

# Abschlussbericht

zum Vorhaben

## Untersuchung des Elektrischen Asymmetrie Effektes zur Anwendung für die Herstellung von Siliziumdünnschicht Solarzellen (ELIAS)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde gefördert mit Mitteln des:



Bundesministerium  
für Umwelt, Naturschutz  
und Reaktorsicherheit

Förderkennzeichen: 0325210B  
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2010 – 30.06.2013  
Berichtszeitraum: 01.07.2010 – 30.06.2013

### **Projektträger:**

Forschungszentrum Jülich GmbH  
PTJ-EEN  
52425 Jülich

### **Projektleiter:**

Prof. Uwe Czarnetzki  
Institut für Experimentalphysik V  
Ruhr-Universität Bochum  
Universitätsstraße 150  
44780 Bochum  
Tel: 0234 3226218  
E-mail: uwe.czarnetzki@ep5.rub.de

*Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.*

# I. Kurzdarstellung

## 1. Aufgabenstellung

Ziel des Projekts ist die Untersuchung einer neuartigen Technik, des „Elektrischen Asymmetrie-Effekt“ (EAE), zur industriellen Produktion von Solarzellen. Diese Technik ermöglicht entweder eine höhere Beschichtungsrate, während die prozessrelevante Ionenenergie am Substrat konstant bleibt, oder eine Kontrolle der Ionenenergie bei gleicher Beschichtungsrate zur Optimierung der Schichteigenschaften. Insgesamt führt eine solche Kontrolle zu einer deutlichen Steigerung der Wirtschaftlichkeit. Im Rahmen des Projekts sollen durch parallele Untersuchungen im Labor und in der Simulation (RUB) sowie beim Projektpartner unter industriellen Bedingungen (Leybold Optics) die optimalen Betriebsparameter und die Details der technischen Umsetzung für den Einsatz der Technik ermittelt und das sich daraus ergebende Potential für den industriellen Einsatz bestimmt werden.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der EAE ist an der Ruhr-Universität Bochum entdeckt und im Vorfeld dieses Projekts sowohl experimentell als auch theoretisch entwickelt worden. Allerdings konnten die experimentellen Arbeiten bisher nur im Rahmen eines prinzipiellen Nachweises durch Umbau eines zu anderen Zwecken konstruierten Aufbaus erfolgen (vgl. J. Schulze, E. Schüngel, U. Czarnetzki 2009 J. Phys. D: Appl. Phys. 74 092005). Aufgrund der Einschränkungen dieses Prototyps hinsichtlich einer relativ kleinen RF-Leistung, einer geometrischen Asymmetrie und der Wahl von nicht reaktiven Gasen hat sich jedoch die Frage, ob sich der EAE zur Optimierung von Plasma-gestützten Beschichtungsprozessen einsetzen lässt, bisher nicht klären lassen.

Die Abscheidung von Tandemzellen mit der RF-Technologie ist eine bei LO etablierte Technik. Die Abscheidung solcher Zellen und auch kompletter Solarmodule ist im Labor von LO möglich. Zum Thema EAE-Plasmen zur Abscheidung von Silizium-Dünnschichten wurde bei LO im Rahmen einer Diplomarbeit (Sabine Binder, Masterarbeit Universität Osnabrück (2009)) die Abscheidung von a-Si Schichten untersucht.

## 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung des Projekts sieht insgesamt vier Arbeitspakete (AP) vor:

### *AP1 Aufbau und Inbetriebnahme der Hardware sowie der Simulation*

Der Zeitrahmen dieses Arbeitspakets betrug in der Planung 6 Monate (Juli 2010 – Dezember 2010). Es kam allerdings insbesondere hinsichtlich des Aufbaus und der Inbetriebnahme der Laboranlage an der RUB zu einer deutlichen Verzögerung. Insgesamt konnte deshalb AP1 erst im September 2011 abgeschlossen werden.

### *AP2 Verifizierung/Erprobung der Hardware und Simulation*

Nach Übergabe der LO-Laboranlage ist anschließend die Erprobung der verschiedenen Messdiagnostiken im Labor der RUB durchgeführt worden. Hierfür ist in der Planung ein Zeitfenster von 5 Monaten (Januar 2011 bis Mai 2011) veranschlagt worden. Um den zeitlichen Verzug im Projektablauf zu reduzieren, wurden die Diagnostiken hierbei nacheinander, d.h. direkt vor ihrer Benutzung in AP3, getestet. Dies bietet sich an, weil schon aus konstruktiven Gründen nicht alle Diagnostiken gleichzeitig zum Einsatz gebracht werden können. Parallel wurden die Simulationen weiterentwickelt und für die Anwendung unter den im Projekt relevanten Bedingungen (relativ hoher Druck, zwei Frequenzen) optimiert.

### *AP3 Untersuchungen an EA-Plasmen*

In AP3 wurden verschiedene Messungen durchgeführt und Simulationsdaten erzeugt, um die Effektivität des EAE unter den für Abscheidungsprozesse relevanten Bedingungen zu erörtern. Hierbei wurden an der RUB diverse experimentelle Verfahren (Phasenaufgelöste Optische Emissionsspektroskopie, Energie-auflösende Massenspektrometrie an Ionen, ortsauflösende Ionenfluss-Messungen, Laser-Streulichtmessungen an Staubteilchen, elektrische Messungen, Ramanspektroskopie an Testbeschichtungen) sowie HPEM-Simulationen (Hybrid Plasma Equipment Model, HPEM) genutzt. Außerdem wurden analytische Modelle zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge in Experiment und Simulation entwickelt. Dieses Arbeitspaket war für den Zeitraum Juni 2011 – Mai 2012 geplant; durch die oben beschriebene Verzögerung konnte AP3 allerdings erst Ende 2012 fertig gestellt werden.

### *AP4 Zusammenfassung und Ausblick (weitere Optimierungsmöglichkeiten)*

Dieses Arbeitspaket beinhaltet insbesondere die Umrüstung der Laboranlage an der RUB auf andere RF-Generatoren, um den EAE bei höheren Frequenzen zu testen. Die Durchführung erfolgte von Januar 2013 bis zum Ende des Projekts im Juni 2013. Aufgrund der kurzen Bearbeitungszeit im Vergleich zum veranschlagten Zeitraum (Mai 2012 – Juni 2013) konnten allerdings nur erste Einblicke in die Frequenzabhängigkeit von Prozessplasmen allgemein und speziell des EAE gewonnen werden.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass der EAE eine deutliche Verbesserung von Plasma-gestützten Beschichtungsprozessen erlaubt. Allerdings muss im Rahmen von wirtschaftlichen Überlegungen angemerkt werden, dass sich die auf diesen Verfahren basierende Dünnschicht-Photovoltaik-Sparte negativ entwickelt. Konkurrenzverfahren, insbesondere die Herstellung von Solarmodulen aus kristallinem Silizium, sind deutlich billiger geworden und chinesische Hersteller dominieren den Markt.

## **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Der Stand der wissenschaftlichen Forschung zum EAE lässt sich anhand der entsprechenden Fachliteratur zusammenfassen, die bis zum Juni 2010 publiziert worden ist.

### ▪ *Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte*

Im Projekt wurde das Patent WO2009115135 A1 ("Method for controlling ion energy in radio frequency plasmas", gehalten von der Ruhr-Universität Bochum (Rubitec)), verwendet. Außerdem wurden die im Bericht genannten Konstruktionen (Leybold Optics Einkammer-Laboranlage, Generatoren der Firma Barthel HF Technik und Matchboxen der Firma FAP Dresden GmbH in AP4) bzw. Diagnostiken (siehe Liste der Investitionskosten) sowie der Simulationscode HPEM (Hybrid Plasma Equipment Model, M.J. Kushner, University of Michigan) genutzt.

### ▪ *Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste*

Die verwendete Fachliteratur entspricht den Referenzen in den entstandenen Publikationen (s. u.). Allgemein wurde der Zugang der Ruhr-Universität Bochum zum Web of Science zur Recherche verwendet.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Neben der Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Leybold Optics kam es zu folgenden Kooperationen:

Hinsichtlich der Simulationen gab es in dem Projekt eine Zusammenarbeit mit Prof. M. J. Kushner (University of Michigan). M. J. Kushner hat uns nicht nur den Code zur Benutzung zur Verfügung gestellt, sondern diesen auch gemeinsam mit uns weiterentwickelt. Diese Kooperation hat schließlich zu einer gemeinsamen Publikation (s. u.) geführt.

Aufgrund der Verzögerung des experimentellen Projektteils wurde zunächst der Elektrische Asymmetrie-Effekt in Sauerstoff untersucht. Die dabei entstandenen experimentellen Ergebnisse wurden mit Simulationsdaten kombiniert, die die Gruppe von Prof. Y.-N. Wang (Dalian University of Technology) erzeugt hat. Anschließend wurde die Frage beantwortet, ob die Verteilung von Staubteilchen in Niederdruckplasmen sich über den EAE kontrollieren lässt. Hier kam es zu einer Zusammenarbeit mit Dr. Shinya Iwashita, der als Stipendiat der Humboldt-Stiftung an der RUB tätig war und ein Experte auf dem Fachgebiet der staubigen Plasmen ist. Diese Untersuchungen wurden wieder mit Simulationsdaten unterstützt. Der genutzte Code und die entsprechenden Simulationen wurden von Dr. Zoltán Donkós Gruppe (Department of Complex Fluids, Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Center for Physics, Budapest, Ungarn) angefertigt.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

In der ersten Phase des Projekts sollte eine Einkammer-Laboranlage von Leybold Optics an der RUB aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Da die Übergabe der Anlage sich allerdings deutlich verzögerte, wurden parallel einige andere experimentelle Untersuchungen zum Elektrischen Asymmetrie-Effekt durchgeführt, die in direktem Zusammenhang mit dem Forschungsvorhaben stehen. So wurde der EAE in Sauerstoffplasmen getestet, die aufgrund der leichten Elektronegativität einen Übergangsfall zwischen den bisherigen Untersuchungen in Argon und dem geplanten Einsatz des EAE in Silan-Wasserstoffgemischen darstellt. Des Weiteren wurde erforscht, ob sich der Transport von Staubteilchen in Plasmen mit dem EAE kontrollieren lässt. In einem Niederdruck-Argonplasma, in das etwas Staub eingebracht worden ist, konnte die Verteilung des Staubs über den EAE, d.h. über eine plötzliche Änderung des Phasenwinkels, geändert werden. Zur Erklärung des zugrunde liegenden Transportmechanismus wurde ein analytisches Modells entwickelt.

Die hier aufgeführten Arbeitspakete (AP) entsprechen der Strukturierung des Gesamtprojekts, wie sie auch im Antrag dargestellt worden ist.

#### *API.2 PECVD-Anlage*

Die bereits im Labor der RUB vorhandene Gasversorgung für Argon und Wasserstoff wurde für die Einkammer-Laboranlage erweitert. Für die reaktiven Gase  $\text{SiH}_4$  und  $\text{F}_2$  (mit  $\text{N}_2$  gemischt) wurden separate Gasleitungen und -sensoren installiert. Entsprechend eines Sicherheitskonzepts wurde der Gasalarm mit der universitären Hausalarmtechnik verbunden. Die Gasversorgung wurde über ein Trockenbettabsorber und die Laborabluftanlage der RUB geregelt. Zusätzliche Komponenten der Infrastruktur (Flüssigstickstofftank, Versorgung der Anlage mit Wasser, Druckluft und Elektrik) wurden aufgebaut.

Anschließend wurde das Gesamtsystem, d.h. insbesondere die Einkammer-Laboranlage, in Betrieb genommen und von Leybold Optics an die RUB übergeben.

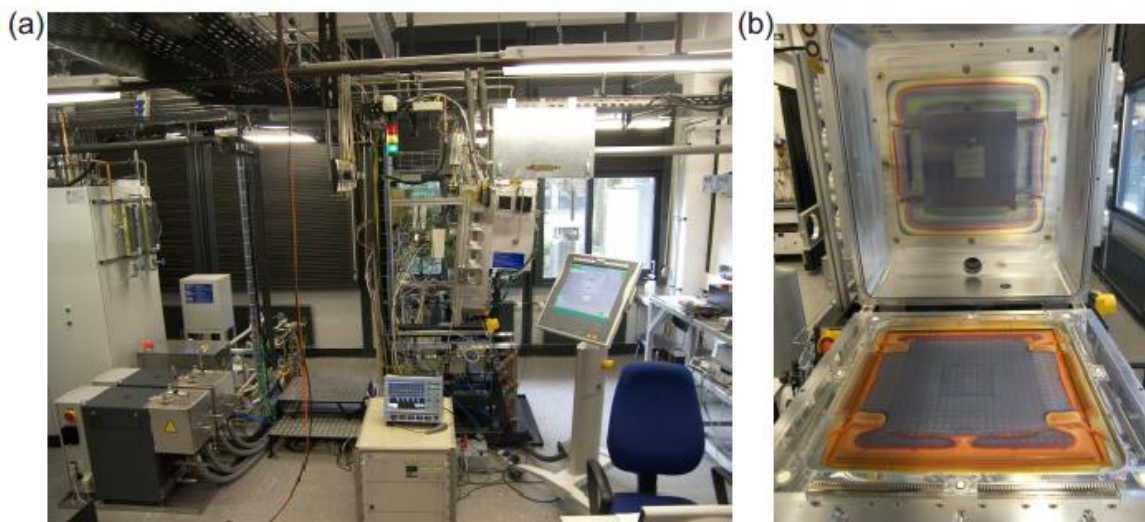


Abb. 1: (a) ELIAS Aufbau mit Leybold Mini-Phoebus, (b) Blick in die Entladungskammer.

#### *API.3 Aufbau Diagnostik*

Hinsichtlich der experimentellen Diagnostik wurden verschiedene vorhandene Geräte eingesetzt und neue Geräte angeschafft. Ein energieauflösendes Massenspektrometer (Pfeiffer

PPM 422) im Besitz der RUB wurde zwecks eines Umbaus eingeschickt. Mit Hilfe einer zweiten Pumpstufe wurde so die Messung bei relativ hohen, prozesstypischen Neutralgasdrücken in der Entladungskammer ermöglicht. Das bereits vorhandene Infrarotlaserabsorptionsspektrometer wurde überholt und mit einer neuen Laserdiode für den geeigneten Wellenlängenbereich, einem zugehörigen Detektor und Gitter für den Monochromator versehen. Dieser Aufbau wurde später um einen Lock-In-Verstärker erweitert. Zur Messung der schnellen Oszillationen der Radiofrequenzspannung wurde ein Oszilloskop angeschafft. Eine intensivierete CCD-Kamera mit hoher Zeitauflösung wurde von der RUB zur Verfügung gestellt. Die orts aufgelöste Messung des Ionenflusses erforderte die Neuentwicklung eines Detektorarrays an der RUB, bestehend aus 64 Sensoren sowie einer elektrischen Schaltung und Ausleseelektronik zur sequentiellen Messung des Ionenstroms. Ein Mikrowelleninterferometer wurde angeschafft und aufgebaut, um die Bestimmung der Elektronendichte im Plasma zu ermöglichen. Zur Messung der Staubverteilung im Plasma wurde ein Nd:Yag-Laser von der RUB zur Verfügung gestellt.

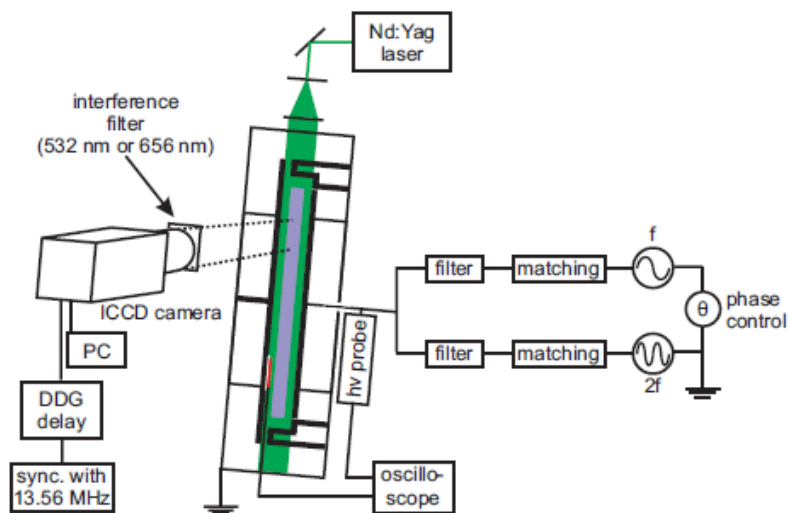


Abb. 2: Schema der optischen Diagnostiken.

#### AP1.4 Aufbau Plasmasimulation

Zur Simulation der untersuchten Plasmen wurde das Simulationstool Hybrid Plasma Equipment Model (HPEM) von Mark Kushner verwendet. Dabei handelt es sich um ein modular aufgebautes Simulationstool, das es erlaubt, die einzelnen physikalischen Phänomene mittels unterschiedlicher, dem jeweiligem Problem angepassten Modellen zu berechnen. Im ersten Schritt wurde der Umgang mit dem Simulationstool anhand einfacher Simulationen in Argon geübt. Danach wurde ein numerisches Gitter erstellt, das bezüglich der Dimensionen (1,4 cm Elektrodenabstand, 40 cm Kantenlänge) an den experimentellen Aufbau angelehnt ist. Das Gitter wurde im Hinblick auf die Wahrung der geometrischen Symmetrie, der Minimierung der Rechenzeit und der Vermeidung von numerischen Fehlern (überhöhte elektrische Felder an Kanten) optimiert.

Für die Simulation von reinen Wasserstoffplasmen wurde die in HPEM enthaltene Wasserstoffchemie verwendet. Zur Berechnung der Ionenverteilungsfunktionen an den Elektroden wurde das entsprechende Modul modifiziert, sodass für die Stöße von Wasserstoffionen mit dem Hintergrundgas bekannte Wirkungsquerschnitte anstelle der in HPEM generisch berechneten verwendet werden können. Für die Silanentladungen wurde eine Auswahl der in der HPEM-Datenbank vorhandenen Elektronenstoßreaktionen und Schwerteilchen sowie Schwerteilchenreaktionen getroffen, sodass die grundlegenden

Eigenschaften einer Wasserstoff/Silan-Entladung (Bildung negativer Ionen und freier Radikale, Konversion von Wasserstoff- zu Silanionen) reproduziert werden können. Die im Experiment beobachtete Staubbildung kann mittels HPEM nicht simuliert werden, sodass auf diese verzichtet wurde. Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen haben jedoch gezeigt, dass die grundlegenden Charakteristika, bspw. bezüglich der Elektronenheizung, auch ohne Staub in der Simulation reproduzieren lassen.

#### *AP1.5 Berichte*

Die oben aufgeführten Entwicklungen wurden mit dem Projektpartner Leybold Optics besprochen und dem Projektträger in Zwischenberichten dargelegt.

#### *AP2.2 Anbau Diagnostik*

Das energieauflösendes Massenspektrometer (Pfeiffer PPM 422) wurde angebaut und die Messeinstellungen für den Betrieb speziell an der Einkammer-Laboranlage optimiert. Eine intensivierete CCD-Kamera mit hoher Zeitauflösung wurde an der Anlage justiert. Das Detektorarray zur Messung des Ionenstroms als Funktion des Ortes an der geerdeten Elektrode wurde aufgebaut und mit der Messschaltung verkabelt. Das Infrarotlaserlicht zur Spektroskopie an Silan bzw. Silanradikalen wurde über ein System aus Spiegeln durch den Entladungsspalt geführt. Ein Hochspannungstastkopf wurde an die getriebene Elektrode montiert und mit dem Oszilloskop verbunden. An diesem Oszilloskop wurde neben der Spannung auch der Verlauf des Entladungsstroms aufgezeichnet, der mit einem selbst angefertigten Sensor detektiert wurde. Der Strahl des Nd:Yag-Lasers wurde mit einem Linsensystem zu einer Schicht aufgeweitet und durch ein Fenster an der Oberseite in die Entladungskammer eingekoppelt.

#### *AP2.3 Test Diagnostik*

In ersten Tests wurde der Elektrische Asymmetrie-Effekt an Silan-Wasserstoff-Plasmen ausprobiert. Es wurde sichergestellt, dass entsprechend der Erwartungen ein DC self-bias erzeugt und mit dem Phasenwinkel zwischen den beiden angelegten Frequenzen kontrolliert werden kann. Erste Messungen mittels Phasenaufgelöster Optischer Emissionsspektroskopie (PROS) ließen auf die grundlegenden Mechanismen, über die die elektrische Energie ins Plasma eingekoppelt wird, schließen.

Die Messung der Ionenenergieverteilungsfunktionen mit Hilfe des PPM 422 gestaltete sich zunächst als schwierig, da die bekannten Verfahren zur Kalibrierung des Geräts unter den hier gegebenen Bedingungen – speziell aufgrund des relativ hohen Drucks in der Entladungskammer – nicht angewendet werden konnten. Eine Verifizierung der Diagnostik durch einen Vergleich mit Literaturdaten war hier ebenfalls nicht möglich. Die Einstellungen am Gerät zur Messung der korrekten Form der Verteilungsfunktion wurden somit allein aufgrund von Vergleichen mit Simulationen und theoretischen Erwartungen vorgenommen.

Das Absorptionsspektroskopische Verfahren zur Messung an Silan bzw. Silanradikalen mit Hilfe des Infrarotlasersystems wurde getestet. Es hat sich herausgestellt, dass eine Bestimmung der  $\text{SiH}_3$ -Dichte aufgrund der geringen Absorption und den Einschränkungen beim optischen Zugang durch den industrietypischen Aufbau sogar unter dem Einsatz eines Lock-In-Verstärkers nicht möglich ist. Somit konnte nur die Abnahme der  $\text{SiH}_4$ -Konzentration aufgrund von Dissoziation im Plasma bestimmt werden, was allerdings auch zu wertvollen Erkenntnissen führte.

Die ortsaufgelöste Messung des Ionenstroms wurde ebenfalls getestet. Nach der zusätzlichen Implementierung von Hochfrequenzfiltern entsprechend der angelegten Frequenzen in die Messschaltung konnte diese Diagnostik erfolgreich eingesetzt werden. Das Mikrowelleninterferometer wurde in Betrieb genommen und die technischen Möglichkeiten, die das Gerät zur Bestimmung der Elektronendichte im Plasma bietet, wurden geprüft.

Die Phase des gemessenen Entladungsstroms wurde anhand einer Referenzmessung im Vakuumfall relativ zur Phase der angelegten Spannung kalibriert. Die Bestimmung der Streulichtintensität der Staubteilchen unter Illumination durch den Nd:Yag-Laser wurde getestet, indem das Strahlprofil des Lasers für eine möglichst homogene Ausleuchtung des Entladungsspalts optimiert wurde.

#### AP2.4 Verifizierung Simulationstool

Zur Verifizierung des Simulationstools wurden Simulationen in Argon mit bekannten experimentellen und Simulationsdaten verglichen. Zudem wurden die erzielten Ergebnisse in Wasserstoff- und Silanplasma fortwährend mit bekannten Modellen verglichen, um so unphysikalische Ergebnisse erkennen und beheben zu können. So konnten die notwendigen Modulooptionen ermittelt werden und eventuell Korrekturen am Code vorgenommen werden, um die Simulation bezüglich der Rechenzeit, der Stabilität und der physikalischen Korrektheit zu optimieren.

#### AP2.5 Berichte

Die oben aufgeführten Entwicklungen wurden mit dem Projektpartner Leybold Optics besprochen und dem Projektträger in Zwischenberichten dargelegt.

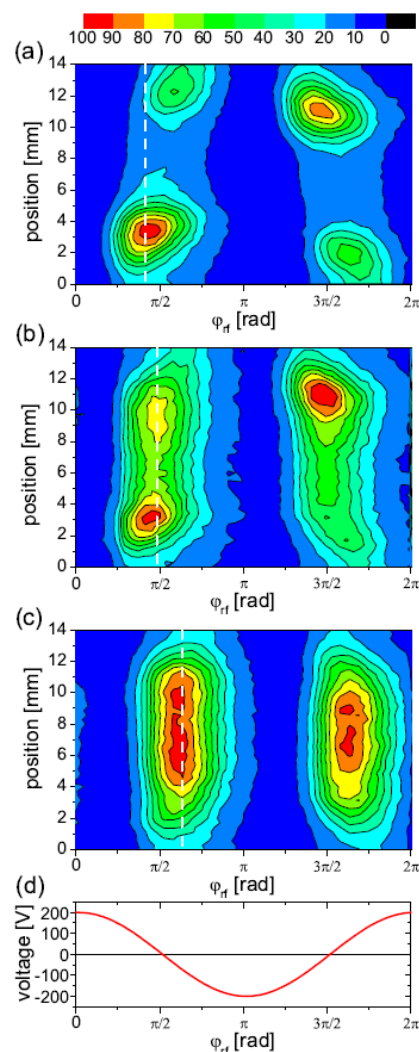


Abb. 3: Gemessene räumlich und zeitlich aufgelöste Anregungsrate nach  $n = 3$  in atomarem Wasserstoff bei einem totalen Druck von  $p = 500$  Pa und einer RF-Frequenz von  $f = 13.56$  MHz: (a) reiner Wasserstoff, (b) 1 % Silan-Beimischung, (c) 5 % Silan-Beimischung.



### AP3.2 Plasmadiagnostik an EA-Plasmen

Nachdem alle Diagnostiken erfolgreich aufgebaut (AP1.3 und AP2.2) und getestet (AP2.3) worden sind, konnten Messungen an EA-Plasmen durchgeführt werden. Hierbei zeigte sich, dass neben dem über die EAE-Technik kontrollierten DC self-bias eine zusätzliche Gleichspannung auftritt, die u.a. von dem untersuchten Gasgemisch und der Wahl der Elektrodentemperaturen abhängt. Detaillierte Untersuchungen ergaben, dass die starke Staubbildung in Silanplasmen und die asymmetrische Verteilung des Staubs aufgrund der temperaturabhängigen Kräfte auf diese Staubteilchen im Plasma für den zusätzlichen Effekt verantwortlich sind. In Kombination mit der Phasenaufgelösten Optischen Emissionsspektroskopie konnte so ein völlig neues Verständnis von der Physik in elektrisch asymmetrischen, staubigen Plasmen gewonnen werden, welches für den Einfluss der EAE-Technik auf industrierelevante Beschichtungsprozesse von großer Bedeutung ist. Die emissionsspektroskopischen Untersuchungen ergaben außerdem, dass zwischen den Regimes einer staubfreien Wasserstoffentladung und dem Fall hoher Staubkonzentration in Wasserstoff-Silan-Plasmen ein Modenwechsel (starke Änderung der grundlegenden Heizungs-Prozesse im Plasma zur Aufrechterhaltung des Plasma-Zustands) stattfindet. Der dominante Modus im staubigen Fall wurde hier zum ersten Mal mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung vermessen. Die Staubbichtekonzentration, die hierfür von großer Bedeutung ist, wurde über Lichtstreuung mittels eines Nd:Yag-Lasers vermessen. Ein analytisches Modell zur Beschreibung des Heizungsprozesses in diesem Modus wurde entwickelt und auf den vorliegenden Fall angewendet.

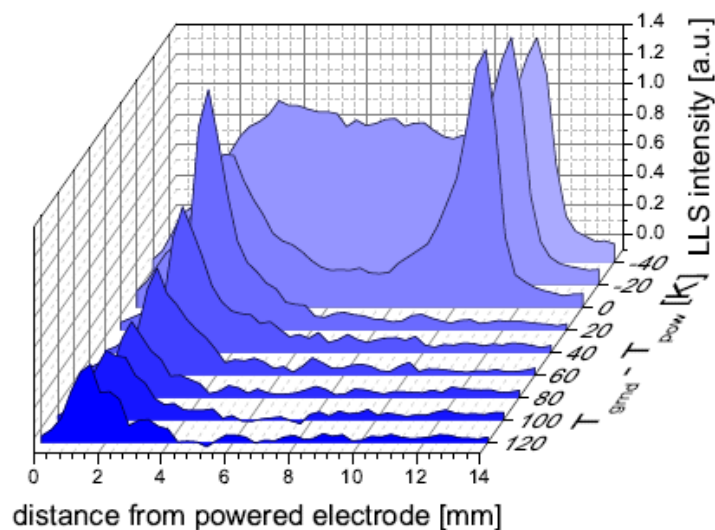


Abb. 4: Durch Laserstreuung ermittelte Staubverteilung in der Entladung als Funktion der Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden.

Das energieauflösende Massenspektrometer wurde nach dem Umbau und der Testphase eingesetzt, um die Verteilungsfunktion der dominanten H<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen an der Elektrodenoberfläche zu messen. Hierbei zeigte sich, dass die Energie der auftreffenden Ionen für den Fall relativ kleiner RF-Spannungen unabhängig vom Ionenfluss mit dem EAE kontrolliert werden kann. Der nahezu exponentielle Verlauf der Verteilungsfunktion wurde mit den Daten der HPEM-Simulation verglichen und mit Hilfe eines stark vereinfachten Modells erklärt.

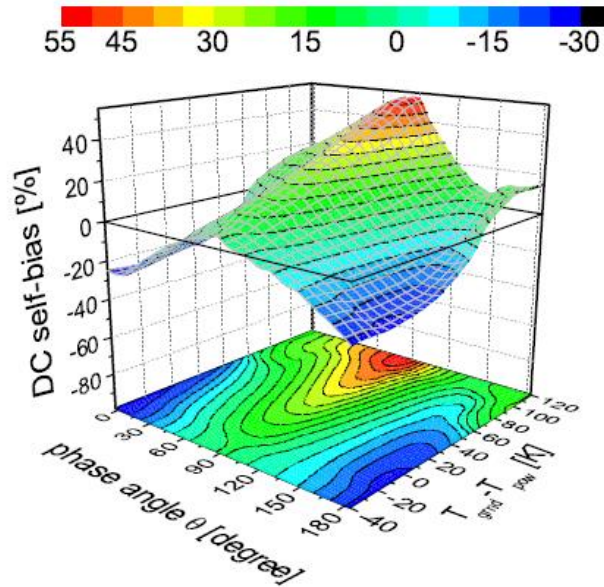


Abb. 5: DC-self-bias-Kontrolle über die Phase zwischen den beiden RF-Frequenzen (13.56 MHz und 27.12 MHz) und Verschiebung durch den Temperaturgradienten.

Die Infrarotlaserabsorptionsspektrometrie wurde von dem Studenten Robert Hofmann zur Bestimmung der Dissoziation des Gases  $\text{SiH}_4$  genutzt. Ein hoher Dissoziationsgrad ist mit einer hohen Produktionsrate der reaktiven Radikale verbunden, die maßgeblich sowohl zur Beschichtung als auch zur Staubbildung in der Gasphase beitragen und somit für das allgemeine Verständnis von Wasserstoff-Silan-Plasmen wichtig ist. Es konnten die Erwartungen bestätigt werden, dass der Dissoziationsgrad mit zunehmender RF-Spannung zunimmt und im Falle des EAE nur schwach vom Phasenwinkel abhängt. Damit einhergehend konnte die Annahme verifiziert werden, dass der Dissoziationsgrad mit der dissipierten elektrischen Gesamtleistung skaliert.

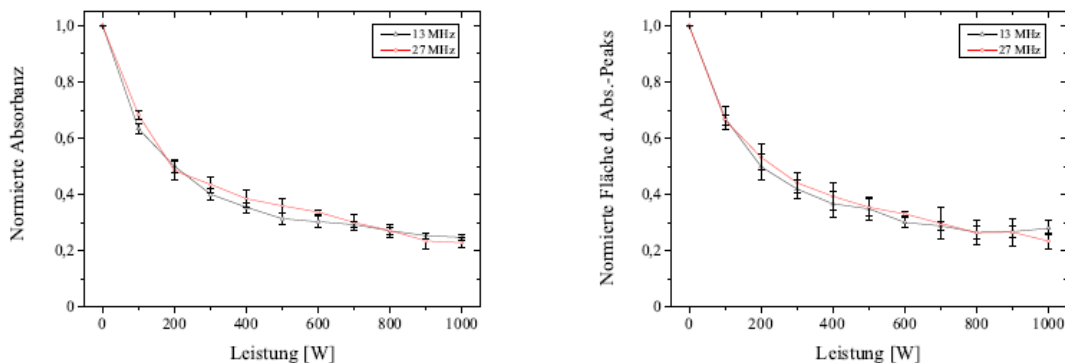


Abb. 6: Normierte Absorbanz (links) und Peakfläche (rechts) als Funktion der RF-Leistung für 13.56 MHz und 27.12 MHz. Der Dissoziationsgrad ist offensichtlich nur eine Funktion der zugeführten Leistung.

Unter Verwendung des Detektorarrays wurde der Ionenfluss auf die geerdete Elektrode ortsaufgelöst gemessen. Bei den Frequenzen 13.56 MHz und 27.12 MHz (bzw. der Überlagerung beider Frequenzen) ergab sich jeweils ein Plateau. Daher kann der Ionenfluss auf der Fläche von ca. 40cm x 40cm, die der getriebenen Elektrode gegenüber liegt, als konstant angesehen werden.

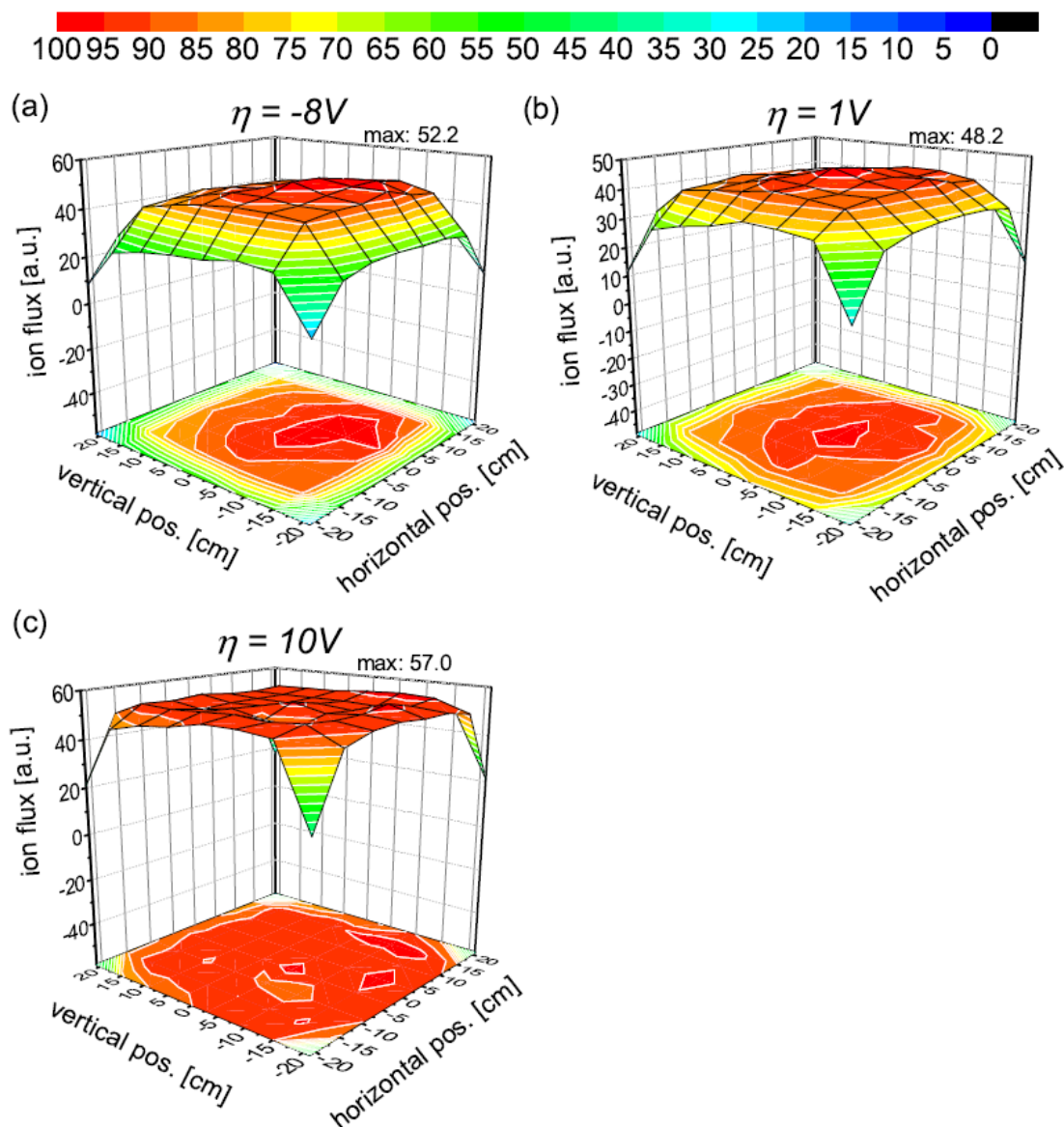


Abb. 7: Ionenflussdichteverteilung und Self-Bias bei verschiedenen Phasenwinkeln. Bei maximal positiven Self-Bias, d.h. geringster Ionenenergie am Substrat, ergibt sich auch die homogenste Verteilung des Ionenflusses, d.h. die homogenste Beschichtungsrate.

Schließlich wurden einige Testbeschichtungen auf 10x10 cm<sup>2</sup> großen Glassubstraten aufgebracht, die mittig auf der geerdeten Elektrode platziert wurden. Diese Beschichtungen wurden anschließend mit einem von der RUB zur Verfügung gestellten Ramanspektrometer und einem Profilometer ausgemessen. Anhand dieser Testreihe konnte gezeigt werden, dass die Kristallinität der Schicht mit dem EAE kontrolliert werden kann, was vermutlich auf die Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Ionenenergie zurückzuführen ist. Dabei blieben die Beschichtungsrate und Gesamtschichtdicke im Rahmen der Messtoleranz konstant.

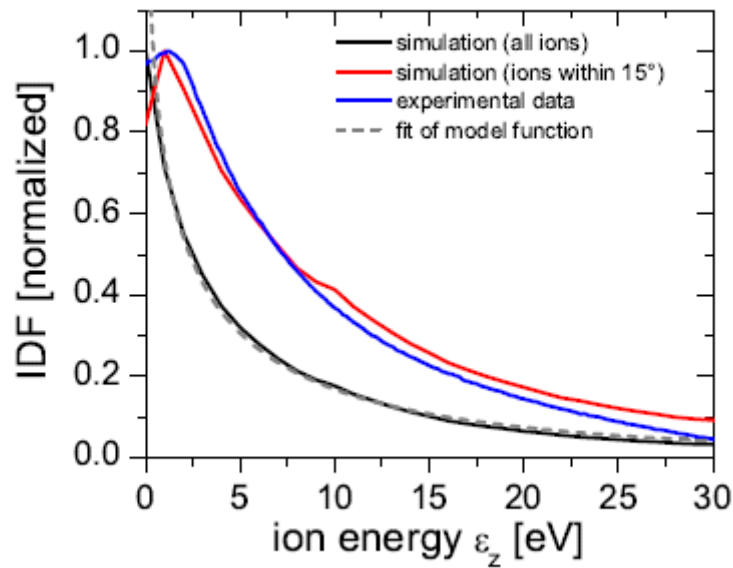


Abb. 8: Ionenverteilungsfunktion IDF (Flussdichte als Funktion der Energie) am Substrat im Vergleich zwischen Messung, Simulation und Modell. In der Messung werden nur Ionen im Winkelbereich bis  $15^\circ$  registriert.

### AP3.3 Simulation EA-Plasmen

Die Simulationen in reinem Wasserstoff haben dabei gezeigt, dass die unabhängige Kontrolle von Ionenfluss und -energie durch die für Wasserstoffentladungen typische Feldumkehrungen beeinflusst werden kann; diese führen zu Ionisationsvorgängen direkt vor den Elektroden. In elektrisch asymmetrischen Entladungen sind sie, abhängig vom Phasenwinkel, asymmetrisch auf die jeweiligen Schichten verteilt, was zu einer Abhängigkeit des Ionenflusses vom Phasenwinkel führen kann. Dies ist dann der Fall, wenn die Ionisation durch die Feldumkehr über andere Ionisationsmechanismen dominiert, was beim Einsatz hoher Spannungsamplituden vorkommt. Zusätzlich beeinflussen die Ionenquellen in den Schichten das Dichteprofil sowie die Ionendynamik in den Schichten. Beide Effekte wirken der elektrisch induzierten Asymmetrie entgegen und schränken so den Kontrollbereich der Ionenenergie ein. Bei dem betrachteten Druck von 100 Pa wurde dabei die Ionendynamik als treibender Faktor identifiziert; da diese mit hohem Druck aufgrund von Stößen grundsätzlich weniger stark ausgeprägt ist, ist davon auszugehen, dass sich dieses Verhalten bei höheren Drücken mindert. Für den Einsatz des EAE in von Wasserstoffionen dominierten Entladungen sind daher geringe Spannungsamplituden und hohe Drücke zu empfehlen.

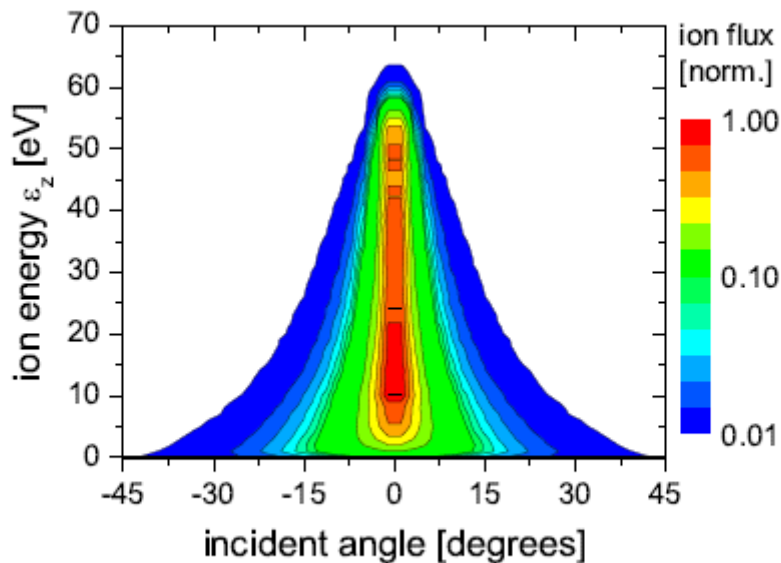


Abb. 9: Simulierte winkelaufgelöste Ionenverteilungsfunktion IDF (Flussdichte als Funktion der Energie) am Substrat.

Mischt man einer Wasserstoffentladung Silan bei, wird der Einfluss der Feldumkehr wegen der höheren Masse der Silanionen reduziert und der ursprüngliche Kontrollbereich des DC self bias wiederhergestellt. Erhöht man die Silankonzentrationen und den Druck ist ein Modenübergang in der Elektronenheizung wie im Experiment zu beobachten. Dieser resultiert wiederum in einer Reduzierung des DC self bias Kontrollbereiches, jedoch nicht in stark asymmetrischen Ionisationsprofilen wie im Falle der Feldumkehr. Anhand der Simulationsdaten konnten die physikalischen Ursachen dafür detailliert erklärt werden. Kurz gefasst liegt die Ursache des Modenübergangs in der Tatsache, dass die Entladung resistive Züge annimmt und sich eine Spannung über den Plasmabulk bildet. Diese Spannung beeinflusst auch die Spannungen über die Schichten, insbesondere verschieben sich die Zeitpunkte, zu denen die Schichtspannungen ihre Extremwerte erreichen. Dies vermindert generell die Asymmetrie der Entladung und somit den DC self bias Kontrollbereich. Detaillierte Untersuchungen zu den Ionenflüssen und -energien konnten im Falle von Silan aufgrund des Mangels an zuverlässigen Daten (Wirkungsquerschnitte, Transportkoeffizienten) nicht durchgeführt werden.

In reinen Wasserstoffentladungen wurden zudem noch die Ionenverteilungsfunktionen an den Elektroden berechnet. Dabei hat sich gezeigt, dass sich in elektrisch asymmetrischen Entladungen unter Umständen phasenwinkelabhängige Strukturen (Peaks verschiedener Breite und Plateaus über einen weiten Energiebereich) in den Verteilungsfunktionen bilden. Ob diese Strukturen zu sehen sind, hängt von dem Verhältnis der Länge einer RF-Periode zu der durchschnittlichen Zeit zwischen zwei Stößen und der Zeit, die ein Ion zur Elektrode benötigt, ab. Sie sind daher generell nur in relativ leichten Gasen und in einem engen Druckbereich zu erwarten. Da Oberflächenprozesse in der Regel von der konkreten Form der Verteilungsfunktionen abhängen, sind diese Effekte von grundsätzlichem Interesse für Beschichtungsprozesse.

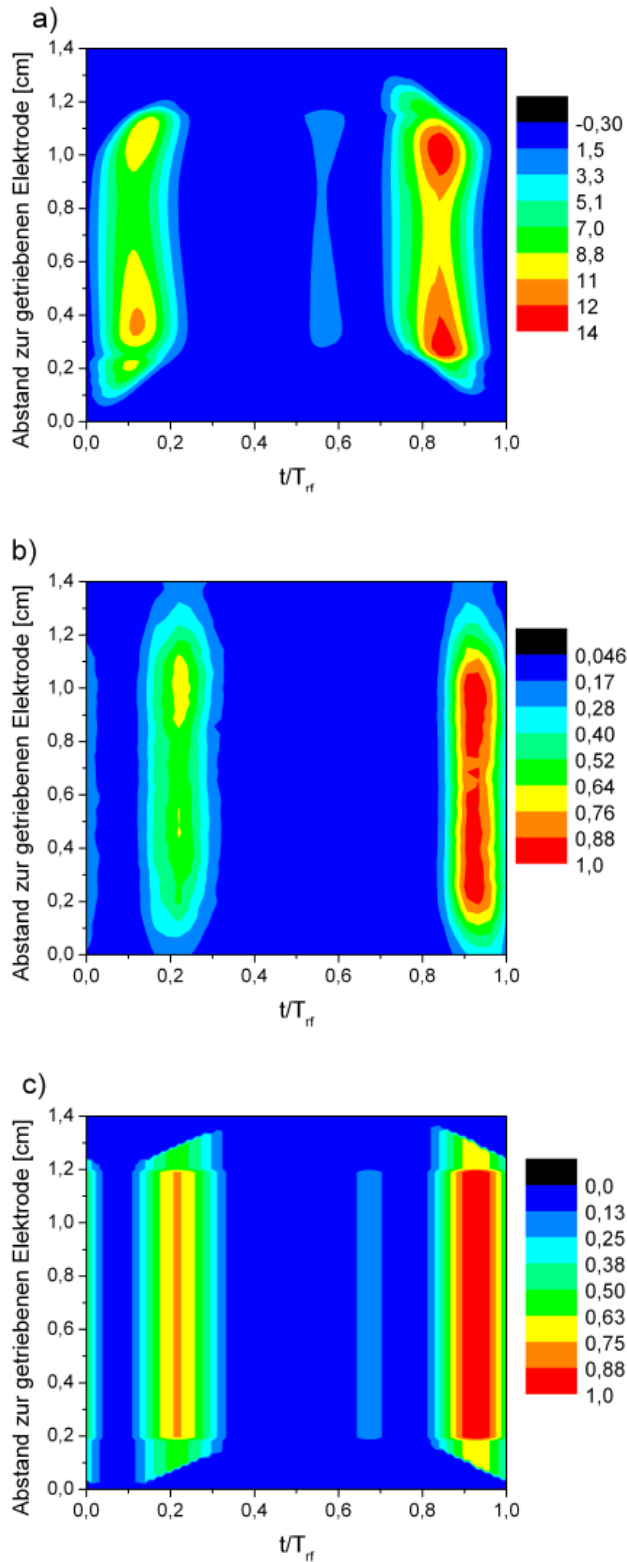


Abb. 10: Anregungsrate am atomaren Wasserstoff als Maß der räumlich und zeitlich aufgelösten Elektronenenergiedichte im Vergleich zwischen (a) Simulation, (b) Messung, (c) Modell.

#### AP3.4 Berichte

Die oben aufgeführten Entwicklungen wurden mit dem Projektpartner Leybold Optics besprochen und dem Projektträger in Zwischenberichten dargelegt.

#### *AP4.2 Plasmadiagnostik an EAE-Plasmen mit neuen Frequenzen*

Der EAE wurde experimentell an der Einkammer-Laboranlage mit höheren Frequenzen untersucht. Hierzu wurde der elektrische Aufbau so verändert, dass eine Kombination aus 40.68 MHz und 81.36 MHz (anstatt 13.56 MHz und 27.12 MHz) an die getriebene Elektrode angelegt wurde. Sowohl die Synchronisation der Generatoren mit der Möglichkeit, die Phase zwischen den beiden Frequenzen einstellen zu können, als auch das Matching mit den entsprechenden elektrischen Filtern sind speziell für dieses Projekt konzipiert worden. Diese Neuentwicklung wurde in Kooperation mit den deutschen Firmen Barthel HF-Technik und FAP (Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH Dresden) erfolgreich durchgeführt. Nach einigen technischen Schwierigkeiten und der großen Verzögerung gegenüber dem geplanten Projektverlauf konnten allerdings nur erste Tests des EAE durchgeführt werden.

Über die Einstellung des Phasenwinkels konnte ein DC self-bias erzeugt und kontrolliert werden. Aufgrund der verkürzten Wellenlänge im Plasma war vor Allem das räumliche Profil der Plasmaparameter entlang der Elektroden bei den hohen Frequenzen von Interesse. Die Messung des Ionenflusses mit dem an der RUB konzipierten und gebauten Detektorarray bot sich hier an. Bei einem Betrieb des Plasmas mit 81.36MHz allein ergab sich ein Ionenflussprofil mit einem Maximum etwa in der Mitte der Elektrode, was als Verifizierung des bekannten Stehwelleneffekts interpretiert werden konnte. Die Kombination aus 40.68 MHz und 81.36 MHz führte, abhängig vom Phasenwinkel, zu stark unterschiedlichen Formen des Ionenflussprofils. Für eine spezielle Wahl des Phasenwinkels konnte die Homogenität des Ionenflusses sogar im Vergleich zu den Profilen bei niedrigeren Frequenzen deutlich verbessert werden. Dieses Ergebnis könnte zu einer Verbesserung der Kontrolle der Homogenität von großflächigen Beschichtungsprozessen über den EAE führen (vgl. D. Hrunski et al. 2013 Thin Solid Films 532 56); allerdings sind weitere experimentelle Untersuchungen (z.B. Testbeschichtungen) als auch ein theoretisches Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen notwendig.

#### *AP4.3 Simulation EAE-Plasmen bei alternativen Frequenzen*

Sinn der Untersuchungen bei alternativen Frequenzen war es, elektromagnetische Effekte (Stehwellen) zu untersuchen. Dazu muss in der Simulation nicht nur die Poisson-Gleichung, sondern der komplette Satz der Maxwell-Gleichungen gelöst werden. HPEM beinhaltet ein Modul, das dies in kapazitiv gekoppelten Entladungen ermöglichen soll. Wie sich jedoch herausgestellt, lässt sich die Implementierung der Maxwell-Gleichungen in HPEM bei den betrachteten Bedingungen, insbesondere bei den relativ hohen Drücken, nicht verwenden. Zurückzuführen ist dies auf die starken Gradienten in der Elektronendichte und somit der Leitfähigkeit im Schichtbereich, welche bei Drücken im einstelligen Pascalbereich, in dem das Maxwell-Modul bisher ausschließlich verwendet wurde, nicht in dem Maße auftreten. Bei den untersuchten Drücken führen diese starken Gradienten letztendlich zu übertrieben hohen Werten des elektrischen Feldes im Schichtbereich. Dieses Problem konnte in der zur Verfügung gestellten Zeit nicht vollständig behoben werden, weswegen auf eine Simulation der EAE-Plasmen bei alternativen Frequenzen verzichtet werden musste.

#### *AP4.4 Berichte*

Die oben aufgeführten Entwicklungen wurden mit dem Projektpartner Leybold Optics besprochen und dem Projektträger in Zwischenberichten dargelegt.



## **2. Aufstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

siehe Anhang

## **3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Wie oben beschrieben, kam es zu einer nicht selbst verschuldeten, deutlichen Verzögerung im Verlauf des Projekts gegenüber dem Verlaufsplan. Die Erfüllung der wissenschaftlichen Ziele und Vorgaben wurden dennoch nahezu vollständig erfüllt, sodass die geleistete Arbeit in allen Teilen notwendig war und vor dem Hintergrund der Verzögerung einem deutlichen Mehreinsatz entsprach.

## **4. Voraussichtlicher Nutzen**

In dem Projekt konnte gezeigt werden, dass der Elektrische Asymmetrie-Effekt zur Optimierung von Beschichtungsplasmen eingesetzt werden kann. Im Rahmen der Dünnschichtphotovoltaik können mit dieser Technik sowohl der Durchsatz als auch die Effizienz von Solarzellen verbessert werden, wobei eine verbesserte Homogenität erreicht werden kann (vgl. Hrunski et al. 2013 Thin Solid Films). Leider ist das wirtschaftliche Interesse an der Dünnschicht-Silizium-Technik weltweit allgemein und insbesondere in Deutschland während der Projektlaufzeit stark zurückgegangen, sodass es gegenwärtig keine Aussicht auf einen Einsatz des erforschten Optimierungspotentials zur Herstellung von Photovoltaik-Modulen in der Industrie gibt. Nach unserem Kenntnisstand ist auch bei unserem Projektpartner Leybold Optics geplant, sich aus diesem Sektor zurückzuziehen. Insofern lassen die Rahmenbedingungen es gegenwärtig nicht zu, das förderpolitische Ziel zu verwirklichen, über die Forschung an Photovoltaik-Herstellungsprozessen zu dem Ausbau erneuerbarer Energien beizutragen. Dennoch, das technisch-physikalische Potential ist nun vorhanden und kann bei einer Änderung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen sofort genutzt werden.

## **5. Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens (während der Durchführung) bei anderen Stellen**

Die Idee der EAE-Technik wurde von der Gruppe von J.P. Booth an der Ecole Polytechnique in Frankreich adaptiert. Allerdings wird hier eine Überlagerung von mehr als zwei Frequenzen (typischerweise 5-7 Harmonische) genutzt, um die Eigenschaften der Ionen am Substrat zu kontrollieren. Dabei wird die Impedanz nicht angepasst, was eine Anwendung bei großflächigen Beschichtungsprozessen unmöglich macht. Dennoch konnte auch in dieser Gruppe gezeigt werden, dass sich z. B. die Effizienz von Dünnschichtsolarzellen mit Hilfe der EAE-Technik optimieren lässt (siehe E.V. Johnson, P.A. Delattre, J. P. Booth: "Microcrystalline silicon solar cells deposited using a plasma process excited by tailored voltage waveforms" Applied Physics Letters 100 133504 (2012)).

## **6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen**

Folgende (peer-reviewed / begutachtete) Veröffentlichungen in internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften sind entstanden bzw. eingereicht:

- J. Schulze, E. Schüngel, U. Czarnetzki, M. Gebhardt, R.P. Brinkmann, T. Mussenbrock: "Making a geometrically asymmetric capacitive rf discharge electrically symmetric" Applied Physics Letters 98, 031501 (2011)
- E. Schüngel, Q.Z. Zhang, S. Iwashita, J. Schulze, L.J. Hou, Y.N. Wang, U. Czarnetzki: "Control of plasma properties in capacitively coupled oxygen discharges via the electrical asymmetry effect" Journal of Physics D: Applied Physics 44, 285205 (2011)



- J. Schulze, Z. Donkó, E. Schüngel, U. Czarnetzki: “Secondary electrons in dual-frequency capacitive radio frequency discharges”  
Plasma Sources Science and Technology 20, 045007 (2011)
- S. Iwashita, G. Uchida, J. Schulze, E. Schüngel, P. Hartmann, M. Shiratani, Z. Donkó, U. Czarnetzki: “Sheath-to-sheath transport of dust particles in a capacitively coupled discharge“  
Plasma Sources Science and Technology 21, 032001 (2012)
- E. Schüngel, D. Eremin, J. Schulze, T. Mussenbrock, U. Czarnetzki: “The electrical asymmetry effect in geometrically asymmetric capacitive radio frequency plasmas“  
Journal of Applied Physics 112, 053302 (2012)
- D. Hrunski, F. Mootz, A. Zeuner, A. Janssen, H. Rost, R. Beckmann, S. Binder, E. Schüngel, S. Mohr, D. Luggenhölscher, U. Czarnetzki, G. Grabosch: “Deposition of microcrystalline intrinsic silicon by the Electrical Asymmetry Effect technique“  
Vacuum 87, 114 (2013)
- E. Schüngel, S. Mohr, S. Iwashita, J. Schulze, U. Czarnetzki: ”The effect of dust on electron heating and dc self-bias in hydrogen diluted silane discharges“  
Journal of Physics D: Applied Physics 46, 175205 (2013)
- S. Iwashita, E. Schüngel, J. Schulze, P. Hartmann, Z. Donkó, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, U. Czarnetzki: ”Transport control of dust particles via the electrical asymmetry effect: experiment, simulation and modelling“  
Journal of Physics D: Applied Physics 46, 245202 (2013)
- S. Mohr, E. Schüngel, J. Schulze, U. Czarnetzki: “Field reversals in electrically asymmetric capacitively coupled radio-frequency discharges in hydrogen”  
Journal of Physics D: Applied Physics 46, 435201 (2013)
- E. Schüngel, S. Mohr, J. Schulze, U. Czarnetzki, M.J. Kushner: “Ion distribution functions at the electrodes of capacitively coupled high pressure hydrogen discharges”  
Plasma Sources Science and Technology 23, 015001 (2014)
- E. Schüngel, S. Mohr, J. Schulze, U. Czarnetzki: „Analysis of silicon thin films deposited in electrically asymmetric capacitive discharges“ (in Vorbereitung)
- E. Schüngel, S. Mohr, J. Schulze, U. Czarnetzki: „Electromagnetic effects and improvement of the ion flux homogeneity in dual-frequency capacitive discharges“ (in Vorbereitung)

#### Abschlussarbeiten:

- Robert Hofmann: “Inbetriebnahme eines Diodenlaserabsorptionsspektrometers zum Nachweis von  $\text{SiH}_3$ “, Bachelorarbeit, RUB 2011
- Edmund Schüngel: “Control of Plasma Properties via the Electrical Asymmetry Effect“, Dissertation, RUB 2013
- Sebastian Mohr: “Simulation und Modellierung von CCRF-Entladungen in molekularen Gasen“, Dissertation, RUB, 2013
- Robert Hofmann: „Infrarot-Laser-Absorptionsspektroskopie an Silan-Wasserstoff-Plasmen“, Masterarbeit, RUB, 2013

# III. Erfolgskontrollbericht

## 1. Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens und Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen

In dem Projekt konnte gezeigt werden, dass der Elektrische Asymmetrie-Effekt zur Optimierung von Beschichtungsplasmen eingesetzt werden kann. Im Rahmen der Dünnschichtphotovoltaik können mit dieser Technik sowohl der Durchsatz als auch die Effizienz von Solarzellen verbessert werden, wobei eine verbesserte Homogenität erreicht werden kann (vgl. Hrunski et al. 2013 Thin Solid Films). Leider ist das wirtschaftliche Interesse an der Dünnschicht-Silizium-Technik weltweit allgemein und insbesondere in Deutschland während der Projektlaufzeit stark zurückgegangen, sodass es gegenwärtig keine Aussicht auf einen Einsatz des erforschten Optimierungspotentials zur Herstellung von Photovoltaik-Modulen in der Industrie gibt. Nach unserem Kenntnisstand ist auch bei unserem Projektpartner Leybold Optics geplant, sich aus diesem Sektor zurückzuziehen. Insofern lassen die Rahmenbedingungen es gegenwärtig nicht zu, das förderpolitische Ziel zu verwirklichen, über die Forschung an Photovoltaik-Herstellungsprozessen zu dem Ausbau erneuerbarer Energien beizutragen. Dennoch, das technisch-physikalische Potential ist nun vorhanden und kann bei einer Änderung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen sofort genutzt werden.

## 2. Fortschreibung des Verwertungsplans

- In dem Vorhaben wurden keine Erfindungen und/oder Schutzrechtsanmeldungen beantragt oder erteilt
- Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende: siehe oben.
- Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende: siehe oben.
- Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse: siehe oben.

## 3. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Die Detektion des Silanradikals  $\text{SiH}_3$  mittels Infrarotlaserabsorptionsspektroskopie ließ sich leider nicht verwirklichen. Eine Abschätzung der Empfindlichkeit des Messaufbaus zeigte, dass das zu erwartende Signal an der Grenze des Messbaren liegen sollte. Letztendlich konnte nur die Dissoziation des einströmenden Gases ( $\text{SiH}_4$ ) untersucht und Rückschlüsse hieraus gezogen werden, was allerdings auch wertvolle Erkenntnisse lieferte (s. o.).

## 4. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

siehe Publikationen und Tagungsbeiträge

## 5. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die entstandenen Ausgaben entsprechen etwa den geplanten Kosten (siehe Anhang). Die Zeitplanung konnte aufgrund des Lieferverzugs der Leybold Optics Einkammer-Laboranlage nicht eingehalten werden. Der verspätete Start der experimentellen Arbeiten im Projekt führte zeitweise zu einem Rückstand von ca. 9 Monaten gegenüber dem geplanten Verlauf. Trotz des gestrafften Zeitplans konnten fast alle Ziele umgesetzt werden. Es konnten sogar darüber hinausgehende Arbeiten – wie etwa die Untersuchung des Elektrischen Asymmetrie-Effekts in Sauerstoffplasmen oder die Kontrolle von Staubteilchen in kapazitiven Entladungen über den EAE – durchgeführt werden.

