinigungsmittelrückstände oder eine mögliche Kontamination der Becken durch zuvor durchgeführte Reinigungen zu erklären. Dagegen trat die Schlierenbildung der in der kleinen Reinigungsanlage des Fraunhofer IST gereinigten Substrate deutlich weniger häufig auf. Abb. 44 zeigt eine schematische Skizze dieser Anlage, welche allerdings nur für Substratgrößen bis 500 x 600 mm² verwendet werden kann.

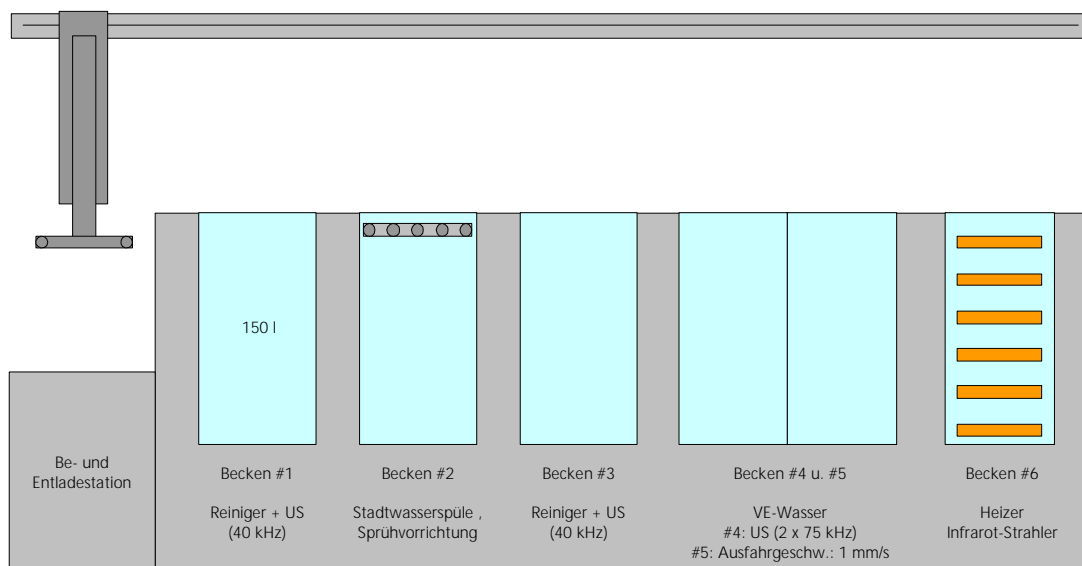


Abb. 44: Schematische Skizze der kleinen Reinigungsanlage.

Aufgrund der negativen Erfahrung mit der großen Reinigungsanlage wurden deshalb die großen Substratformate in einer Bürstenwaschanlage der Firma Interpane in Lauenförde gereinigt. Aufgrund der starken Verschmutzung der Scheiben reicht diese Bürstenreinigung jedoch in den meisten Fällen nicht aus.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses des Reinigungsprozesses wurden Borofloat Substrate der Größe 300 x 300 mm² unterschiedlich gereinigt und anschließend beschichtet. Das Borofloat hatte den Vorteil, dass es einzeln verpackt und gereinigt angeliefert wurde und somit nur durch das Verpackungsmaterial verunreinigt wurde. Für die Reinigung wurde zum einen der IST Standardreinigungsprozess verwendet und zum anderen eine einfache Ultraschallreinigung mit VE-Wasser (als Vergleich zur Bürstenwaschanlage).

In einem weiteren Schritt wurde die große Reinigungsanlage mit einem Reinigungssystem ausgestattet, wie es bei der Reinigung von Displays verwendet wird (Schott-Prozess) und damit die großformatigen Scheiben gereinigt.

7.2 Ätzen großformatiger Scheiben

Zur Herstellung von Modulen im Format 1000 x 600 mm² wurden die beschichteten Scheiben in der in Abb. 45 zu sehenden Reinigungsanlage geätzt.

Jedes Becken der Reinigungsanlage hat ein Volumen von 500 l. In ersten Vorversuchen wurden die Scheiben in 0,4 % HCl für wenige Sekunden geätzt. Über ein Transportsystem werden die beschichteten Scheiben in die Salzsäure eingetaucht und danach in ein weiteres, mit destilliertem Wasser gefülltes Becken um den Ätzprozess zu stoppen. Ein stärkerer Ätzangriff trat an der Eintauchseite auf. Die Homogenität des Schichtwiderstandes in diesen Vorversuchen war im Randbereich noch nicht ausreichend. Über eine Eignung dieses Prozesses zur nasschemischen Bildung einer Light-Trapping Struktur kann bisher noch keine Aussagen getroffen werden. Gleichfalls wurde eine nur ungenügende Substratreinigung nach dem Ätzen festgestellt. Auf den Scheiben waren Abdrücke der beim Transport zur Sicherung der Scheiben verwendeten Korkstücke wieder zu erkennen.



Abb. 45: Foto der großen Reinigungsanlage am Fraunhofer IST.

Ein genauere Untersuchung dieses Effektes wurde im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt.

8 Optische Modellierung

In der ersten Phase der Arbeiten wurde zunächst ein optisches Modell erstellt, welches in vereinfachter Form die quantitative Beschreibung der optischen und elektrischen Eigenschaften der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichtsysteme ermöglicht.

Weiterhin wurden Untersuchungen begonnen um festzustellen, inwiefern eine Regelung des reaktiven Mittelfrequenz-Sputterprozesses (RMFMS) zur Deposition von ZnO:Al-Schichtsystemen nach Maßgabe einer optischen in-situ Messung der Schichteigenschaften möglich und technisch sinnvoll ist. Für diesen Zweck wurde das am Fraunhofer IST vorhandene UV-VIS-Spektroellipsometer Sentech SE 800 zum UV-NIR-Spektroellipsometer Sentech SE 850 ausgebaut, so dass die ellipsometrische Charakterisierung der Proben in dem für die elektrische Leitfähigkeit der Proben besonders relevanten NIR-Bereich möglich wird.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeiten besteht im Aufbau einer Spektrophotometer-Einheit zur ex-situ Charakterisierung der Proben nach dem Beschichtungsprozess.

8.1 Charakterisierung der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichtsysteme mittels ex-situ Spektroellipsometrie

8.1.1 Modellierung der optischen Schichteigenschaften

Die quantitative Modellierung der optischen Spektren ist eine wesentliche Voraussetzung für eine Prozessregelung auf der Basis optischer in-situ Messungen. Ein solches Modell muss zwei Dinge leisten:

1. Die Modellierung der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ für die verwendeten Materialien.
2. Die Modellierung des Schichtaufbaus unter Berücksichtigung der Schichtstruktur und der Oberflächenmorphologie.

Nachfolgend wird ein einfaches, auf der klassischen Dispersionstheorie basierendes Modell vorgestellt, welches eine quantitative Beschreibung der elektrischen und optischen Schichteigenschaften in brauchbarer Näherung ermöglicht.

8.1.2 Modellierung der dielektrischen Funktion

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ von TCO-Schichtsystemen wie ZnO:Al, SnO₂:F und In₂O₃:Sn aus den Suszeptibilitätsbeiträgen der Valenzelektronen (VE), der freien Ladungsträger (FC) und der optischen Phononen (PH) zusammensetzt [Ha86]:

$$\varepsilon = 1 + \chi^{VE} + \chi^{FC} + \chi^{PH} \quad (1)$$

Im hier relevanten Spektralbereich vom UV bis zum NIR tragen primär die Valenzelektronen und die freien Ladungsträger zur optischen Dispersion bei, während der Beitrag der Gitterschwingungen vernachlässigt werden kann.

Die Dispersion der freien Ladungsträger und der Valenzelektronen kann bereits auf der Basis der klassischen Dispersionstheorie im Drude-Lorentz-Oszillatormodell formuliert werden. In dieser Näherung [Ke63, Wo72] wird der Beitrag der freien Ladungsträger zur optischen Dispersion durch die Plasmafrequenz ω_p und die Dämpfung ω_τ eines Druderelaxators erfasst. Der Einfluss der Fundamentalabsorption kann dann für Photonenenergien unterhalb der Bandlücke durch die Dispersion eines Lorentzoszillators mit den Parametern Resonanzfrequenz Ω_0 , Amplitude Ω_p und Dämpfung Ω_τ beschrieben werden. Für die komplexe dielektrische Funktion (DF) gilt damit in Abhängigkeit der Wellenzahl ν :

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\text{inf}} - \frac{\omega_p^2}{\nu^2 + i\omega_\tau \nu} + \frac{\Omega_p^2}{\Omega_0^2 - \nu^2 - i\Omega_\tau \nu} \quad (2)$$

Die reelle Größe ε_{inf} berücksichtigt hier die Beiträge der Valenzelektronen außerhalb der Fundamentalabsorption.

Im Drude-Lorentz-Modell sind der spezifische Widerstand ρ , die Ladungsträgerdichte n_e und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ mit den spektroskopischen Parametern ω_p und ω_τ verknüpft. Mit der effektiven Masse der Leitungselektronen m^* und der Elementarladung e_0 gilt:

$$\mu = \frac{e_0}{\omega_\tau m^*} \quad (3)$$

$$n_e = \frac{\varepsilon_0 m^* \omega_p^2}{e_0^2} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{1}{e_0 n_e \mu} = \frac{\omega_\tau}{\varepsilon_0 \omega_p^2} \quad (5)$$

Die Parameter der DF werden durch das Anpassen eines optischen Modells für das Schichtsystem an die ellipsometrischen und photometrischen Spektren bestimmt. Für die effektive Masse m^* der Leitungselektronen in ZnO gilt nach [Ma96] $m^* = 0.24 \dots 0.28 m_0$, wobei m_0 die Ruhemasse des Elektrons beschreibt.

Numerisch gelten die Beziehungen:

$$\mu [\text{cm}^2/(\text{Vs})] = 9339 / (\omega_\tau [\text{cm}^{-1}] m^*) \quad (6)$$

$$n_e [\text{cm}^{-3}] = 1,114 \times 10^{13} (\omega_p [\text{cm}^{-1}])^2 m^* \quad (7)$$

$$\rho [\Omega\text{cm}] = 59,98 \frac{\omega_\tau [\text{cm}^{-1}]}{(\omega_p [\text{cm}^{-1}])^2} \quad (8)$$

8.1.3 Modellierung des Schichtaufbaus

Die optischen Eigenschaften von TCO-Schichtsystemen werden zum einen durch die optischen Eigenschaften des TCO-Materials, zum anderen durch die Morphologie des Schichtsystems bestimmt. Kolumnares Wachstum und Oberflächenrauigkeit der Schichten können durch eine tiefenabhängige Leerstellenkonzentration erfasst werden.

Dies gelingt durch die Theorie der effektiven Medien, die für Mehrkomponenten-Systeme eine Berechnung der effektiven dielektrischen Funktion ermöglicht. Grundlage dieser Theorie ist die Clausius-Mosotti-Beziehung zur Berechnung der DF. Im Bruggemann-Modell gilt für die DF ε eines aus n Komponenten bestehenden Systems:

$$\sum_{j=1}^n \frac{f_j (\varepsilon_j - \varepsilon)}{(\varepsilon_j + 2\varepsilon)} = 0 \quad (9)$$

Die Größen ε_i und f_j bezeichnen dabei die DF und den Volumenanteil der i . Komponente. Die Oberflächenrauigkeit der Proben kann berücksichtigt werden, indem eine Oberflächenrandschicht als Zweiphasen-Modell mit fester Leerstellenkonzentration angenommen wird, wobei die Dicke dieser Randschicht den experimentell aufgenommen Spektren entsprechend angepasst wird.

Unsere bisherigen Arbeiten zur ex-situ Charakterisierung der optischen Eigenschaften von reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichtsystemen haben gezeigt [St98], dass die optischen Eigenschaften der technisch relevanten

hochqualitativen Proben (farbneutral, spezifischer Widerstand $\rho < 1000 \mu\Omega\text{cm}$) in guter Näherung im Zweischichtmodell mit dem Aufbau

Luft / Glassubstrat / ZnO:Al / OF-Schicht / Luft

beschrieben werden können. Die Dispersion des ZnO:Al wird dabei im klassischen Oszillatormodell nach Drude-Lorentz beschrieben. Die Rauigkeit der Probe kann durch das Einführen einer Oberflächenschicht erfasst werden, die als effektives Medium nach Bruggemann mit einer Void-Konzentration von 50 Vol. % ausgelegt ist.

8.1.4 Anwendung auf reaktiv gesputterte ZnO:Al-Schichtsysteme

In den bisher durchgeführten Arbeiten wurden die optischen Eigenschaften der Proben wie folgt untersucht:

- I. Aufnahme von Transmissions- und Reflexionsspektren im Spektralbereich von $\lambda = 250 \dots 2500 \text{ nm}$ mit dem Spektrophotometer Cary 5.
- II. Aufnahme der ellipsometrischen Spektren $S_1(\lambda)$ und $S_2(\lambda)$ mit dem Spektroellipsometer Sentech SE 800 im Spektralbereich von $\lambda = 350 \dots 850 \text{ nm}$.
 - a. Ursprünglich wurden die Proben mit und ohne Retarder sowie mit aufgerauter Probenrückseite vermessen.
 - b. Mittlerweile kann bei TCO-Schichten auf Glas auf die Verwendung des Retarders und auf das Aufrauen der Rückseite verzichtet werden.
- III. Simultanes Anpassen der ellipsometrischen und photometrischen Spektren mit dem Programm Advanced Fit. Die Transmissionspektren werden dazu im gesamten Spektralbereich in der Anpassung berücksichtigt. Für die Reflexionsspektren wird hingegen standardmäßig nur der Bereich $\lambda = 850 \dots 2500 \text{ nm}$ ($E = 0,496 \dots 1,459 \text{ eV}$) angepasst. Die Reflexionsmessung erfolgt in VW-Konfiguration, so dass gegenüber der Transmissionsmessung und der ellipsometrischen Messung ein anderer, größerer Messfleck erfasst wird. Dies führt bereits bei geringfügiger Inhomogenität der Schichten zu einer störenden Verschiebung der Interferenzen im sichtbaren Spektralbereich und damit zu einer schlechten Anpassung. Die Modellierung der Spektren erfolgt in zwei Schritten:
 - a. Zunächst erfolgt die Anpassung im Einschicht-Modell Luft / Glas / ZnO:Al / Luft. Die Hochfrequenz-DK ϵ_{inf} wird nicht angepasst sondern als fester Parameter ($\epsilon_{\text{inf}} = 3,30$) aus ergänzenden Untersuchungen übernommen.

- i. Für hochwertige, farbneutrale Proben mit $\rho < 500 \mu\Omega\text{cm}$ können die Spektren in diesem Modell so zum UV hin bis 3,5 eV angepasst werden.
 - ii. Für weniger hochwertige, gelbliche Proben ist der sinnvoll auswertbare Spektralbereich zum UV hin auf 3,3 eV beschränkt.
- b. Im zweiten Schritt wird die Anpassung durch das Berücksichtigen der Oberflächen-Rauigkeit verfeinert. Auf der Basis der Startwerte des ersten Schritts wird dazu eine Oberflächenrandschicht als effektives Medium nach Bruggemann mit fester Leerstellenkonzentration von 50 % und variabler Schichtdicke zugelassen.

Abb. 46 gibt ein Beispiel für die Anwendung des oben vorgestellten Zweischicht-Modells

Luft / Glas (AF45) / ZnO:Al / OF / Luft

anhand der Auswertung von optischen Messungen an einer hochleitfähigen, mittels RMFMS hergestellten ZnO:Al-Probe (Probe o163d, siehe Tab. 8). Man erkennt, dass der Verlauf der ellipsometrischen Spektren im untersuchten Spektralbereich durch das Modell qualitativ gut wiedergegeben wird, während die photometrischen Spektren signifikante Abweichungen aufweisen.

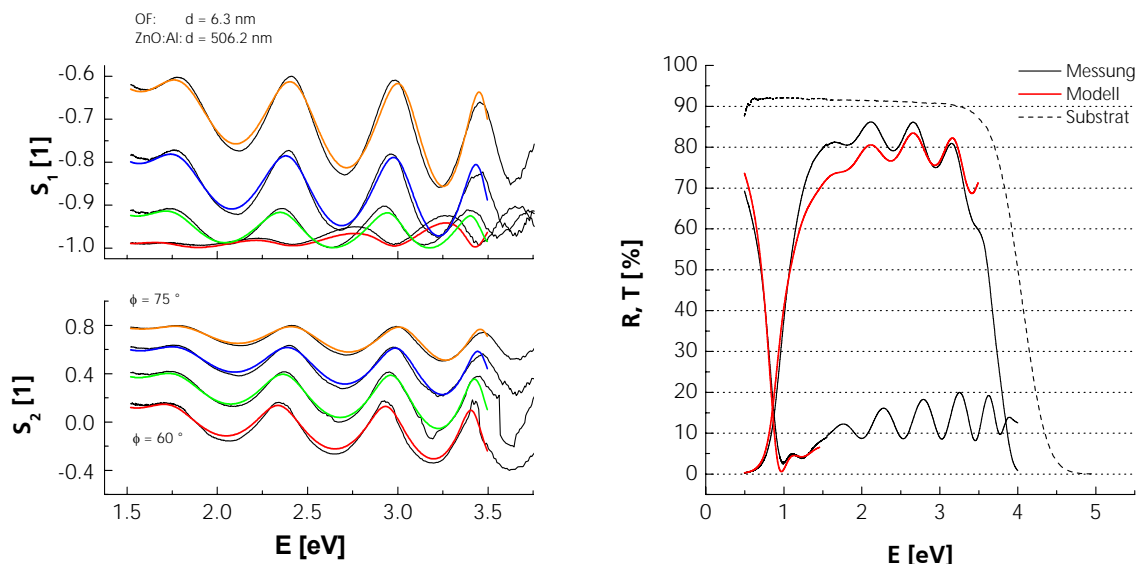


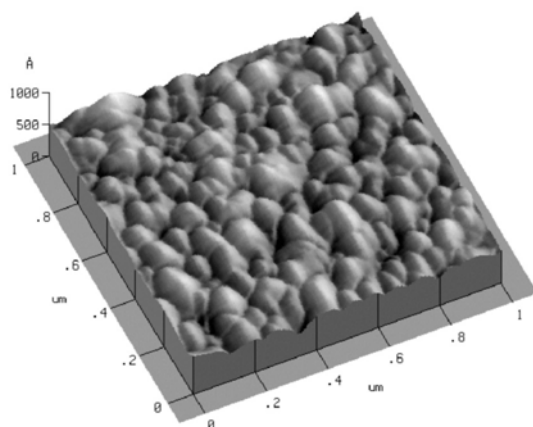
Abb. 46: Auswertung der optischen Spektren der reaktiv MF gesputterten ZnO:Al-Probe o163d ($R_{\text{Sh}} = 5,7 \Omega$, $\rho = 2,9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$; $\epsilon_{\text{inf}} = 3,30$, $\text{MSE} = 3,4 \times 10^{-2}$, siehe Tab.8).
Depositionsbedingungen: Stationäre Beschichtung mittels RMFMS in der Batch-Sputteranlage

Balzers PLS 580 im Metallic Mode (Substrattemperatur: $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, Al-Gehalt des Zn:Al-Targets: $c_{\text{Al}}^T = 1,5 \text{ wt\%}$, Statische Depositionsrate: $a = 8,8 \text{ nm/s}$, Leistungsdichte: $P/A = 9,1 \text{ W/cm}^2$).

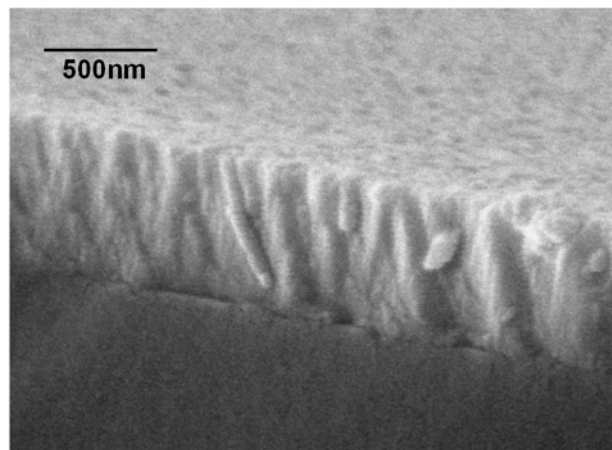
Die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke der Probe beträgt $d = 506 \text{ nm}$. In [St98] vorgestellte Untersuchungen zur Parameterkorrelation zeigen, dass für den relativen Fehler bei der ellipsometrischen Bestimmung der Schichtdicken für die hier untersuchten Proben $\Delta d/d < 0,5 \text{ \%}$ gilt. Die mittels Profilometrie bestimmte Schichtdicke der Probe beträgt $d = 530 \text{ nm}$ bei einem Messfehler von $\Delta d/d < 2 \text{ \%}$. Die Messergebnisse sind somit als konsistent anzusehen.

REM-Aufnahmen der Bruchkante sowie AFM-Aufnahmen der Oberflächen-Morphologie der Probe o163d sind in Abb. 47 wiedergegeben. Die Probe weist kolumnares Wachstum auf, wobei das AFM die Oberfläche der durch Kugelkappen begrenzten Säulen abbildet. Der laterale Durchmesser der Säulen beträgt ca. 50 nm . Die aus der AFM-Aufnahme berechnete Oberflächenrauigkeit der Probe beträgt $R_{\text{RMS}} \approx 4,1 \text{ nm}$. Die ellipsometrisch bestimmte Dicke der Oberflächenrandsschicht beträgt $d_{\text{OF}} = 6,3 \text{ nm}$. In erster Näherung stimmen diese Größen stets überein [Sz99].

HRTEM-Aufnahmen einer unter ähnlichen Prozessbedingungen abgeschiedenen ZnO:Al-Schicht auf Si sind in Abb. 47 und Abb. 48 wiedergegeben. Die Aufnahmen zeigen, dass die Schicht schon direkt am Substrat dicht ist. Bereits die ersten Monolagen wachsen in (0002)-Orientierung auf. Die HRTEM-Aufnahme einer einzelnen Säule in Abb. 48 zeigen weiterhin, dass der Säulendurchmesser als Funktion der Schichtdicke nahezu konstant ist. Im HRTEM kann nur die hexagonale ZnO-Phase identifiziert werden.



(a)



(b)

Abb. 47: (a) AFM- und (b) REM-Aufnahmen der Probe o163d (RMS-Rauigkeit der Oberfläche $R_{\text{RMS}} = 4,1 \text{ nm}$).

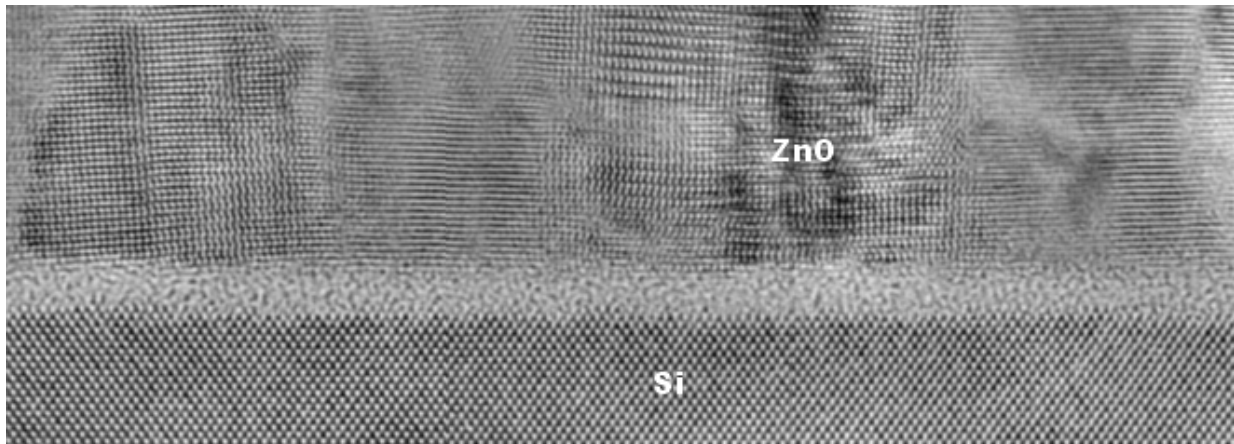


Abb. 48: HRTEM-Aufnahme des Si / ZnO:Al-Interfaces einer mittels RMFMS auf Si abgeschiedene ZnO:Al-Probe (Deposition im Metallic Mode, Substrattemperatur $T_s \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 430 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$).

Insgesamt zeigt sich, dass die stark vereinfachende Modellierung der ZnO:Al-Schichten im Zweischicht-Modell auf Basis der klassischen Drude-Lorentz-Theorie die experimentell aufgenommenen optischen Spektren in sinnvoller Näherung beschreiben kann.

Die Abbildung der Schichtstruktur auf ein Zweischicht-Modell erweist sich dabei als überraschend unkritisch, da die üblicherweise problematische Schichtdickenabhängigkeit der Schichtstruktur [Fu93] für die mittels RMFMS hergestellten ZnO:Al-Schichten nicht beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf die speziellen Wachstumsbedingungen des MF angeregten reaktiven Magnetron-Sputterprozesses zurückzuführen, die durch ein intensives, hochenergetisches Ionenbombardement der aufwachsenden Schicht gekennzeichnet sind [Jä98].

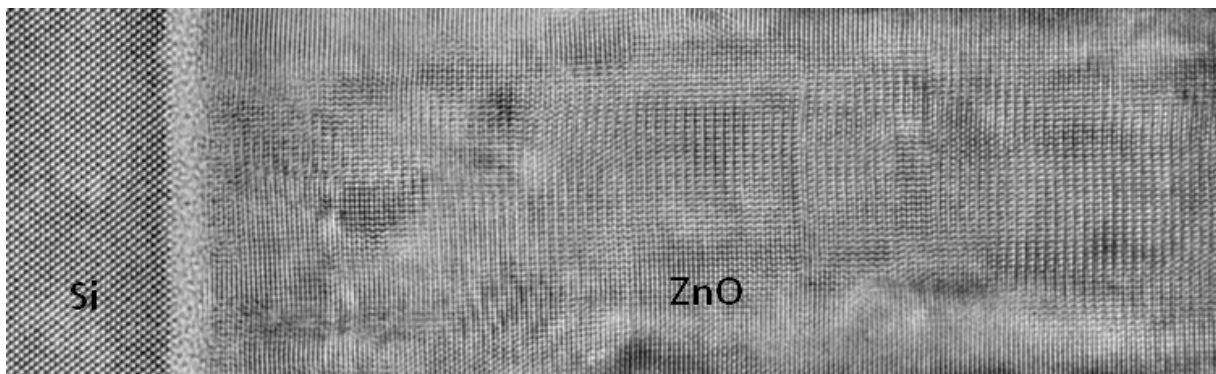


Abb. 49: HRTEM-Aufnahme einer Säule der gleichen Probe.

8.2 Untersuchungen an ZnO:Al-Proben von Applied Films

Vom Projektpartner Applied Films wurden ZnO:Al-Proben auf Floatglas-Substraten durch DC-Sputtern von keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets abgeschieden. In Abb. 50 sind die Reflexions- und Transmissionsspektren von Proben dargestellt, die in einem Beschichtungsprozess auf der Sn-Seite bzw. auf der Luft-Seite der Floatglas-Substrate aufgebracht wurden.

Die auf der Sn-Seite abgeschiedene ZnO:Al-Schicht weist im Vergleich zu der auf der Luftseite abgeschiedenen Schicht einen signifikant erhöhten Schichtwiderstand auf. Es ist derzeit unklar, wodurch diese unerwartete Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften bedingt ist.

Zunächst wurde die auf der Luftseite des Floatglases abgeschiedene ZnO:Al-Schicht (Probe BPS 29/05/00/1-10) optisch vermessen. Die Spektren wurden nach dem oben vorgestellten Einschichtmodell ohne Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit bzw. im Zweischichtmodell unter Berücksichtigung der Oberflächen-Randschicht angepasst.

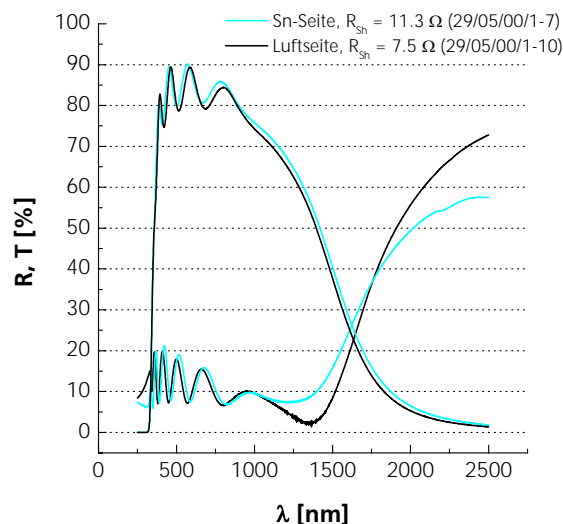


Abb. 50: Transmissions- und Reflexionsspektren der auf Floatglas abgeschiedenen, von Applied Films hergestellten ZnO:Al-Proben.

Eine kritische Größe in den Modellrechnungen ist die Bestimmung der Hochfrequenz-DK ϵ_{inf} . Am Beispiel der von Applied Films hergestellten Proben wurde untersucht, ob die Anpassung des Parameters ϵ_{inf} durch die Erweiterung

des Spektralbereichs zum NIR hin verbessert werden kann. Dazu wurde wie folgt vorgegangen:

- I. Messung der optischen Spektren (mit Rückseiten-Reflex, ohne Retarder), im UV-VIS (SE 800) bzw. im UV-NIR (SE 850).
- II. Anpassung der Spektren im Einschicht-Modell bei konstantem Parameter ϵ_{inf} . Variation dieses Parameters im Bereich $\epsilon_{\text{inf}} = 1,0 \dots 4,5$.
 - a. Anpassung der mit dem SE 800 aufgenommenen ellipsometrischen Spektren sowie der Transmissions- und Reflexionsspektren:
 - i. E: $S_1(\lambda)$ und $S_2(\lambda)$ im Spektralbereich von $\lambda = 350 \dots 850 \text{ nm}$ ($E = 1,459 \dots 3,543 \text{ eV}$)
 - ii. T: $\lambda = 350 \dots 2500 \text{ nm}$ ($E = 0,459 \dots 3,543 \text{ eV}$)
 - iii. R: $\lambda = 850 \dots 2500 \text{ nm}$ ($E = 0,459 \dots 1,459 \text{ eV}$)
 - b. Zusätzliche Anpassung der mit den SE 850 im NIR-Bereich aufgenommenen ellipsometrischen Spektren:
 - i. E: $S_1(\lambda)$ und $S_2(\lambda)$ im Spektralbereich von $\lambda = 350 \dots 1720 \text{ nm}$ ($E = 0,721 \dots 3,543 \text{ eV}$)
 - ii. Reflexions- und Transmissionsdaten unverändert

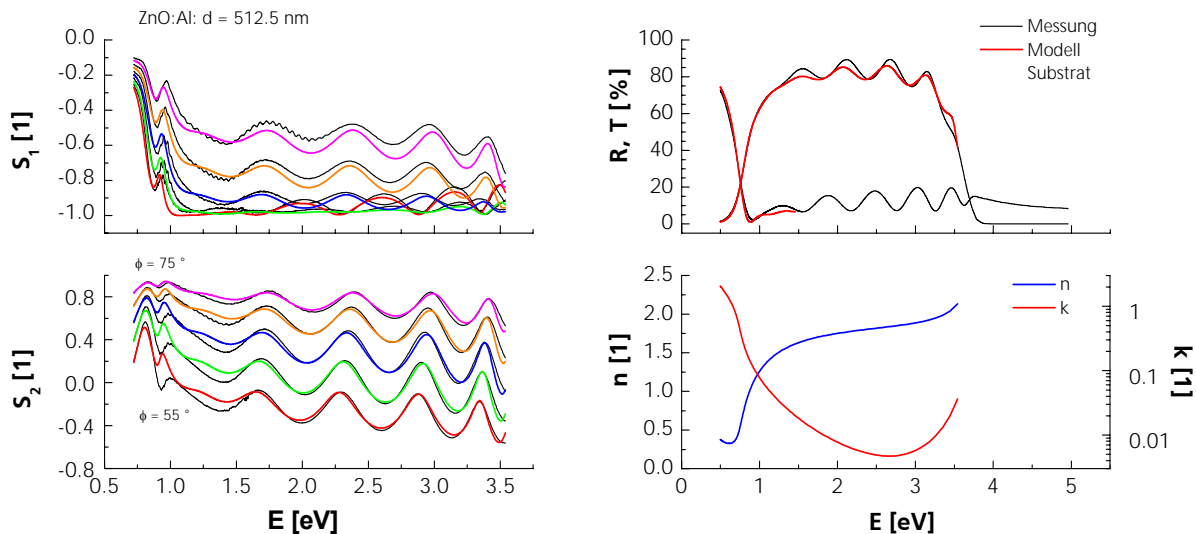


Abb. 51: Auswertung der optischen Spektren der Probe BPS 29/05/00/1-10 (Fitparameter: $\epsilon_{\text{inf}} = 3,30$, $\text{MSE} = 3,6 \times 10^{-2}$, siehe Tab. 8).

In Abb. 51 ist die beste Anpassung der experimentell aufgenommenen Spektren mit einer mittleren Standardabweichung von $\text{MSE} = 3,6 \times 10^{-2}$ wiedergegeben, die resultierenden Fitparameter sind in Tab. 8 aufgeführt.

Im Unterschied zu den bisherigen Arbeiten (siehe z. B. Abb. 46) wird mit dem erweiterten Messbereich des SE 850 auch der Bereich der Plasmaresonanz der

freien Ladungsträger (bei $E \approx 0,75$ eV für die oben dargestellte Probe) für die ellipsometrische Messung zugänglich. Abb. 51 zeigt, dass die ellipsometrischen Spektren in diesem Übergangsbereich vom dielektrischen Verhalten des Materials im VIS zum metallischen Verhalten im IR bisher nur unzureichend beschrieben werden, während die photometrischen Spektren bereits in guter Näherung angepasst werden.

Dies zeigt, dass die Anpassung der ellipsometrischen Spektren im NIR gegenüber der bisher verwendeten, auf Reflexions- und Transmissionsmessungen basierenden Anpassung Abweichungen zwischen Theorie und Experiment deutlich stärker registriert und damit eine detailliertere Analyse der Schichteigenschaften möglich macht.

Der Vergleich der in Abb. 46 vorgestellten Anpassungsrechnungen für eine reaktiv gesputterte Probe mit den hier erzielten Ergebnissen zeigt, dass das Transmissionsspektrum der vom keramischen Target gesputterten Probe im NIR deutlich besser angepasst wird.

Maßgeblich dafür ist vermutlich die höhere Ladungsträgerbeweglichkeit der vom keramischen Target gesputterten Schichten ($\mu \approx 41$ cm²/(Vs)) gegenüber $\mu \approx 28$ cm²/(Vs) für die reaktiv gesputterte Probe o163d, siehe Tab. 8, da die stark vereinfachte Beschreibung der Absorption durch freie Elektronen im Drude-Modell [Ch83] bei geringer Ladungsträgerbeweglichkeit zu einer unrealistisch hohen Absorption führt.

Die in Abb. 51 dargestellten Ergebnisse wurden mit der Parameterwahl $\epsilon_{\text{inf}} = 3,30$ erzielt. Der Einfluss dieses Parameters auf die Anpassungsrechnungen ist in Abb. 52 (a) dargestellt. Man erkennt, dass der MSE im Bereich von $\epsilon_{\text{inf}} = 1,0 \dots 4,5$ ein Minimum bei $\epsilon_{\text{inf}} = 3,30$ annimmt, und zwar unabhängig von der Berücksichtigung der ellipsometrischen NIR-Daten. Für $\epsilon_{\text{inf}} < 3,30$ bleibt der MSE jedoch nahezu konstant, so dass die Anpassung dieses Parameters problematisch ist. Auch die in Abb. 52 (b) für unterschiedliche Werte von ϵ_{inf} aufgetragene Dispersion zeigt kaum Abhängigkeit von der Wahl des Parameters ϵ_{inf} . Ursache dafür ist die starke Korrelation der Parameter des Lorenz-Oszillators untereinander [St98], die das zuverlässige Anpassen aller Parameter erschwert.

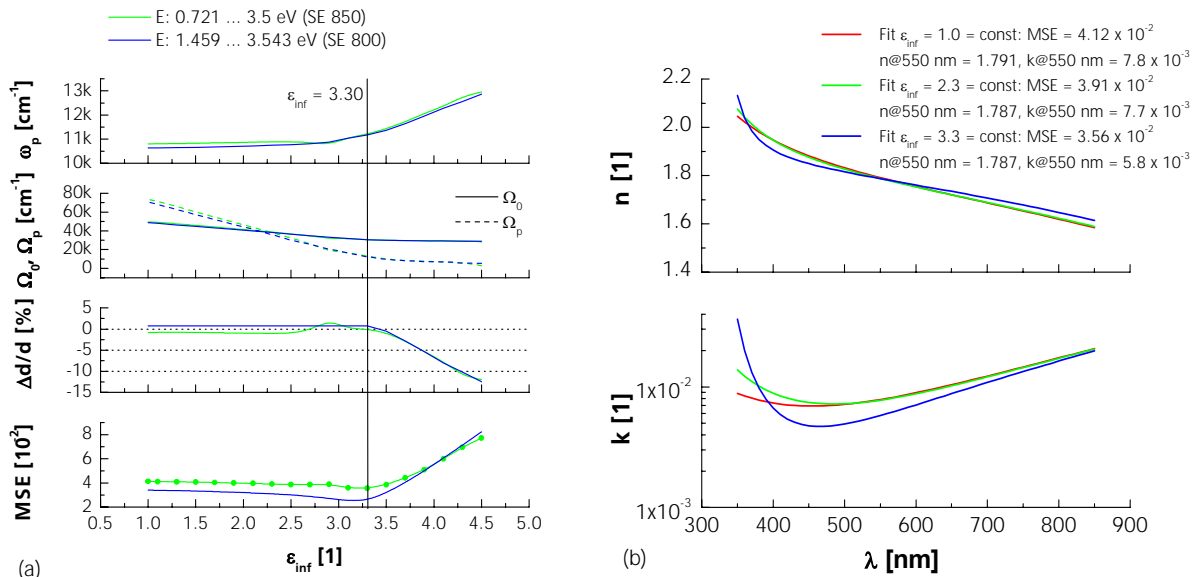


Abb. 52: Einfluss des Parameters ϵ_{inf} auf den MSE, die relative Schichtdickenänderung $\Delta d/d$ (bezogen auf die Auswertung SE 850, $\epsilon_{inf} = 3,30$) sowie auf die Parameter Ω_0 , Ω_p und ω_p des Drude-Lorentz-Oszillators bei Anpassungsrechnungen zur Probe BPS 29/05/00/1-10 im Einschicht-Modell (a) sowie die resultierende Dispersion im Spektralbereich von $\lambda = 350 \dots 850$ nm für die Werte $\epsilon_{inf} = 1,00$, $2,30$ und $3,30$ (b).

Für $\epsilon_{inf} > 3.30$ wird ein starkes Ansteigen des MSE beobachtet, was mit einer Verminderung der Schichtdicke einher geht. Der Drude Parameter ω_p weist ebenfalls eine signifikante Abhängigkeit vom Parameter ϵ_{inf} auf, so dass auch die nach den Gln. (3) bis (5) berechneten elektrischen Daten beeinflusst werden.

Abb. 53 gibt dazu die aus den Modellparametern bestimmten elektrischen Größen in Abhängigkeit des Parameters ϵ_{inf} für die Messungen mit dem Spektroellipsometer SE 850 und dem Spektroellipsometer SE 800 wieder. Die optische Bestimmung der Ladungsträgerdichte gelingt mit beiden Instrumenten gleichermaßen. Die Ladungsträgerdichte n_e ist dabei entsprechend der in Abb. 52 (a) dargestellten Abhängigkeit $\omega_p(\epsilon_{inf})$ nach Gl. (4) mit dem Parameter ϵ_{inf} korreliert.

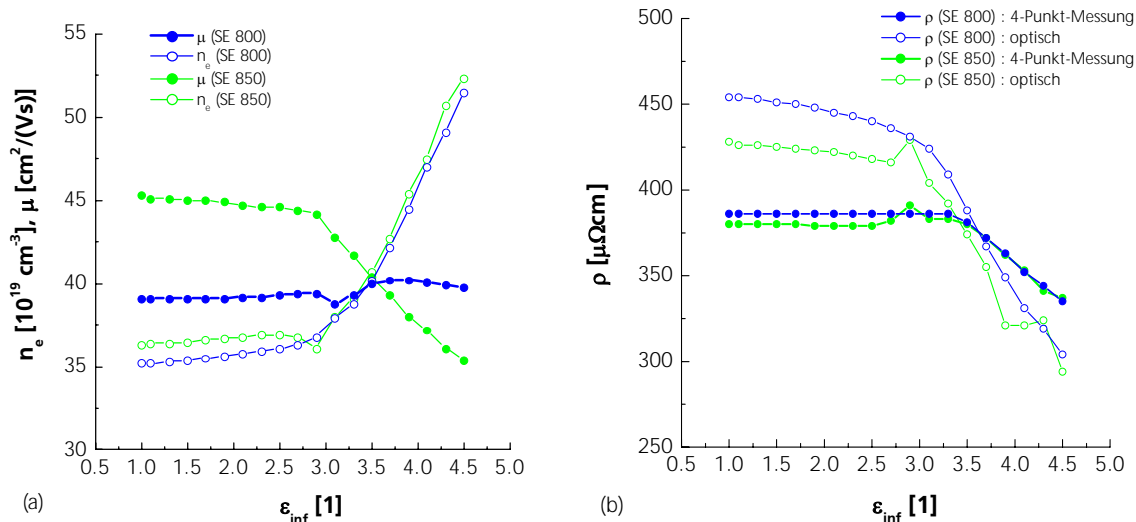


Abb. 53: Einfluss des Parameters ϵ_{inf} auf die optisch nach Gl. (3) und (4) bestimmten Größen ($m^* = 0,28 m_0$) Ladungsträgerdichte n_e und Ladungsträgerbeweglichkeit μ (a) sowie auf den optisch nach Gl. (5) bzw. aus 4-Punkt-Messungen des Schichtwiderstands und der optisch bestimmten Schichtdicke ermittelten spezifischen Widerstand (b).

Die optisch nach Gl. (3) bestimmte Ladungsträgerbeweglichkeit erfolgt demgegenüber für beide Meßmethoden unterschiedlich. Und zwar resultiert bei Messungen mit dem SE 800 eine nahezu konstante Ladungsträgerbeweglichkeit, während die Messung mit dem SE 850 zu einer signifikanten Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit vom Parameter ϵ_{inf} führt.

Abb. 53 (b) zeigt den Einfluss des Parameters ϵ_{inf} auf die Bestimmung des spezifischen Widerstands. Zunächst wurde der spezifische Widerstand aus dem direkt, mittels 4-Punkt-Messung bestimmten Schichtwiderstand und der optisch bestimmten Schichtdicke ermittelt. Die so erhaltenen Ergebnisse hängen entsprechend dem in Abb. 52 dargestellten Verlauf $d(\epsilon_{inf})$ vom Parameter ϵ_{inf} ab. Übereinstimmende Ergebnisse von 4-Punkt-Messung und optischer Bestimmung des Schichtwiderstands werden für $\epsilon_{inf} \approx 3,2 \dots 3,5$ erzielt.

Insgesamt ist festzuhalten, dass die NIR-Erweiterung des Spektralbereichs der ellipsometrischen Messung zwar zu detaillierteren Spektren führt und somit prinzipiell auch eine verfeinerte optische Auswertung ermöglicht, die Problematik bei der Anpassung der Hochfrequenz-DK jedoch nicht lösen kann.

Die ellipsometrischen Spektren der auf der Sn-Seite bzw. auf der Luftseite des Floatglases im gleichen Beschichtungsexperimente hergestellten ZnO:Al-Schichten sind in Abb. 54 wiedergegeben, die zugehörigen Transmissions- und Reflexionsspektren sind oben in Abb. 50 aufgetragen.

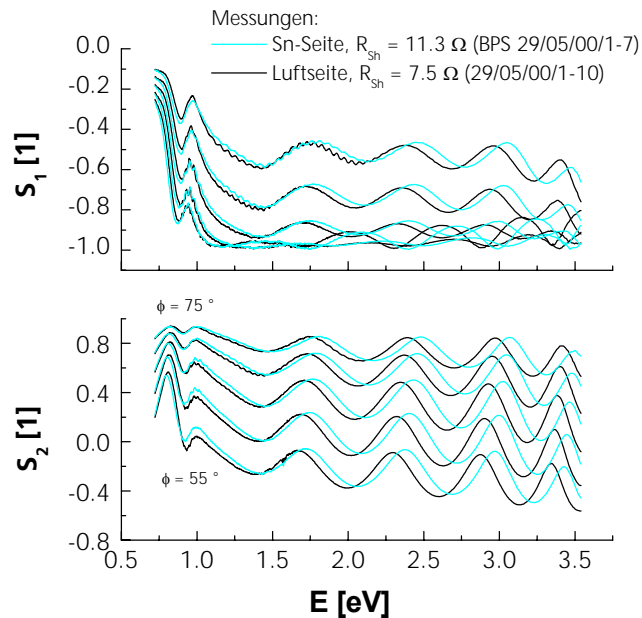


Abb. 54: Ellipsometrische Spektren der auf der Sn-Seite bzw. auf der Luftseite des Floatglases im gleichen Beschichtungsexperimente hergestellten ZnO:Al-Schichten.

Trotz der signifikanten Unterschiede im Schichtwiderstand weisen die ellipsometrischen Spektren nur geringfügige Abweichungen auf. Erste Anpassungsrechnungen zeigen, dass die Spektren unter der Annahme einer schichtdickenabhängigen elektrischen Leitfähigkeit angepasst werden können. Diese Arbeiten sind jedoch derzeit noch nicht abgeschlossen und werden zu einem späteren Zeitpunkt vorgestellt.

8.3 Optische ex-situ Charakterisierung der auf der In-Line-Anlage A700V hergestellten ZnO:Al-Proben

Am Fraunhofer IST wurden in der ersten Phase der Arbeiten mit der In-Line-Anlage A700V ZnO:Al-Schichten bei unterschiedlichem Reaktivgaspartialdruck p_{O_2} und bei unterschiedlicher Heizer-Temperatur T_H hergestellt. Die experimentellen Arbeiten zur Herstellung der Proben sind im ersten Zwischenbericht des Fraunhofer IST beschrieben. Wesentlich ist, dass die Proben bei unterschiedlichem, uns zwar stetig veränderten Reaktivgas-Partialdruck bei zwei Heizer-Temperaturen unter sonst gleichen Depositionsbedingungen hergestellt wurden. Auf diese Weise wurden transparente ZnO:Al-Schichten mit einem Schichtwiderstand im Bereich von $R_{Sh} = 3,2 \dots 74 \Omega$ hergestellt. Die untersuchten Proben sind nachfolgend in Tab. 7 aufgelistet.

Tab. 7: Übersicht zu den Proben der p_{O_2} -Variation (weitere Depositionsparameter: siehe 1. Zwischenbericht des Fraunhofer IST).

Exp.	Kurzbez.	p_{O_2} (soll) [mPa]	p_{O_2} (ist) [mPa]	T_H [°C]	P [kW]	R_{Sh} [Ω]
000804_3	p300T25	30,0	29,6 ... 30,3	250	3,9 ... 4,4	3,2
000804_4	p325T25	32,5	31,5 ... 33,0	250	3,8 ... 4,6	4,9
000804_2	p350T25	35,0	34,0 ... 36,0	250		7,7
000804_1	p400T25	40,0	30,0 ... 50,0	250	4,0 ... 4,5	74
000807_2	p250T35	25,0	24,8 ... 25,2	350	4,5 ... 4,6	20,4
000808_1	p275T35	27,5	27,3 ... 27,7	350	4,3 ... 4,4	13,6
000807_1	p300T35	30,0	29,6 ... 30,3	350	4,3 ... 4,6	5,9
000809_1	p325T35	32,5	32,3 ... 32,7	350	4,3 ... 4,5	4,7
000811_1	p350T35	35,0	34,7 ... 35,3	350	4,3 ... 4,4	5,1

Nachfolgend werden die Ergebnisse zur optischen ex-situ Charakterisierung dieser Schichten mittels Spektroellipsometrie (SE 800) sowie mittels Spektrophotometrie in Transmission und Reflexion nach dem oben vorgestellten Verfahren erörtert.

Die auf der In-Line-Anlage A700V durch dynamisches Beschichten hergestellten Proben weisen dabei im Vergleich zu den bisher untersuchten ZnO:Al-Schichten eine bessere Homogenität auf. In den Auswertungen konnten die Reflexionsspektrum stets über den vollen Spektralbereich mit angepasst werden.

Abb. 55 und Abb. 56 zeigen als typische Beispiele für eine solche Auswertung die Anpassung zu den Probe p350t35 und p250t25 mit einem

Schichtwiderstand von $R_{Sh} = 5,9 \text{ W}$ bzw. $3,1 \text{ W}$, die Modellparameter der Anpassungsrechnungen sind in Tab. 8 aufgeführt.

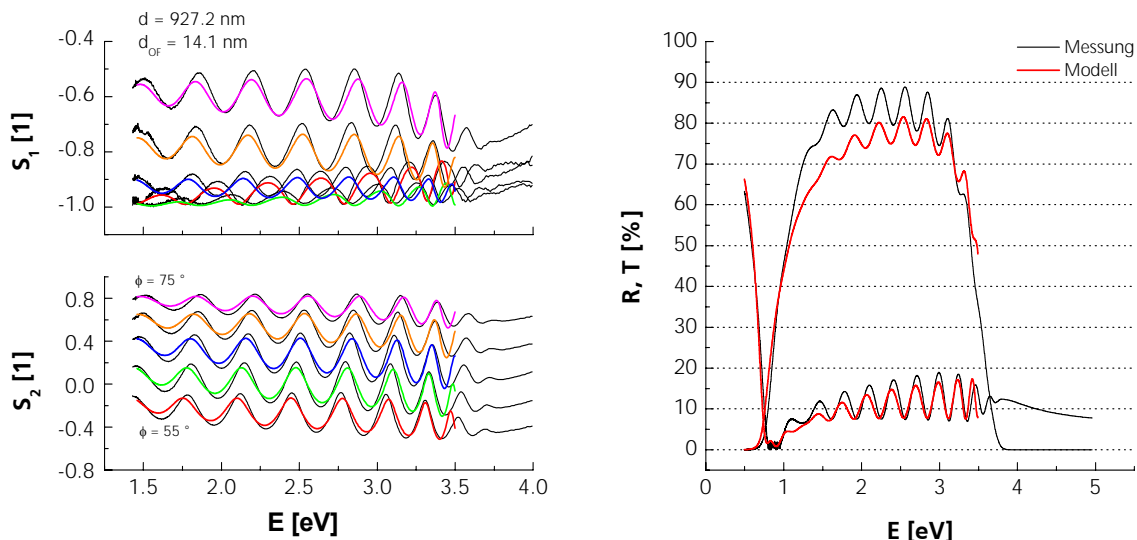


Abb. 55: Auswertung der optischen Spektren der Probe p350t35 im Zweischicht-Modell (MSE = $5,2 \times 10^{-2}$, siehe Tab. 8).

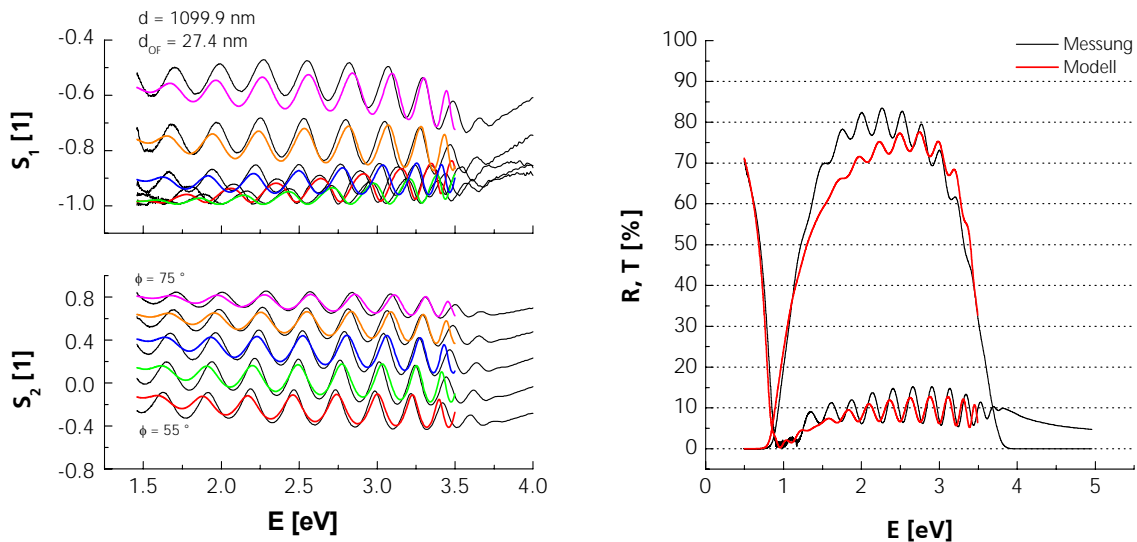


Abb. 56: Auswertung der optischen Spektren der Probe p300t25 im Zweischicht-Modell (MSE = $4,8 \times 10^{-2}$, siehe Tab. 8).

Die Anpassungsrechnungen zeigen, dass die optischen Spektren bereits im einfachen Drude-Lorentz-Oszillatormodell in guter Näherung beschrieben werden können. Problematisch ist jedoch die Anpassung im NIR aufgrund der bereits oben beschriebenen, unrealistisch hohen Absorption im Drude-Lorentz-Oszillatormodell.

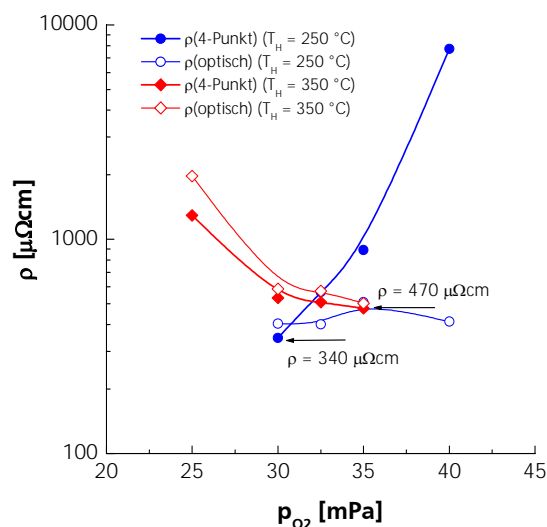


Abb. 57: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands ρ vom Reaktivgaspartialdruck p_{O_2} während der Beschichtung.

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom Reaktivgaspartialdruck ist in Abb. 57 aufgetragen. Eine gute Übereinstimmung zwischen dem optisch und mittels 4-Punkt-Messung bestimmten spezifischen Widerstand wird für die hochleitfähigen Schichten mit $\rho < 600 \mu\Omega\text{cm}$ sowie für sämtliche bei hoher Substrattemperatur abgeschiedenen Proben erzielt. Daraus folgt, dass das verwendete Modell die realen physikalischen Gegebenheiten in sinnvoller Näherung zu beschreiben vermag.

Für die bei niedriger Temperatur hergestellten Proben zeigt sich, dass abgesehen von der hochleitfähigen, bei minimalem O_2 -Partialdruck an der Grenze zur Absorption hergestellten Probe p250t25 nur eine schlechte Übereinstimmung der beiden Messmethoden erreicht wird. Die unter O_2 -Überschuss hergestellten Proben können zwar im transparenten Bereich des Spektrums noch gut angepasst werden, die Modellierung im NIR-Bereich durch das Anpassen eines Drude-Terms gelingt jedoch nur unvollkommen.

Maßgeblich für dieses Verhalten sind vermutlich die signifikant unterschiedlichen Wachstumsbedingungen: Bei einer Heizertemperatur von

$T_H = 350 \text{ °C}$ wachsen auch bei niedrigem Reaktivgas-Partialdruck stöchiometrische Schichten auf. Überschüssige Zn-Atome werden aufgrund des hohen Zn-Dampfdrucks und aufgrund des Ionenbombardements der aufwachsenden Schicht von der Oberfläche desorbiert. Die Beweglichkeit der Adatome ist hoch, so dass das Wachstum großer und homogener Kristallite begünstigt wird [Sz99]. Bei hohem Reaktivgas-Partialdruck und bei niedriger Substrattemperatur ist die Beweglichkeit der Adatome demgegenüber gering. Es kommt zum Ausbilden kleiner, heterogener Kristallite, die Al zum Teil als Al^{3+} und zum Teil als Al_2O_3 enthalten.

Es ist noch unklar, ob die schlechte Anpassung der Spektren bei niedriger Substrattemperatur aus einer Schichtdickenabhängigkeit der optischen Eigenschaften oder aus einer inhomogenen oder aus anderen Gründen im Drude-Modell nicht sinnvoll beschreibbaren Phasenzusammensetzung resultiert. Ergänzende Untersuchungen zur Mikrostruktur der Schichten werden derzeit durchgeführt.

Die Fitparameter zu den oben vorgestellten Untersuchungsergebnissen sind zur Übersicht in Tab. 8 zusammengestellt.

Tab. 8: Fitparameter zur optischen ex-situ Charakterisierung der ersten auf der In-Line-Anlage hergestellten Proben (Kurzbez.: p300t25; $p_{O_2} = 30$ mPa, $T_H = 250$ °C, siehe Tab. 7. Die Ergebnisse von Untersuchungen an der Probe BPS 29/05/00/1-10 sowie an der auf der PLS 580 hergestellten Probe o163d sind zum Vergleich mit angegeben. Blau dargestellt sind die Größen, die während der Anpassungsrechnungen konstant gehalten wurden (d , d_{OF} : Schichtdicken der ZnO:Al-Schicht bzw. der Oberflächen-Randschicht; Ω_0 , Ω_p , Ω_τ , ω_p , ω_τ , ϵ_{inf} : Parameter des Drude-Lorentz-Oszillators; n , k : aus dem optischen Modell entnommener Brechungs- und Absorptionsindex bei $\lambda = 550$ nm; μ , n_e , ρ (Optik): elektrische Parameter nach Gl. (3 - 5); ρ (4-Pt): aus dem gemessenen Schichtwiderstand und der optisch bestimmten Schichtdicke berechnet; R_{Sh} : Schichtwiderstand der 4-Punkt-Messung).

T_H [°C]	Kurzbez.	d_{OF} [nm]	d [nm]	ω_p [cm ⁻¹]	ω_τ [cm ⁻¹]	Ω_0 [cm ⁻¹]	Ω_p [cm ⁻¹]	Ω_τ [cm ⁻¹]	ϵ_{inf} [1]	n [1]	k [1]	μ [cm ² /(Vs)]	n_e [10 ²⁰ cm ⁻³]	ρ (Optik) [μΩcm]	ρ (4-Pt) [Ωcm]	R_{Sh} [Ω]	
250	p300T25	0.0	1114.6	1.21E+04	9.88E+02	3.04E+04	1.16E+04	3.77E+02	3.30	1.76	7.6E-03	33.8	4.6	404	346	3.1	
		27.4	1099.9	1.21E+04	9.78E+02	3.03E+04	1.19E+04	3.98E+02	3.30	1.76	7.6E-03	34.1	4.6	401	349		
	p325T25	0.0	1159.0	1.08E+04	7.80E+02	2.98E+04	1.28E+04	3.75E+02	3.30	1.80	5.2E-03	42.8	3.6	401	568	4.9	
		12.4	1156.0	1.08E+04	7.78E+02	2.97E+04	1.26E+04	3.77E+02	3.30	1.80	5.2E-03	42.9	3.6	401	573		
	p350T25	0.0	1141.1	9.67E+03	7.93E+02	2.93E+04	1.28E+04	4.09E+02	3.30	1.82	4.6E-03	42.1	2.9	508	890	7.8	
		5.5	1140.4	9.67E+03	7.92E+02	2.93E+04	1.27E+04	4.08E+02	3.30	1.82	4.6E-03	42.1	2.9	508	894		
	p400T25	0.0	1046.2	7.15E+03	3.52E+02	2.88E+04	1.47E+04	5.57E+02	3.30	1.89	3.1E-03	94.8	1.6	413	7742	74	
		1.4	1045.7	7.15E+03	3.52E+02	2.88E+04	1.46E+04	5.55E+02	3.30	1.89	3.1E-03	94.8	1.6	414	7748		
	350	p250T35	0.0	612.6	9.36E+03	2.87E+03	3.12E+04	1.53E+04	2.83E+02	3.30	1.85	1.2E-02	11.6	2.7	1967	1286	21
			10.6	607.8	9.37E+03	2.87E+03	3.13E+04	1.55E+04	2.88E+02	3.30	1.85	1.2E-02	11.6	2.7	1958	1299	
		p300T35	0.0	902.1	1.07E+04	1.11E+03	3.08E+04	1.42E+04	2.61E+02	3.30	1.81	6.5E-03	30.0	3.6	586	532	5.9
			20.6	894.6	1.07E+04	1.10E+03	3.08E+04	1.42E+04	2.90E+02	3.30	1.81	6.5E-03	30.2	3.5	583	540	
p330T35		0.0	907.2	1.06E+04	1.07E+03	3.02E+04	1.17E+04	2.61E+02	3.30	1.79	6.1E-03	31.1	3.5	573	508	5.6	
		22.5	894.6	1.06E+04	1.07E+03	3.03E+04	1.23E+04	2.86E+02	3.30	1.79	6.2E-03	31.2	3.5	569	514		
p350T35		0.0	932.0	1.08E+04	9.69E+02	3.06E+04	1.33E+04	2.65E+02	3.30	1.80	5.8E-03	34.4	3.6	503	475	5.1	
		14.1	927.2	1.07E+04	9.66E+02	3.06E+04	1.33E+04	2.82E+02	3.30	1.80	5.8E-03	34.5	3.6	502	480		
Ref.		BPS #10	0.0	510.7	1.12E+04	8.20E+02	3.05E+04	1.28E+04	4.35E+02	3.30	1.79	5.8E-03	40.7	3.9	392	383	7.5
			17.0	500.8	1.13E+04	7.72E+02	3.08E+04	1.38E+04	4.90E+02	3.30	1.80	5.8E-03	43.2	4.0	364	388	
Ref.		o163d	0.0	509.4	1.27E+04	1.16E+03	3.19E+04	1.50E+04	2.49E+02	3.30	1.77	9.3E-03	28.8	5.0	434	290	5.7
			6.3	506.2	1.27E+04	1.13E+03	3.20E+04	1.53E+04	2.69E+02	3.30	1.77	9.2E-03	29.5	5.0	420	292	

8.3.1 Oberflächenrauigkeiten aus optischer Modellierung und AFM-Messungen

Im ersten Teil wurden Anpassungsrechnungen zur Auswertung der optischen Spektren der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichtsysteme vorgestellt. Durch Anpassung der Spektren in einem Zweischichtmodell konnten so Aussagen zur Oberflächenrauigkeit abgeleitet werden (8.1.3). An den Proben wurden zusätzlich Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 58 zusammengestellt.

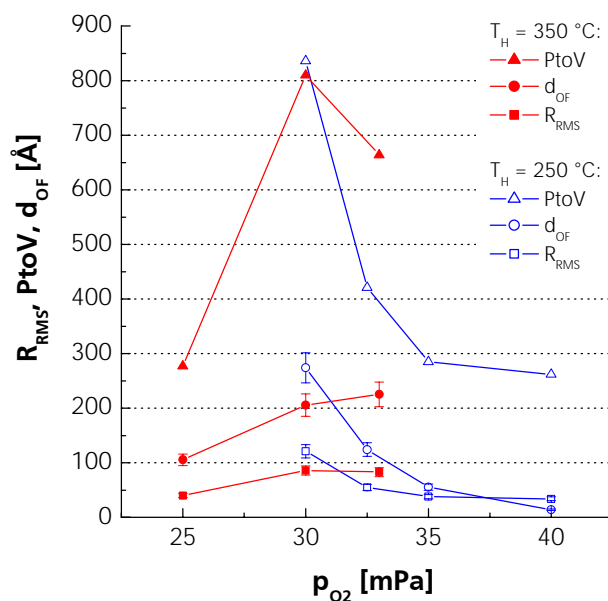
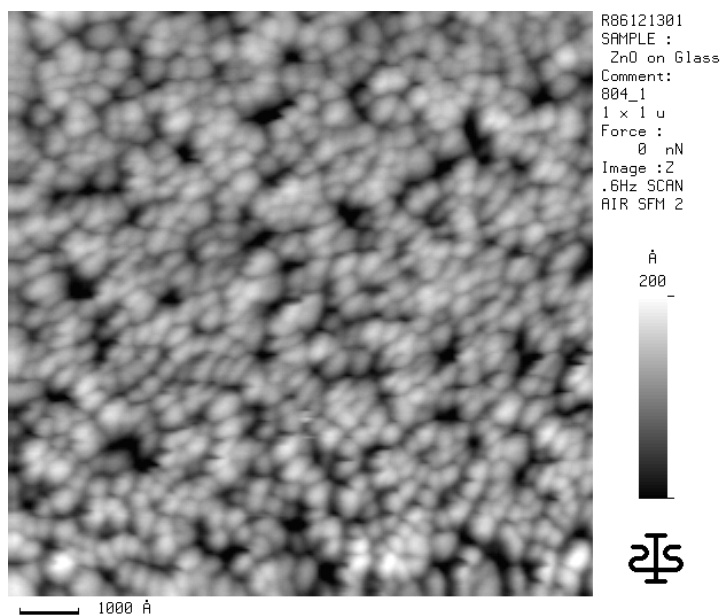


Abb. 58: Zur Oberflächenrauigkeit der reaktiv gesputterten ZnO:Al-Schichtsysteme. Aufgetragen ist der mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) bestimmte Peak-to-Valley-Wert PtoV, die aus der optischen Modellierung hervorgehende Schichtdicke der Oberflächenrandschicht bei Anpassung im Zweischichtmodell (siehe die Tab. 8) sowie die ebenfalls mit dem AFM bestimmte root-mean-square Rauigkeit (RMS-Rauigkeit R_{RMS}) der Schichten. Die Messfläche für die AFM-Messungen beträgt $1\ \mu\text{m}^2$.

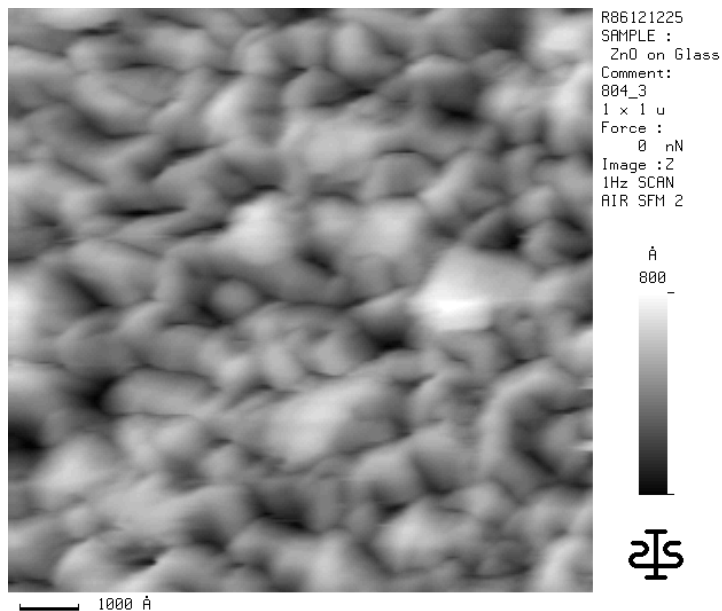
Für hochleitfähige ZnO:Al-Schichten mit $\rho < 500\ \mu\Omega\text{cm}$ resultieren bei Schichtdicken um $d = 1000\ \text{nm}$ RMS-Rauigkeiten von $R_{RMS} \approx 100\ \text{Å}$. Entsprechende Ergebnisse wurden unter ähnlichen Depositionsbedingungen auch auf der Batch-Sputteranlage Pfeiffer PLS 580 des Fraunhofer IST erzielt [Sz99].

Die in der optischen Auswertung bestimmte Schichtdicke der Oberflächenrandschicht korreliert mit der im AFM bestimmten RMS-Rauigkeit. Und zwar beträgt die RMS-Rauigkeit bei den hochleitfähigen Proben typischerweise das zweifache der mit dem AFM bestimmten Rauigkeit R_{RMS} . Bei den im Oxide Mode hergestellten Proben gleichen sich die Rauigkeiten dagegen an. Maßgeblich dafür sind die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen.

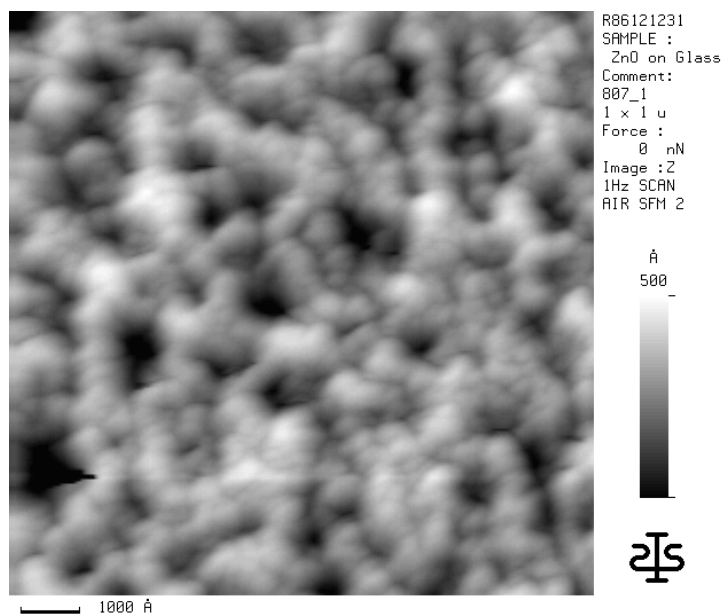
Abb. 59 gibt dazu einige AFM-Aufnahmen von reaktiv gesputterten ZnO:Al-Proben wieder.



(a): $T_H = 250\text{ °C}$, $p_{O_2} = 40,0\text{ mPa}$, Probe 000804_1, $R_{RMS} = 34\text{ Å}$, $d_{OF} = 13,9\text{ Å}$



(b): $T_H = 250\text{ °C}$, $p_{O_2} = 30,0\text{ mPa}$, Probe 000804_3, $R_{RMS} = 121\text{ Å}$, $d_{OF} = 274\text{ Å}$



(c): $T_H = 350 \text{ °C}$, $p_{O_2} = 30,0 \text{ mPa}$, Probe 000807_1, $R_{RMS} = 86 \text{ Å}$, $d_{OF} = 206 \text{ Å}$

Abb. 59: AFM-Aufnahmen von ZnO:Al-Schichtsystemen auf Glas.

Abb. 59(a) zeigt die Oberfläche einer bei hohem Reaktivgaspartialdruck von $p_{O_2} = 40,0 \text{ mPa}$ im Oxide Mode bei einer Heizertemperatur von 250 °C abgeschieden Probe. Die Morphologie der Oberfläche lässt auf kolumnares Wachstum schließen, die Säulendurchmesser betragen etwa 50 nm , die Probe ist somit sehr feinkörnig.

In Abb. 59(b) ist die Oberfläche einer hochleitfähige Probe abgebildet, die im Transition Mode bei einem Reaktivgaspartialdruck von $p_{O_2} = 30,0 \text{ mPa}$ ebenfalls bei einer Heizertemperatur von 250 °C abgeschieden wurde. Der verminderte Reaktivgaspartialdruck ermöglicht eine höhere Oberflächendiffusion, so dass eine signifikante Erhöhung der lateralen Korngrößen auf ca. 100 nm resultiert, was allerdings auch ein drastische Erhöhung der Oberflächenrauigkeit nach sich zieht. Eine ähnliche Morphologie der Oberfläche wird auch bei Erhöhung der Heizer-Temperatur von 250 auf 350 °C beobachtet, wie in Abb. 59(c) dargestellt. Die verstärkte thermische Aktivierung führt jedoch zu zusätzlichen Prozessen wie Änderung der Nukleationsdichte sowie Segregation bzw. Oxidation der Dotanten, so dass eine geringfügige Verminderung der lateralen Korngröße resultiert.

8.4 Modell unter Berücksichtigung von Streuung an ionisierten Störstellen

In der Modellierung optischer Spektren (Ellipsometrie, Reflexion und Transmission) von transparenten, leitfähigen Oxiden werden routinemäßig die klassischen Modelle von Drude und Lorentz herangezogen. Werden sowohl der sichtbare- als auch der Nah-Infrarotbereich gleichzeitig modelliert, treten dann regelmäßig starke Abweichungen zwischen Modell und Experiment insbesondere in der Absorption auf [Sz01].

Die Ursache hierfür ist, dass Elektronen im Leitungsband aufgrund von Streuzentren nicht mehr das ideale Verhalten analog zu quasi-freien Teilchen aufweisen. Die Streuung führt zu einer Frequenzabhängigkeit im dynamischen Widerstand $\rho(\omega)$, im Gegensatz dazu ist $\rho(\omega)$ in der Drude-Theorie konstant. Die Theorie zum Verständnis der streuungsbegrenzten Elektronenleitung wird als „Energy loss concept“ bezeichnet; dieser Begriff wurde von Gerlach u. Grosse eingeführt [Ger86] und die Theorie in den Arbeiten von Hamberg erstmals im Zusammenhang mit TCOs angewendet [Ha86].

Während der dynamische Widerstand bzw. die resultierende dielektrische Funktion in vorherigen Arbeiten lediglich exemplarisch ausgerechnet wurde, besteht die hier vorgestellte Neuerung darin, diese Theorie direkt zum Fit von Ellipsometrie-, Reflexions- sowie Transmissionsspektren einzusetzen. Hierzu wurde die Hamberg-Theorie innerhalb der am Fraunhofer IST entwickelten Skriptsprache RIG-VM [Pfl02] implementiert.

8.4.1 Theorie der Streuung an ionisierten Störstellen

Der dynamische Widerstand $\rho(\omega)$ wird nach Gerlach wie folgt aus einer energie- und wellenvektorabhängigen dielektrischen Funktion $\varepsilon(k, \omega)$ erhalten:

$$\rho(\omega) = i \frac{n_i}{6\pi^2 \varepsilon_0 n_e^2 \omega} \int_0^\infty k^2 dk \left\{ \frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} - \frac{1}{\varepsilon(k, 0)} \right\} \quad (10)$$

mit ε_0 als dielektrische konstante des Vakuums sowie n_e , n_i als Dichte von Elektronen und Streuzentren. Aus dem dynamischen Widerstand kann man durch folgende Umrechnung $\varepsilon(\omega)$ gewinnen, d. h. die Funktion, die letztendlich für die optische Modellierung benötigt wird:

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{\varepsilon}_\infty + \frac{i}{\varepsilon_0 \omega \left\{ \rho(\omega) - \frac{i\omega}{\varepsilon_0 \Omega_p^2} \right\}}, \quad \Omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_c^*} \quad (11)$$

Hier geht die effektive Elektronenmasse m_c^* ein. Für $\varepsilon(k, \omega)$ gibt es in der Literatur zahlreiche Ansätze. Wir beschränken uns auf die Lindhard-Näherung [Lin54] mit einer sog. Hubbard-Korrektur, mit folgender Aussage für $\varepsilon(k, \omega)$:

$$\varepsilon_L(k, \omega) = \varepsilon_M + \frac{3\Omega_p^2}{k^2 v_F^2} (F_1 + iF_2)$$

$$F_1 = \frac{1}{2} + \frac{1}{8z} \left\{ \left(1 - (z-u)^2\right) \ln \left| \frac{z-u+1}{z-u-1} \right| + \left(1 - (z+u)^2\right) \ln \left| \frac{z+u+1}{z+u-1} \right| \right\}$$

$$F_2 = \begin{cases} \frac{\pi}{2} u, & z+u < 1 \\ \frac{\pi}{8z} \left(1 - (z-u)^2\right), & |z-u| < 1 \leq z+u \\ 0, & |z-u| \geq 1 \end{cases} \quad (12)$$

$$z = k / 2k_F, \quad u = \omega / kv_F, \quad k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 n_e}, \quad v_F = \hbar k_F / m_c^*$$

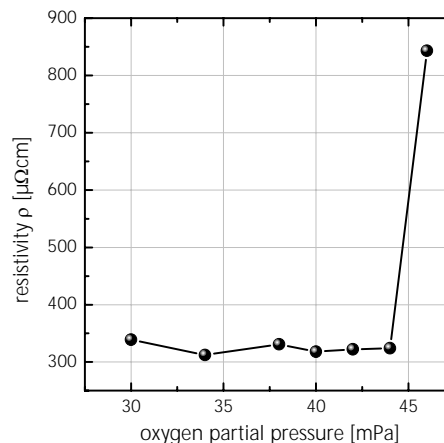
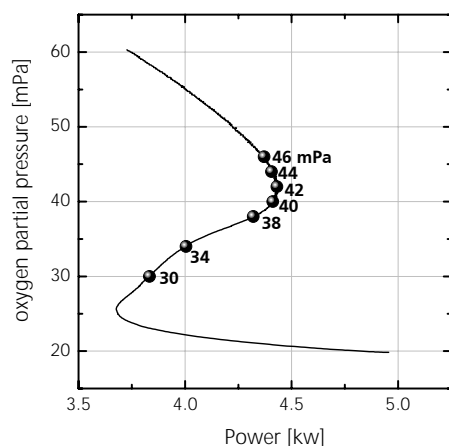
Die Abschirmeffekte durch das Kristallgitter werden in ε_M ausgedrückt. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wird ε_M als konstant betrachtet. Die Hubbard-Korrektur kann hieran wie folgt angeschlossen werden:

$$\varepsilon_H(k, \omega) = \varepsilon_M + \frac{\chi(k, \omega)}{1 - \chi(k, \omega) G(k)},$$

$$\chi(k, \omega) = \varepsilon_L(k, \omega) - \varepsilon_M, \quad G(k) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{k^2 + k_F^2} \quad (13)$$

Die bisherigen Gleichungen behandeln nur die nah-infrarote dielektrische Funktion für leitfähige Elektronen in TCOs. Absorptionsvorgänge bei höherer Energie sind im Term $\tilde{\varepsilon}_\infty$ in Gl. (11) enthalten. Für die Band-Band Absorption von Zinkoxyd setzen wir die dielektrische Funktion von Leng [Le98] ein, die sich hier im Vergleich zum Lorentz- oder Brendel-Modell als vorteilhaft erwiesen hat. Unsere dielektrische Funktion besteht letztendlich aus einer Addition des Leng-Modells mit der in Gl. (10)-(13) enthaltenen Funktion.

8.4.2 Ergebnisse

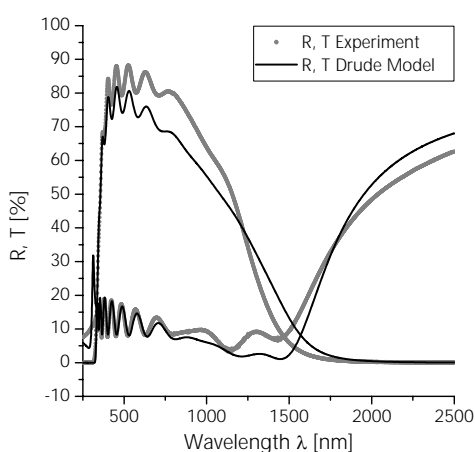


a) Arbeitspunkte ausgewählter ZnO:Al-Proben auf der Sputter-Prozesskurve.

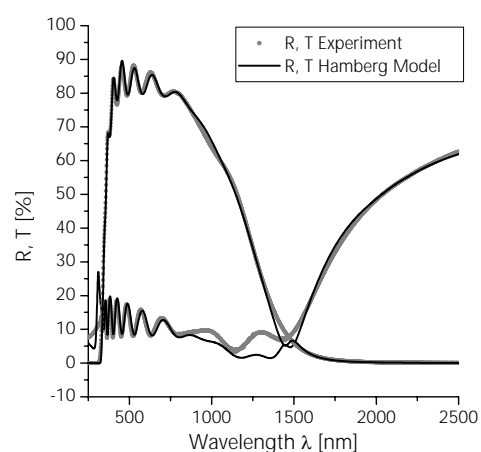
b) Abhängigkeit des spez. Widerstandes vom Reaktivgas-Partialdruck.

Abb. 60: Ausgewählte Serie von ZnO:Al-Proben für die Auswertung mittels Hamberg-Theorie.

Zur Auswertung wurden 7 bei unterschiedlichen Reaktivgaspartialdrücken gesputterte ZnO:Al-Proben herangezogen (siehe Abb. 60). Diese Proben wurden bei einer Substrattemperatur von ca. 200 °C sowie einem Totaldruck von 0,9 Pa hergestellt. Wie anhand der Arbeitspunkte zu sehen, umfasst die Serie sowohl im Oxide-Mode als auch im Transition-Mode hergestellte Schichten. An allen Proben wurden spektralellipsometrische Messungen für $\lambda = 250 \dots 850 \text{ nm}$ für 5 unterschiedliche Einfallswinkel sowie Reflexions- und Transmissionsmessungen für $\lambda = 250 \dots 2500 \text{ nm}$ durchgeführt.



a) Drude-Modell



b) Energy-loss Formalismus

Abb. 61: Verbesserung der Spektren-Anpassung durch Einsatz des Energie-loss Formalismus nach Hamberg.

Wie in Abb. 61 zu sehen, wird der Anpassungsfehler durch Wechsel vom Drude Modell zur Energy-loss Theorie drastisch reduziert (die 10 ellipsometrischen Spektren $\{S_1\}$ und $\{S_2\}$ wurden simultan hierzu angepasst, sind jedoch der Übersicht halber nicht gezeigt, zumal sie nicht stark von der Absorption abhängig sind).

Der quantitative Unterschied zwischen beiden Modellen tritt am deutlichsten anhand der Absorptionszahl k hervor (s. Abb. 62). Der spezifische Widerstand fällt im Falle der Hamberg-Theorie potenziellen ab, während er für die Drude-Theorie konstant bleibt. Demzufolge fällt der Absorptionsindex im langwelligeren, sichtbaren Bereich um ca. eine Größenordnung niedriger aus, wenn statt der Drude-Theorie der Energy-loss Formalismus eingesetzt wird.

Bei der Auswertung des aus dem Energy-loss Formalismus resultierenden Schichtwiderstandes trat ein interessanter Effekt auf: Bis auf eine Probe ergab die optische Simulation genau den doppelten Widerstand im Vergleich zu elektrischen Messungen mittels Vierpunkt-Anordnung (s. Abb. 63). Nur bei der einen Probe, die im Oxide mode prozessiert wurde, stimmen optischer und elektrischer Widerstand in etwa überein.

Der Einsatz des Drude-Modells führte regelmäßig zu einer Überbewertung der IR-Reflexion, demzufolge liegt hier der Widerstand in allen Fällen systematisch unterhalb der aus dem Hamberg-Modell resultierenden Werte.

Der Faktor zwei konnte nicht beseitigt werden, da der Widerstand direkt mit der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ im Limit großer Wellenlängen verknüpft ist. Änderungen von Parametern im Hamberg-Modell führten z. B. lediglich zu veränderten Werten für andere Parameter.

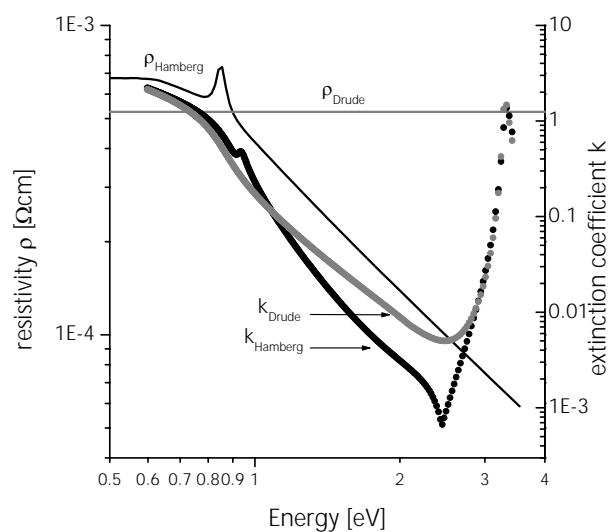


Abb. 62: Energieabhängigkeit von spezifischem Widerstand und Absorptionszahl im Vergleich zwischen Drude- und Hamberg-Theorie.

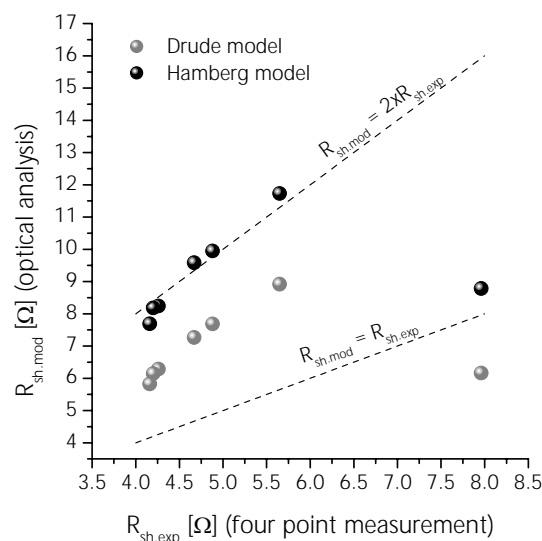


Abb. 63: Vergleich der durch optische Simulation und Vierpunktmessung erhaltenen Widerstandswerte der Probenserie.

Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der Widerstandswerte um Faktor zwei ist die bekannte Anisotropie der Bandstruktur von Zinkoxid (Vgl. z. B. [Ma96]). Für unterschiedliche Richtungen des Kristallimpulses der Elektronen resultieren unterschiedliche effektive Elektronenmassen. Eine Vergrößerung der effektiven Elektronenmasse führt nach Gl. (11) zu einer Verringerung der Plasmafrequenz, wodurch sich die gesamte Charakteristik zu größeren Wellenlängen hin verschiebt.

Es ist nun vorstellbar, dass von zwei Elektronen-Bewegungsrichtungen nur eine im Wellenlängenbereich bis $2,5 \mu\text{m}$ einen messbaren Effekt hat, während die andere Richtung erst bei größeren Wellenlängen in der IR-Reflektion sichtbar wird. Bei statistisch gleichverteilter Orientierung der Kristallkörner bedeutet dies, dass wir exakt die Hälfte des Stromflusses anhand der optischen Spektren detektieren können und dementsprechend in der Auswertung den doppelten Widerstand erhalten.

Um diese Erklärung zu verifizieren, müssen die hier vorgestellten Messungen an Spektrometern wiederholt werden, die einen größeren IR-Bereich abdecken. Mit den z. Z. am Fraunhofer IST verfügbaren Spektrometern ist dies nicht möglich, im Rahmen einer Kooperation zwischen Fraunhofer IST und Sentech wären hier jedoch weitere Fortschritte denkbar.

8.5 Prozessregelung mittels in-situ Ellipsometrie – Anforderungen an die Messtechnik

8.5.1 Konzept

Die bisher erzielten, im ersten Zwischenbericht des Fraunhofer IST vorgestellten Ergebnisse zum reaktiven Magnetronspütern von ZnO:Al-Schichtsystemen zeigen, dass die Stabilisierung des reaktiven Magnetronspüternprozesses im instabilen Übergangsbereich eine wesentliche Voraussetzung für die Deposition hochleitfähiger ZnO:Al-Schichtsysteme darstellt.

Im bisher implementierten Regelkreis wird der mittels λ -Sonde gemessene Reaktivgaspartialdruck als Regelgröße eingesetzt. Für reaktive Sputterprozesse zur Deposition dielektrischer Schichtsysteme erweist sich die λ -Sonde in der am Fraunhofer IST weiterentwickelten Form als sehr geeignet. Bei der Messung des Reaktivgaspartialdrucks mittels λ -Sonde handelt es sich jedoch (i) um die Bestimmung einer Regelgröße, die nur indirekt mit der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten im Zusammenhang steht, die (ii) auf Absolutmessungen und damit auf periodisch durchzuführenden Referenzmessungen basiert und deren Ergebnis (iii) durch weitere Prozess- und Anlagenparameter wie den eingestellten Ar-Partialdruck und den aufgrund der Carrier-Bewegung resultierenden Druckschwankungen beeinflusst wird.

Die oben genannten Nachteile können umgangen werden, indem die elektrischen Schichteigenschaften mit einer geeigneten Messtechnik in-situ erfasst werden. Genau dies ist der Ansatzpunkt für den Einsatz eines Einwellenlängen-Ellipsometers im nahen IR-Spektralbereich zur Bestimmung der Drude-Parameter.

Ausgangspunkt ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands der ZnO:Al-Schicht von den Drude-Parametern ω_p und ω_τ gemäß der Beziehung:

$$\rho = \frac{\omega_\tau}{\varepsilon_0 \omega_p^2} \quad (14)$$

$$\rho [\Omega\text{cm}] \approx 59.98 \frac{\omega_\tau [\text{cm}^{-1}]}{(\omega_p [\text{cm}^{-1}])^2}$$

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von den Drudeparametern ist in Abb. 64 aufgetragen. Die Arbeitspunkte sind so zu stabilisieren, dass stets niederohmige Schichten mit spezifischem Widerstand unterhalb von $500 \mu\Omega\text{cm}$ abgeschieden werden können.

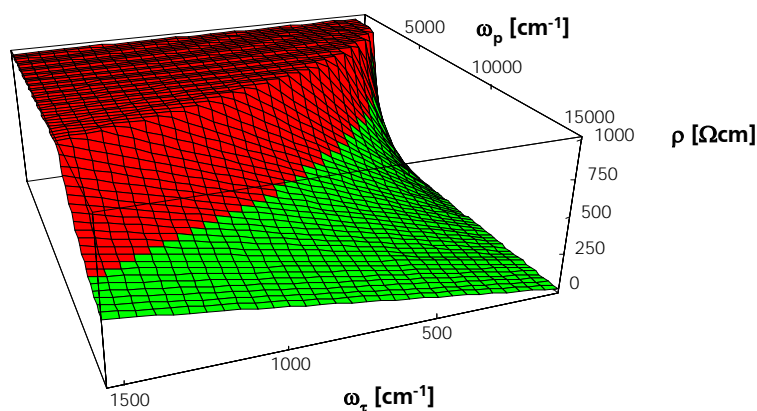


Abb. 64: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Drude-Parameter ω_τ und ω_p . Grün dargestellt ist der Bereich $\rho < 500 \mu\Omega\text{cm}$.

Die für die Prozessregelung relevanten Drudeparameter werden durch Auswertung der mittels in-situ Messtechnik aufgenommenen ellipsometrischen Daten bei einer Wellenlänge bestimmt. Das Ellipsometer misst unter einem Einfallswinkel von 65° während der Beschichtung zwischen den Kathoden der Doppelmagnetron-Sputterquelle.

Mit den durch das TwinMag™-Sputtern erreichbaren Depositionsraten kann das gesamte ZnO:Al-Schichtsystem durch eine einzige Sputterquelle abgeschieden werden: Bei der bisher untersuchten moderaten Entladungsleistung von $P = 4000 \text{ W}$ wurden Depositionsraten a_d von bis zu $a_d = 70 \text{ nm m/min}$ erreicht. Es ist davon auszugehen, dass eine Steigerung der Entladungsleistung um den Faktor 3 ... 4 und damit auch der Depositionsraten auf $a_d > 200 \text{ nm m/min}$ erreicht werden kann. Damit kann das ZnO:Al-Schichtsystem mit einer Dicke von $d < 1000 \text{ nm}$ auf Substraten mit 1 m Länge bei einer Carrier-Geschwindigkeit von $v_c > 0,2 \text{ m/min}$ aufgebracht werden. Auf diese Weise können mit nur einer Sputterquelle Taktzeiten von weniger als 5 min realisiert werden, während die Taktzeit der bei ASE verwendeten Beschichtungsanlage zur a-Si:H-Deposition ca. 10 min beträgt.

8.5.2 Erzielte Ergebnisse

In Abb. 65 sind die Drudeparameter dargestellt, die für die auf der in-line Sputteranlage des Fraunhofer IST abgeschiedenen ZnO:Al-Schichtsysteme ermittelt wurden.

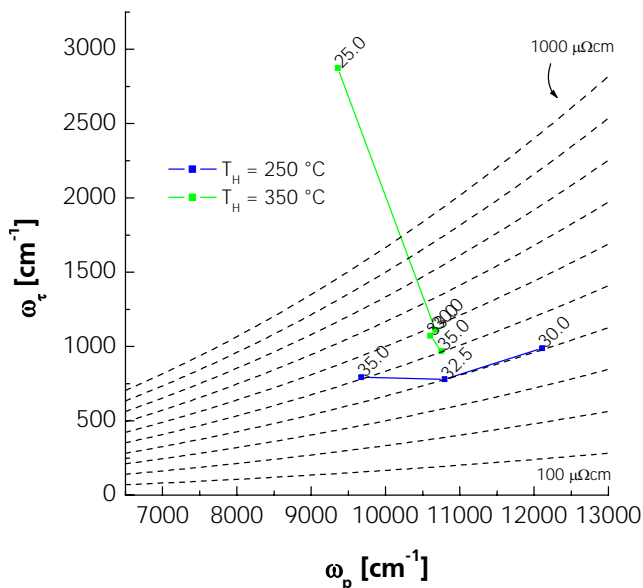


Abb. 65: Dämpfung des Drude-Relaxators ω_τ in Abhängigkeit der Plasmafrequenz des Drude-Relaxators ω_p für die im ersten Zwischenbericht des Fraunhofer IST beschriebenen Parametervariationen zur Abhängigkeit der Schichteigenschaften von Heizertemperatur T_H und Reaktivgaspartialdruck p_{O_2} . Der bei der Beschichtung verwendete Reaktivgaspartialdruck p_{O_2} ist als Label aufgetragen. Aufgetragen sind weiterhin die Linien konstanten spezifischen Widerstands im Bereich von $\rho = 100 \dots 1000 \mu\Omega\text{cm}$.

Man erkennt, dass hochleitfähige Schichtsysteme mit $\rho \approx 500 \mu\Omega\text{cm}$ bei einer Plasmafrequenz von $\omega_p \approx 11000 \text{ cm}^{-1}$ und einer Dämpfung von $\omega_\tau \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ resultieren.

8.5.3 Abschätzung zur Anwendbarkeit der Methode

In der hier geplanten Konfiguration wird das Schichtsystem vermessen, nachdem es eine Magnetron-Sputterquelle passiert hat, so dass 50 % der Gesamtdicke untersucht werden. Die Schichtdicke der ellipsometrisch zu vermessenden ZnO:Al-Schichtsysteme beträgt damit ca. 500 nm. Insgesamt stellt die Schichtdicke jedoch eine für unterschiedliche Produkte zu variierende Größe dar. Die Messtechnik sollte daher so ausgelegt werden, dass eine möglichst geringe Abhängigkeit der Messdaten von der Schichtdicke resultiert.

Abb. 66 zeigt dazu Rechnungen zum spektralen Verlauf der Fourierkoeffizienten S_{1p} und S_{2p} für ein typisches ZnO:Al-Schichtsystem mit unterschiedlicher Schichtdicke auf Glas unter 65° Einfallswinkel. Beide Spektren zeigen für $\lambda < 1500$ nm eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Schichtdicke. Im langwelligen Bereich wird die Schichtdickenabhängigkeit jedoch geringer. Maßgeblich dafür ist, wie in Abb. 66 dargestellt, die ansteigende Absorption der Proben.

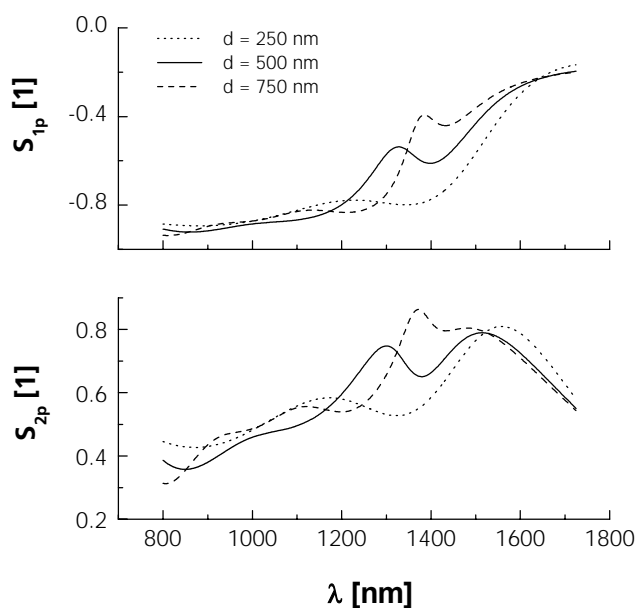


Abb. 66: Berechnete Spektren der ellipsometrischen Größen S_{1p} und S_{2p} für ZnO:Al-Schichtsysteme auf Glas mit unterschiedlicher Schichtdicke (Einfallswinkel 65° , Drude-Lorentz-Parameter der BPS-Probe 29/05/001-10: $\omega_p = 11190$ cm^{-1} , $\omega_t = 820$ cm^{-1} , $\Omega_0 = 30480$ cm^{-1} , $\Omega_p = 12670$ cm^{-1} , $\Omega_t = 430$ cm^{-1} , $\epsilon_{\text{inf}} = 3,30$).

Bei einer Wellenlänge von 1500 nm gilt für den Absorptionsindex $k \approx 0,2$. Bei einer Schichtdicke von 600 nm ist die Intensität am Substrats bereits auf I_0/e abgesunken, so dass der Substrateinfluss, wie auch in Abb. 67 ersichtlich, von untergeordneter Bedeutung ist.

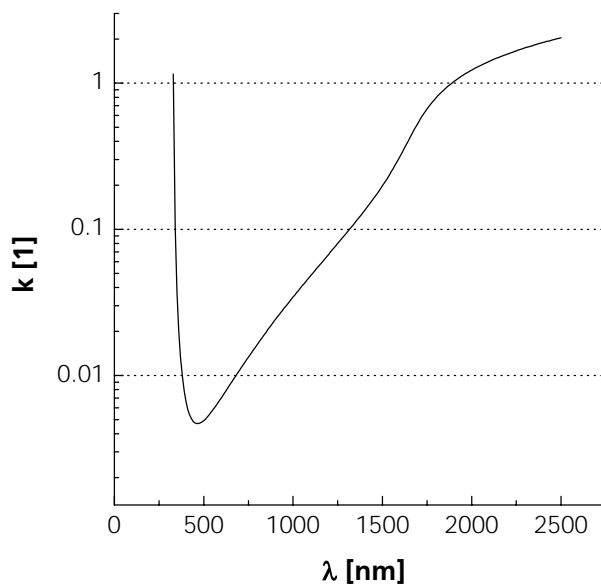


Abb. 67: Absorptionsindex einer ZnO:Al-Probe (BPS-Probe 29/05/001-10).

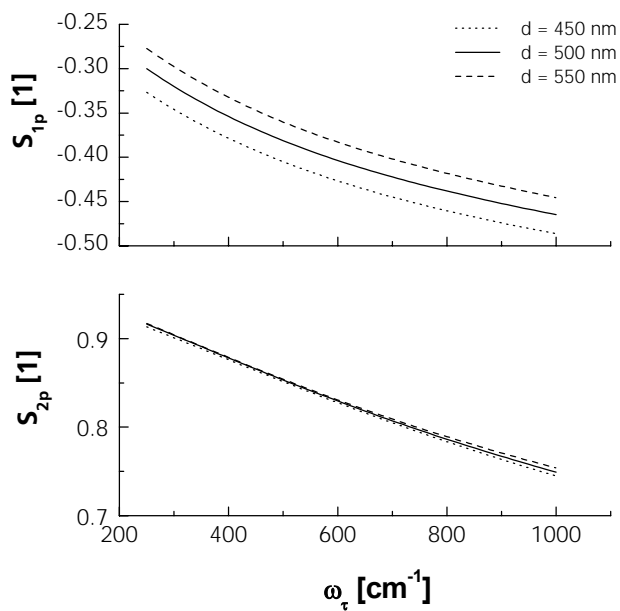


Abb. 68: Abhängigkeit der Fourierkoeffizienten S_{1p} und S_{2p} für eine ellipsometrische Messung bei $\lambda = 1500$ nm unter 65° Einfallswinkel in Abhängigkeit von ω_t (weitere Parameter siehe Abb. 66).

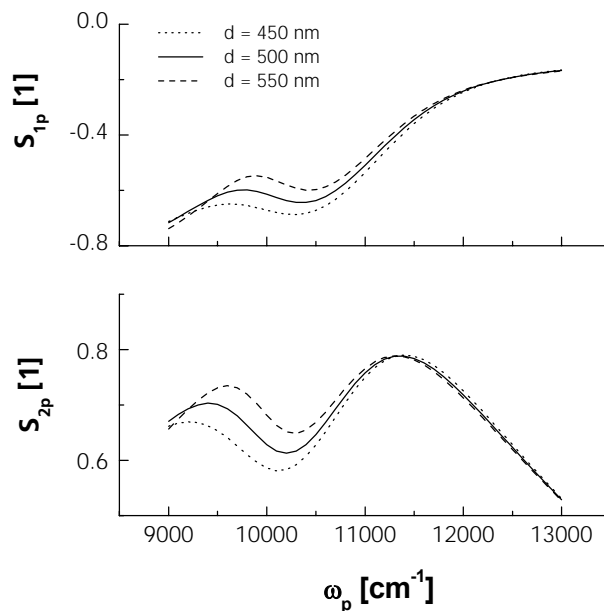


Abb. 69: Abhängigkeit der Fourierkoeffizienten S_{1p} und S_{2p} für eine ellipsometrische Messung bei $\lambda = 1500$ nm unter 65° Einfallswinkel in Abhängigkeit von ω_p (weitere Parameter siehe Abb. 66).

Die Änderung der Fourierkoeffizienten in Abhängigkeit der Parameter ω_τ und ω_p ist in Abb. 68 und Abb. 69 für unterschiedliche Schichtdicken im Bereich von 450 ... 550 nm wiedergegeben.

Änderungen der optischen Parameter bewirken eine signifikante Änderung der Fourierkoeffizienten. Weiterhin weisen der Koeffizient S_{1p} eine monotone Abhängigkeit von der ω_τ und ω_p auf, so dass diese Größen für das Einbeziehen als Regelgrößen in eine Prozessregelung als gut geeignet erscheinen.

8.6 Mapping-System zur orts aufgelösten Bestimmung der optischen und elektrischen Eigenschaften

Am Fraunhofer IST wurde eine Mapping-Einheit zur orts aufgelösten Bestimmung des Schichtwiderstands R_{sh} sowie der Transmissions- und Reflexionsspektren aufgebaut.

8.6.1 Aufbau des Mappingtischs

Der Messapparat (siehe Abb. 70 und 71) besteht aus einem von zwei Schrittmotoren angetriebenen, verfahrbaren Tisch, über dem zwei Sensoren für Leitfähigkeit und Spektroskopie angeordnet sind. Durch weitere Schrittmotoren können die Sensoren sowohl ausgewählt als auch zwecks Optimierung der Messposition höhenverstellt werden.

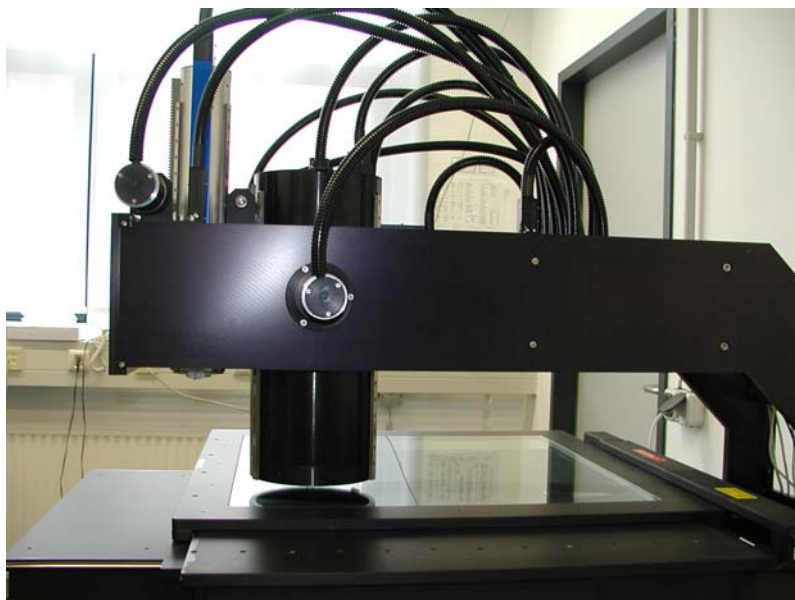


Abb. 70: XY-Mappingtisch zur orts aufgelösten Widerstands- sowie spektralen Reflexions und Transmissionsmessung.

Für die induktiv gemessene Leitfähigkeit wird der Abstand mit einem Ultraschall-Abstandssensor überwacht, während der Abstand für optische Messungen hinsichtlich maximaler Signalintensität automatisch justiert wird. Das optische Signal gelangt über eine Glasfaser in den Sensor, für Reflexion und Transmission befinden sich weitere Glasfasern nebst Ankopplungseinheiten im Sensor bzw. unterhalb des Proben tisches. Die Steuerung des Aufbaus erfolgt mit Hilfe einer in Microsoft Visual C++ geschriebenen Software (Abb. 72). Optische Messungen erfolgen auf einem separaten PC, der über Netzwerk vom Steuerrechner abgefragt werden kann.

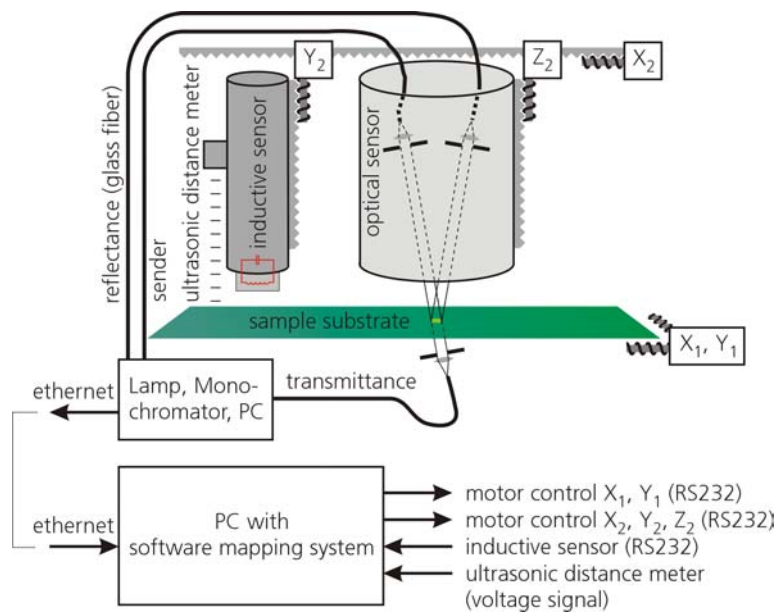


Abb. 71: Komponenten und Kommunikationswege des Mappingsystems.

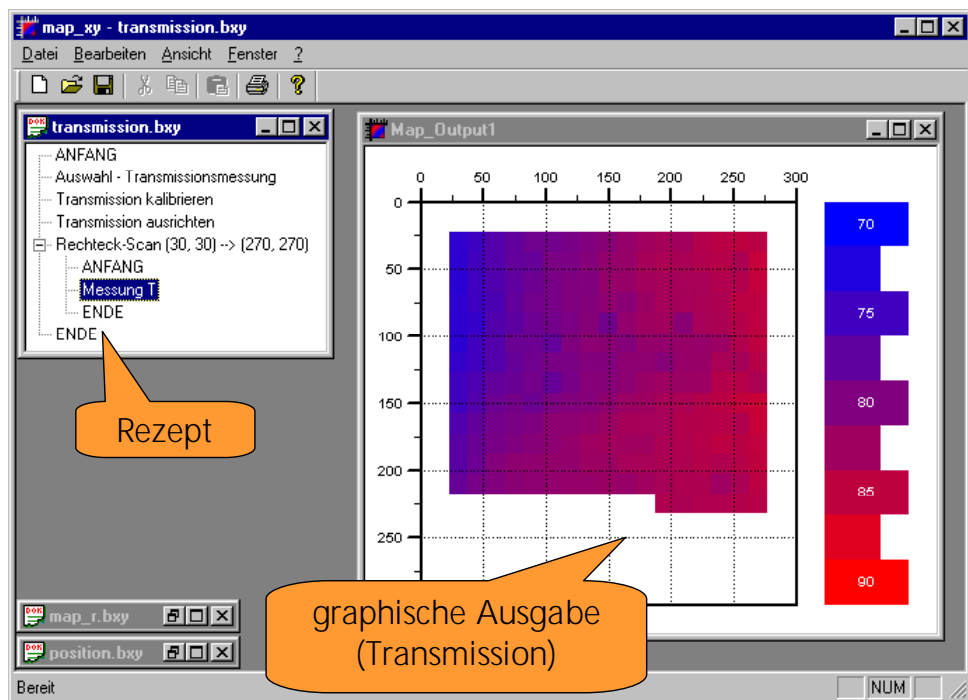


Abb 72: Bildschirmansicht des Steuerprogramms für das Mapping-System.

8.6.2 Beispielmessung für ZnO:Al

Für eine 30 x 30 cm² ZnO:Al-Beschichtung auf Floatglas ist in Abb.73 links zunächst der in einem Raster von 17 x 17 Punkten gemessene Schichtwiderstand dargestellt. Zusätzlich wurden an den selben Punkten Reflexions- und Transmissionsmessungen zur Bestimmung von Schichtdicke und Absorption aufgenommen und ausgewertet. In der rechten Grafik aus Abb.73 ist als Resultat der spezifische Widerstand in Abhängigkeit der Absorption aufgetragen. Man erkennt das für ZnO:Al typische Minimum für optimale Dotierungsbedingungen sowie die beiden Anstiege bei Sauerstoff-Überschuss bzw. Sauerstoff-Verarmung.

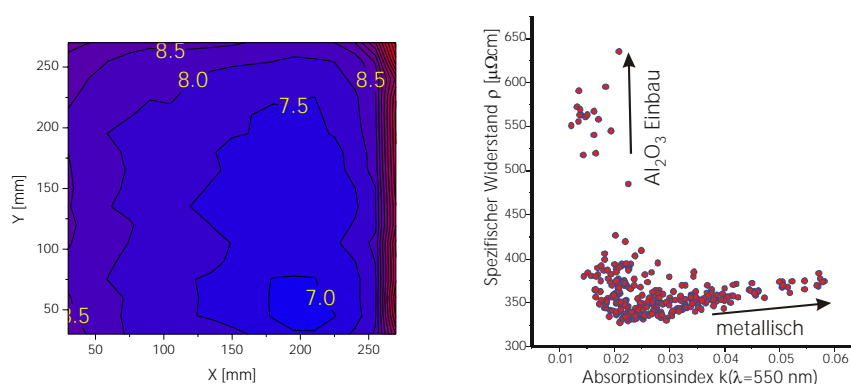


Abb. 73 Schichtwiderstand einer 30 x 30 cm² großen ZnO:Al-Probe und dessen Korrelation mit der optischen Absorption.

9 Veröffentlichungen

9.1 Publikationen

- 1.) O. Kluth, J. Müller, G. Schöpe, B. Rech, M. Ruske, J. Trube, B. Szyszka, T. Höing, X. Jiang, G. Bräuer, Texture-etched Zinc Oxide Substrates for Silicon Thin Film Solar Cells – from Laboratory Size to Large Areas, Proc. 7th Euroregional Workshop on Thin Film Silicon Solar Cells (Barcelona, 2000).
- 2.) J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, M. Ruske, J. Trube, B. Szyszka, T. Höing, X. Jiang, G. Bräuer, Texture-etched Zinc Oxide Substrates for Silicon Thin Film Solar Cells – from Laboratory Size to Large Areas, Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Anchorage, 2000).
- 3.) B. Szyszka, T. Höing, X. Jiang, A. Pflug, N. Malkomes, M. Vergöhl, V. Sittinger, U. Bringmann, G. Bräuer, Large Area Deposition of Transparent and Conductive ZnO:Al Layers by Reactive Midfrequency Magnetron Sputtering, Proc. 44th SVC Tech. Conf. (2001) 272.
- 4.) J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, M. Ruske, J. Trube, B. Szyszka, X. Jiang, G. Bräuer, Upscaling of texture-etched zinc oxide substrates for silicon thin film solar cells, Thin Solid Films 392 (2001) 327-333.
- 5.) R. J. Hong, X. Jiang, V. Sittinger, B. Szyszka, T. Höing, G. Bräuer, G. Heide, G. H. Frischat, Uniformity in large area ZnO:Al films prepared by reactive midfrequency magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A 20(3) (2002) 900-905.
- 6.) J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, V. Sittinger, B. Szyszka, R. Geyer, P. Lechner, H. Schade, M. Ruske, G. Dittmar, H.P. Bochem, State-of-the-art mid-frequency sputtered ZnO films for thin film silicon solar cells and modules, Proc. 4th ICCG (Braunschweig, 2002) 505-512.
- 7.) B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R.J. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske, A. Lopp, Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering, Proc. 4th ICCG (Braunschweig, 2002) 565-571.
- 8.) A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, G. Dittmar, Modelling of NIR free carrier absorption in aluminum-doped zinc oxide layers using the simulation system RIG-VM, Proc. 4th ICCG (Braunschweig, 2002) 315-321.

- 9.) B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, A. Pflug, W. Werner, M. Ruske, Transparent and conductive ZnO:Al films, Precision (August 2002) 14-17.
- 10.) X. Jiang, C.L. Jia, B. Szyszka, Manufacture of specific structure of aluminium-doped zinc oxide films by patterning the substrate surface, Applied Physics Letters 80 (2002) 3090-3092.
- 11.) R.J. Hong, X. Jiang, G. Heide, B. Szyszka, V. Sittinger, W. Werner, Growth behaviours and properties of the ZnO:Al films prepared by reactive mid-frequency magnetron sputtering, J. Cryst. Growth 249 (2003) 461.
- 12.) R.J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, S.H. Xu, W. Werner, G. Heide, Comparison of the ZnO:Al films deposited in static and dynamic modes by reactive mid-frequency magnetron sputtering, J. Cryst. Growth 253 (2003) 117.
- 13.) R.J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, A. Pflug, Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering, Applied Surface Science 207 (2003) 341-350.
- 14.) B. Szyszka, V. Sittinger, R.J. Hong, A. Pflug, W. Werner, F. Ruske, M. Ruske, A. Lopp, Properties of ZnO:Al Films deposited by in-line reactive AC magnetron sputtering, TOEO 3 proceedings, to be published in Thin Solid Films.
- 15.) V. Sittinger, B. Szyszka, R. J. Hong, W. Werner, M. Ruske, A. Lopp New cost effective ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering, 3rd WCPEC, (Osaka 2003).

9.2 Vorträge

- 1.) B. Szyszka, T. Höing, X. Jiang, A. Pflug, U. Bringmann, G. Bräuer, Large Area Deposition of Transparent and Conductive ZnO:Al Layers by Reactive Midfrequency Magnetron Sputtering, 44th SVC Tech. Conf. (Philadelphia, 2001).
- 2.) V. Sittinger, B. Szyszka, Large area deposition of cost effective TCO films for thin film photovoltaic, EU-PVNET Workshop: Cross-Fertilisation between the Photovoltaic Industry & other Technologies, (Ispra, 2002)

- 3.) J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, V. Sittinger, B. Szyszka, R. Geyer, P. Lechner, H. Schade, M. Ruske, G. Dittmar, State of the art MF sputtered ZnO films for thin film silicon solar cells and modules, 4th ICCG (Braunschweig, 2002).
- 4.) B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R.J. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske, A. Lopp, Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering, 4th ICCG (Braunschweig, 2002).
- 5.) A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, G. Dittmar, Modelling of NIR free carrier absorption in aluminum-doped zinc oxide layers using the simulation system RIG-VM, 4th ICCG (Braunschweig, 2002).
- 6.) B. Szyszka, X. Jiang, V. Sittinger, A. Pflug, R. Hong, J. Müller, B. Rech, O. Kluth, M. Ruske, R. Geyer, P. Lechner, Transparent and conductive layers for photovoltaic applications, EMRS (Strasbourg, 2002).

10 Literatur

- Br92 R. Brendel, D. Bormann, An infrared dielectric function model for amorphous solids, J. Appl. Phys. 71 (1992) 1
- Ch83 K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, "Transparent conductors - a status review", Thin Solid Films 102 (1983) 1
- ECD <http://www.ecd.com/emfg/instruments/mole/>
- Fu93 N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture", J. Cryst. Growth 130 (1993) 269
- Ger86 E. Gerlach, J. Phys. C 19 (1986), 4585-4603.
- Hu91 J. Hu, R. G. Gordon, Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure CVD and their use in amorphous silicon solar cells, Solar Cells 30 (1991) 437
- Ha86 I. Hamberg, C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", J. Appl. Phys. 60 (1986) R123
- Jä98 S. Jäger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski, G. Bräuer, "Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by AC and DC reactive magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol. 98, 1304 (1998)
- Ke63 F. R. Keßler, „Die optischen Konstanten der Halbleiter“, in Festkörperprobleme II, Vieweg-Verlag Braunschweig, 1963
- Ki97 Kim, K. H., Park, K. C., Ma, D. Y., Structural, electrical and optical properties of aluminium doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, Journal of Applied Physics, 81 (1997) 7764
- Kl97 O. Kluth, A. Löffl, S. Wieder, C. Beneking, W. Appenzeller, L. Houben, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. Anna Selvan, H. Keppner, Texture etched Al-doped ZnO: A new material for enhanced light trapping in thin film solar cells, Proc. 26th PVSC, Anaheim CA (1997) 715
- Le98 J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko, D.E. Aspnes, Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling, Thin Solid Films 313-314 (1998) 132

- Lin54 J. Lindhard, Mat.-Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk. 28 (1954) 8.
- Ma96 O. Madelung, „Semiconductors – basic data“, Springer-Verlag, Berlin, 1996
- Ma01 N. Malkomes, M. Vergöhl, B. Szyszka, Properties of aluminum-doped zinc oxide films deposited by high rate mid-frequency reactive magnetron sputtering J. Vac. Sci. Technol. A 19 (2001) 414
- Me98 R. Menner, R. Schäffler, B. Sprecher and B. Dimmler, High Rate DC Magnetron Sputtering of Large Area ZnO Films Doped with Al and Ga, Proceedings 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien, 1998, (Europ. Comm. Report EUR 18656 EN), 660
- Mi92 T. Minami, H. Sato, H. Imamoto, S. Takata, „Substrate temperature dependence of Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering“, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L257
- PfI02 A. Pflug, Simulationssystem RIG-VM, <http://www.simkopp.de/rvm/>
- Re97 B. Rech, S. Wieder, C. Beneking, A. Löffl, O. Kluth, W. Reetz, H. Wagner, Texture etched ZnO:Al films as front contact and back reflector in amorphous silicon p-i-n and n-i-p solar cells, Proc. 26th PVSC (1997) 619
- Ro89 S. M. Rossnagel, „Energetic particle bombardment of films during magnetron sputtering“, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 1025
- Ro96 K. von Rottkay, M. Rubin, Optical indices of pyrolytic tin-oxide glass, Mater. Res. Soc. Symp. 26 (1996) 449
- Si01 <http://www.simkopp.de>
- Sc84 S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, „Reactive high rate DC sputtering: Deposition rate, stoichiometry and features of TiO_x and TiN_x films with respect to the target mode“, Thin Solid Films 111 (1984) 259
- So84 R. E. Somekh, „The thermalization of energetic atoms during the sputtering process“, J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1984) 1285
- St92 J. Stollenwerk, „Reaktives Sputtern von Oxidfilmen – Herstellung dielektrischer dünner Schichten für technische Anwendungen“, Dissertation RWTH Aachen, Aachener Beiträge zur Physik der kondensierten Materie Band 5, Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1992

- St98 T. Staedler, „ Ex- und in-situ Spektroellipsometrie an dünnen ZnO:Al und TiO₂-Schichten, Diplomarbeit“ , Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig, 1998
- Su96 A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, M. Okuda, Transparent Conducting Al-doped ZnO thin films prepared by PLD, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L56
- Sz97 J. Szczyrbowski, G. Teschner, J. Bruch, „ Vorrichtung zum Aufbringen dünner Schichten auf ein Substrat“ , Europäische Patentanmeldung EP 0 795 623 A1 (Veröffentlichung 17.09.1997)
- Sz98 B. Szyszka, S. Jäger, Optical and electrical properties of doped zinc oxide films prepared by AC reactive magnetron sputtering, J. Non Cryst. Sol. 218 (1997) 74
- Sz99 B. Szyszka, „ Transparent and conductive aluminum doped zinc oxide films prepared by mid-frequency reactive magnetron sputtering“ , Thin Solid Films 351, 164 (1999)
- Sz99b B. Szyszka, „ Reaktives Magnetronspütern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten“ , Dissertation 1999, Justus-Liebig-Universität Gießen
- Sz01 B. Szyszka et al., Proc 44th SVC Tech. Conf. (2001) 272-5.
- Th74 J. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, J Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 666.
- Wo72 F. Wooten, „ Optical properties of solids“ , Academic Press, 1972