

Plasmapolymerisierte Barrierschichten aus einer skalierbaren Mikrowellen-Plasmaquelle für flexible Solarzellenmodule

von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Andreas Schulz
aus Leonberg

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. U. Schumacher
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. J. H. Werner
Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2005

Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart

2005

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Einleitung | 11 |
| 1 Grundlagen der Photovoltaik | 15 |
| 1.1 CIGS-Solarzelle | 20 |
| 1.2 Das CIGS-Dünnschichtmodul | 22 |
| 1.3 Flexibles CIGS-Solarmodul | 24 |
| 2 Plasmatechnologische Grundlagen | 27 |
| 2.1 Eigenschaften mikrowellenangeregter Plasmen | 29 |
| 2.2 Die Duo-Plasmaline | 33 |
| 2.2.1 Leistungsbedarf einer Duo-Plasmaline-Anordnung | 35 |
| 2.2.2 Radiale Elektronendichteverteilung | 37 |
| 2.2.3 Axiale Elektronendichteverteilung | 39 |
| 2.2.4 Elektronendichteverteilung eines Arrays | 41 |
| 2.3 Homogenität der Plasmawirkung | 42 |
| 2.3.1 Entwicklung einer effektiven Gaszuführung | 43 |
| 2.4 Verwendete Plasmaanlagenkonzepte | 48 |
| 2.4.1 Plasmodul - Ein flexibles Anlagenkonzept | 48 |
| 2.4.2 Duo-Plasmaline in doppelter Anordnung | 53 |
| 3 Schichtdiagnostik | 55 |
| 3.1 Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) | 55 |
| 3.2 Schichtdickenmessung | 58 |
| 3.3 Isolationstest | 59 |
| 3.4 Elektrolyse | 61 |
| 3.4.1 Aufbau des Elektrolysetests | 61 |
| 3.4.2 Elektrolysereaktion | 63 |
| 3.4.3 Auswertung des Elektrolyseversuchs | 67 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.4.3.1 | Elektrischer Widerstand der Fehlstelle | 68 |
| 3.4.3.2 | Bewertung des Fehlstellenwiderstandes der Elektrolyse | 70 |
| 3.4.3.3 | Lokalisierung und Wiederfindung einer Fehlstelle . . . | 73 |
| 3.5 | Lichtmikroskopie | 75 |
| 3.6 | REM-Untersuchung | 75 |
| 3.7 | Externe Schichtdiagnostikmethoden | 77 |
| 3.7.1 | Schichtanalyse mittels FIB-Präparation | 77 |
| 3.7.2 | Durchschlagsfestigkeitsbestimmung | 77 |
| 3.7.3 | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) | 78 |
| 3.7.4 | Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) | 78 |
| 4 | Experimentelle Ergebnisse und Diskussion | 81 |
| 4.1 | Auswahl des Substratfolienmaterials | 81 |
| 4.2 | Entwicklung einer Substratvorbehandlung | 84 |
| 4.3 | Anforderungen an die Schichtsysteme | 88 |
| 4.3.1 | Quarzartige Schichten | 89 |
| 4.3.2 | Siliziumnitridschichten | 97 |
| 4.4 | Erhöhung der Schichtstabilität gegen Temperaturbelastung | 105 |
| 4.5 | Anpassung der Schichtdicke | 107 |
| 4.6 | Analyse der Schichtfehler | 111 |
| 4.7 | Durchschlagsfestigkeit der Isolationsbarrieren | 120 |
| 4.8 | Diffusionsbarrierenwirkung | 121 |
| 4.9 | Erstes großflächiges und flexibles Solarmodul auf einer Titanfolie . . . | 124 |
| | Zusammenfassung | 127 |
| | Summary | 129 |
| | Literaturverzeichnis | 131 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Ladungsträgergeneration bei einer Solarzelle | 16 |
| 1.2 | Theoretischer Wirkungsgrad und Bandlücke | 19 |
| 1.3 | Banddiagramm der Heterostruktur von CdS und CIGS | 21 |
| 1.4 | Aufbau einer CIGS-Solarzelle | 22 |
| 1.5 | Schematische Darstellung der Strukturierung: P1 bis P3 | 23 |
| 1.6 | Schematische Darstellung eines flexiblen Solarzellendesigns | 25 |
| | | |
| 2.1 | Schematische Darstellung der Duo-Plasmaline. | 33 |
| 2.2 | Einseitige Einspeisung in eine Duo-Plasmaline | 34 |
| 2.3 | Beidseitige Einspeisung in eine Duo-Plasmaline | 34 |
| 2.4 | Homogenes Wasserstoff-Plasma. | 35 |
| 2.5 | Leistungsbedarf für 200mm Plasmalänge. | 36 |
| 2.6 | Radiale Elektronendichteverteilung | 37 |
| 2.7 | Axiale Elektronendichteverteilung der Duo-Plasmaline | 39 |
| 2.8 | Elektronendichteverteilung quer zu einem Array | 41 |
| 2.9 | Flächig homogene Sauerstoff-Ätzrate vom PMMA | 42 |
| 2.10 | Strukturierte Aktivierung einer PTFE-Oberfläche. | 43 |
| 2.11 | Abscheideraten für verschiedene Gaszuführungskonzepte. | 44 |
| 2.12 | Lineare Gaszuführung aus symmetrisch verzweigten Zuleitungen. . . . | 45 |
| 2.13 | Effektive und homogene Abscheiderate. | 46 |
| 2.14 | Flächige Gaszuführung für ein Plasmaarray. | 47 |
| 2.15 | Schematische Darstellung des Plasmoduls | 49 |
| 2.16 | Standardkonfiguration des Plasmoduls. | 51 |
| 2.17 | Quellenmodul des Plasmoduls | 52 |
| 2.18 | Schematische Darstellung der Doppelline-Anordnung | 53 |
| 2.19 | Doppelte Anordnung der Duo-Plasmaline | 54 |
| | | |
| 3.1 | Das elektromagnetische Spektrum | 57 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.2 | ATR-Technik | 58 |
| 3.3 | Graph einer Schichtdickenmessung | 59 |
| 3.4 | Testkontakte für Isolationstest | 60 |
| 3.5 | Isolationstest | 60 |
| 3.6 | Schematische Darstellung des Elektrolysetests | 63 |
| 3.7 | Elektrolyse mit einer Ringelektrode | 64 |
| 3.8 | Elektrolyse mit der Randelektrode | 64 |
| 3.9 | Beispiel für die Blasenbildung an einer Fehlstelle. | 69 |
| 3.10 | Koordinatentransformation | 74 |
| 4.1 | Rißbildung einer Quarzschicht auf einer Kovarfolie. | 83 |
| 4.2 | REM-Aufnahme: Verschmutzte Oberfläche und Reinigungseffekt . . . | 85 |
| 4.3 | TEM Aufnahme einer Quarzbeschichtung auf einer Titanfolie | 87 |
| 4.4 | Ergebnis einer effektiven Reinigung | 87 |
| 4.5 | Struktur des Silikonöls HMDSO. | 89 |
| 4.6 | FTIR-Absorptionsspektrum einer Plasmapolymers-Quarzschicht | 91 |
| 4.7 | FTIR-Absorptionsspektren von Quarzschichten | 93 |
| 4.8 | Positionsverschiebung der asymmetrischen Streckschwingung der Si-O-Bindung | 94 |
| 4.9 | Symmetrische Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe | 95 |
| 4.10 | Bandenposition der symmetrischen Deformationsschwingung der CH ₃ -Gruppe | 96 |
| 4.11 | Struktur von Silan und Ammoniak. | 97 |
| 4.12 | FTIR-Absorptionsspektrum einer Plasmapolymers-Siliziumnitridschicht | 99 |
| 4.13 | FTIR-Absorptionsspektren von Siliziumnitridschichten | 100 |
| 4.14 | Einfluß der Bindungsstruktur auf die Schwingung der SiH-Bande. . . | 101 |
| 4.15 | Simulation der SiH-Schwingungsbande. | 102 |
| 4.16 | Position des SiH-Bandenmaximums. | 103 |
| 4.17 | Darstellung der relativen Ausdehnungsdifferenz ΔL | 106 |
| 4.18 | AFM-Oberflächenaufnahmen der Substratmaterialien | 108 |
| 4.19 | Widerstandswerte von SiO _x auf Kovar | 109 |
| 4.20 | 3-D-Darstellung der Widerstandsverteilung von SiO _x auf Kovar. . . . | 110 |
| 4.21 | Elektrolysetest-Charakterisierung eines Titanfoliensubstrates | 112 |
| 4.22 | Schichtfehler | 112 |
| 4.23 | FIB-präparierter Partikel | 113 |
| 4.24 | Schichtfehler: Kraterförmige Vertiefungen | 114 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.25 | Schichtfehler: Großflächig beschichtete Partikel | 114 |
| 4.26 | FIB-präparierter Schuppen-Partikel | 115 |
| 4.27 | FIB-Präparation eines eingepreßten Partikels | 116 |
| 4.28 | Schichtfehler: Verändertes Wachstum | 117 |
| 4.29 | FIB-präparierte Fehlstelle mit verändertem Wachstum | 118 |
| 4.30 | Schichtfehler: Vermindertes Schichtwachstum | 118 |
| 4.31 | Schichtfehler: Grobe mechanische Beschädigungen | 119 |
| 4.32 | Durchschlagsfestigkeit einer $3,8\mu m$ dicken Quarzschicht. | 121 |
| 4.33 | SIMS-Analyse der Diffusionsbarrierewirkung gegenüber Eisen | 122 |
| 4.34 | Barrierenwirkung | 123 |
| 4.35 | Flexibles Solarmodul der Größe $20 \times 30cm^2$ auf Titanfolie | 125 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Bandlücke E_g einiger Halbleitermaterialien | 17 |
| 3.1 | Definition der Elektrodenprozesse. | 62 |
| 3.2 | Standard-Redoxpotentiale | 65 |
| 3.3 | Einige Werte für Natriumchloridlösungen | 71 |
| 3.4 | Beweglichkeiten der Ionen | 72 |
| 4.1 | Materialdaten potentieller Metallfoliensubstrate. | 82 |
| 4.2 | Reinigungsprozedur der Substrate | 84 |
| 4.3 | Zusammenstellung der FTIR-Absorptionsbanden | 104 |
| 4.4 | Daten des großflächigen flexiblen Solarmoduls. | 126 |

Einleitung

In den nächsten Jahrzehnten wird eines der Hauptthemen in der Forschung und Entwicklung die Sicherung der Energieversorgung unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit sein. Einige der aktuellen klimatischen Veränderungen, wie Flutkatastrophen und Dürren sowie das Zurückweichen der Gletscher und das Abschmelzen des Eises der Polkappen, werden dem Treibhauseffekt zugeschrieben. Eine Ursache könnte die Emission von Kohlendioxid (CO_2) sein, welches bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht.

Die fossilen Energien wie Erdgas, Erdöl und Kohle, die derzeit den größten Anteil der Primärenergieversorgung ausmachen, werden durch alternative Quellen reduziert werden müssen. Als Alternativen wären neben nuklearen Energiesystemen z.B. Wasserkraft, Windkraft, Biogas und Photovoltaik zu nennen. Die jeweiligen Alternativen werden zunächst Nischenplätze einnehmen, die sich durch geeignete Bedingungen auszeichnen. So werden z.B. Windkraftwerke nur an Standorten effektiv betrieben, an denen die Windausbeute durch die geographische Lage geeignet ist. Die Photovoltaik, also die Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie, wird für größere Anlagen ebenso vom Standort, der sich durch die Verfügbarkeit von Sonnenlicht auszeichnet, abhängig sein. Weitere Nischenbereiche, die die Photovoltaik einnehmen kann, sind die mobile Energieversorgung für Kleingeräte sowie die Versorgung infrastrukturell abgelegener Standorte.

Für die Etablierung einer alternativen Energiequelle muß eine ökologisch - ökonomische Betrachtung vorgenommen werden, d.h., es muß eine Energie- und Kostenbilanz aufgestellt werden, um einen Nischenbereich zu finden. Die Größe und Erweiterbarkeit eines Bereiches, in dem eine neue Energiequelle eingeführt wird, hängt unmittelbar mit den Herstellungskosten und der Effektivität zusammen.

Eine anwendungsorientierte Forschung im Bereich der Photovoltaik muß sich als oberstes Ziel eine drastische Kostenreduktion stecken. Die Wege dazu sind: geringer Materialverbrauch der teilweise hochreinen Ausgangsstoffe, höherer Wirkungsgrad

bei der Konversion des Sonnenlichts in elektrische Energie und die Entwicklung innovativer Photovoltaikkonzepte.

Die Photovoltaik wird aktuell vom Material Silizium dominiert, welches zu über 90% auf Wafertechnologie basiert. Im Jahr 2002 haben die auf multikristallinen Siliziumwafern gefertigten Solarzellen mit einem Marktanteil von 50% erstmals die einkristallinen überflügelt. Die Siliziumwafer-Photovoltaik benötigt aber hochreine Ausgangsmaterialien und steht somit in Konkurrenz zur Mikroelektronik, die ebenfalls auf die hochwertigen Materialien angewiesen ist. So entfallen etwa 50% der Kosten allein auf die Produktion der Siliziumwafer. Etwa 10% des Marktanteils wird durch alternative Solarzellensysteme, wie z.B. amorphes Silizium (a-Si), Kadmiumtellurid (CdTe) und Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) belegt, die durch innovative Konzepte ihren Stellenwert in den letzten Jahren ausbauen konnten.

Als eine der Solarzellentechnologien mit sehr großem Entwicklungspotential werden die Dünnschichtsolarmodule auf der Basis der CIGS-Chalkopyrite angesehen. Sie besitzen neben hohen Wirkungsgraden von aktuell 19,2% vor allem auch eine hervorragende Bestrahlungsresistenz gegen Elektronen- und Protonenbeschuß. Dadurch eignet sich dieses Absorbermaterial hervorragend für Anwendungen im Weltraum, wie z.B. für die Satellitentechnik.

Nun besteht aber eine große Chance und eine hohe Herausforderung darin, den Standard-CIGS-Prozeß, der auf Floatglasplatten gefertigt wird, auf leichtere und dünnere Substrate umzusetzen. Neben einer Gewichtsreduktion erzielt man auf diese Weise flexible Solarmodule, die für viele aktuelle und zukünftige Anwendungen eine attraktive Energiequelle bieten. Bei der Umsetzung der Solarzellenstrukturen auf flexible Substrate treten aber viele, scheinbar unüberbrückbare Probleme auf. Z.B. können auf Grund der hohen Substrattemperaturen beim Solarzellenprozeß nur Metallfolien als Substrate eingesetzt werden. Wegen der Leitfähigkeit können aber keine Solarzellen auf demselben Substrat in Serie zu einem Modul verschaltet werden.

Durch den Einsatz der Plasmatechnologie sollten diese schwierigen Probleme im Prinzip gelöst werden können. Die vorliegende Arbeit hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, durch Verwendung neuer Methoden der Plasmatechnologie zu klären, ob ein Trägermaterial für ein Dünnschicht-Solarmodul herstellbar ist, das hervorragende Flexibilität, reproduzierbar gute solartechnische Eigenschaften und herausragende Qualität ermöglicht. Dazu bot sich die Aufbringung einer mit einem Mikrowellen-generierten Plasma erzeugten dünnen isolierenden Barrierschicht an, mit der eine

serielle Verschaltung der Solarzellen zu einem Modul auch auf einem metallischen Substrat ermöglicht wird. Um die Voraussetzung für die hervorragende Qualität dieser Barrierschichten zu finden, müssen die optimalen Plasmaeigenschaften herausgearbeitet und neue Diagnostikmethoden für die Bestimmung der Schicht- und Moduleigenschaften entwickelt werden. Dies eröffnet den Weg zu einem neuartigen Solarmoduldesign.

In Kapitel 1 wird die Problematik der Fertigung der monolithisch verschalteten CIGS-Module auf Glassubstraten beschrieben. Es wird auf die Gründe eingegangen, warum Metallfolien als Substrate verwendet werden und die daraus folgende Notwendigkeit einer Barrierschicht.

Die beiden folgenden Kapitel befassen sich mit der plasmatechnologischen Abscheidung der Barrierschichten. Zuerst werden in Kapitel 2 die eingesetzten Mikrowellenplasmen und deren Entwicklung für einen effektiven Prozeß beschrieben, anschließend werden im 3. Kapitel die potentiellen Schichtsysteme Siliziumoxid und -nitrid erörtert, die durch die Mikrowellenplasmen hergestellt werden können.

In Kapitel 4 wird die Diagnostik beschrieben, die zur Charakterisierung der Schichten eingesetzt wurde. Es wird im Besonderen auf den neu entwickelten Elektrolysetest eingegangen. Durch die Möglichkeit der orts aufgelösten Detektion von Schichtfehlern in diesem Test konnte deren Ursprung identifiziert werden, was zur Perfektionierung der Barrierschichten führte.

Die erzielten Ergebnisse und deren Diskussion sind in Kapitel 5 dargestellt. Hier wird der Weg der Entwicklung der plasmatechnologischen Barrierschichten aufgezeigt, der zum ersten großflächigen flexiblen monolithisch verschalteten CIGS-Solarmodul auf Metallfolien führte.

Kapitel 1

Grundlagen der Photovoltaik

Die Photovoltaik ist die Technik der direkten Umwandlung eingestrahelter Lichtenergie (Photonen) in elektrische Energie. Sie beruht auf der Eigenschaft bestimmter Festkörper (z.B. Halbleiter), durch Lichtenergie Ladungsträger zu erzeugen und gerichtet freizusetzen. Dieser photovoltaische Effekt wird umgangssprachlich als „Erzeugung“ elektrischer Energie aus Sonnenlicht bezeichnet.

Die von der Sonne abgestrahlte Energie ist für den menschlichen Zeitmaßstab eine unerschöpfliche Energiequelle, da die Sonne ständig mit einer Leistung von etwa $3,85 \cdot 10^{26} \text{W}$ strahlt [1]. Die Sonne erscheint dabei als ein Schwarzkörperstrahler, dessen Oberfläche (Photosphäre) mit einer Temperatur von 5800K diese gewaltigen Energiemengen in den Weltraum strahlt [1, 2]. Davon trifft durch ihren Abstand zur Sonne nur ein sehr kleiner Teil auf der Erde ein. Die auf die Atmosphäre je Fläche auftreffende Leistung wird durch die

$$\text{Solarkonstante} = 1,353 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2} \quad (1.1)$$

ausgedrückt [1, 2]. Die Leistung verteilt sich dabei auf einen riesigen Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung. Der Hauptteil der Energie wird entsprechend einem Schwarzkörper mit 5800K um den Bereich des sichtbaren Lichts abgestrahlt. Etwa 49% fallen auf die Infrarotstrahlung, 50% auf das sichtbare Spektrum von rot bis blau und ca. 1% auf die UV-Strahlung. Beeinflusst durch die Erdatmosphäre, erreichen noch etwa $p_{eff} = 0,5 \dots 1 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ der Leistung der Sonne die Erdoberfläche. Unter Berücksichtigung der Jahreszeiten, des Wetters, der geographischen Breite sowie der Tag- und Nachtzeiten beträgt die Einstrahlung durchschnittlich etwa $p_{Global} = 1000 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^2 \text{a}}$ und wird als Globalstrahlung bezeichnet [3]. Der Jahresdurchschnitt beträgt also nur 115W pro Quadratmeter. Die beiden Werte p_{eff} und p_{Global} sind Grundlage jeglicher Photovoltaikanlagenkalkulation.

Bereits 1839 hat A. E. Becquerel entdeckt, daß bei Einstrahlung von Licht auf eine von zwei Platinelektroden, eine elektrische Spannung erzeugt werden kann [4]. Dies war der erste Nachweis des „Photoelektrischen Effekts“ und der Beginn der Photovoltaik. Heutzutage wird die Photovoltaik hauptsächlich durch die Siliziumtechnologie dominiert. Doch wegen der Nachteile des Siliziummaterials, wie z.B. die indirekte Bandstruktur und die geforderte Materialreinheit, werden immer mehr alternative Materialien eingesetzt [5].

Im folgenden soll die Funktionsweise von Solarzellen nur stark vereinfacht dargestellt werden, um auf den Beitrag der Plasmatechnologie zu neuen Solarzellenkonzepten hinzuführen. In Abb. 1.1 sind die stark vereinfachten Bändermodelle eines Halblei-

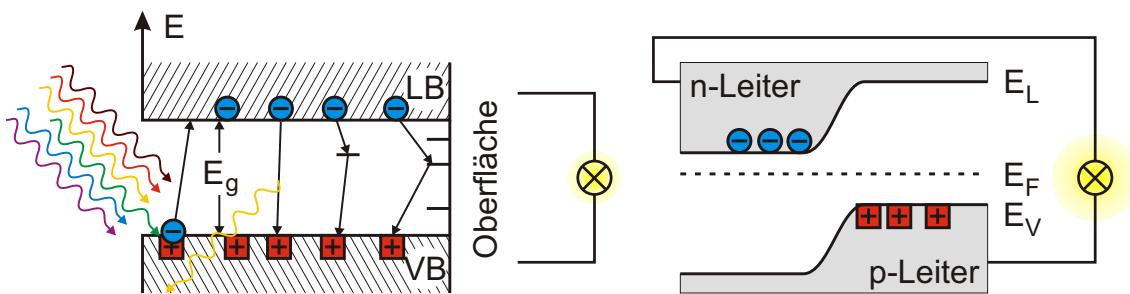


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Ladungsträgergeneration bei einer Solarzelle. In der linken Hälfte ist schematisch die Erzeugung von Ladungsträgerpaaren und die Umkehrprozesse dargestellt. Die schematisch skizzierte Bandstruktur eines p-n-Übergangs in der rechten Hälfte zeigt die Trennung der Ladungsträger in einer Solarzelle.

ters (links) und eines p-n-Übergangs (rechts) dargestellt. Das Modell des einfachen Halbleiters zeigt die Ladungsträgergeneration durch die einfallenden Photonen und die Umkehrprozesse: strahlende Rekombination, Volumen- und Oberflächenrekombination. Die rechte Hälfte der Abbildung zeigt die vereinfachte Darstellung der Ladungsträgertrennung an dem p-n-Übergang in einer Solarzelle.

In einem Halbleitermaterial wird durch die Absorption eines Photons bei genügender Photonenenergie ein Elektron aus dem Valenzband über die Bandlücke E_g in das Leitungsband des Halbleiters gehoben. Zurück bleibt ein „Loch“ im Valenzband. Die Rekombination der negativen Elektronen mit den positiven Löchern geschieht zumeist direkt durch Aussendung eines Photons oder über Störstellen im Halbleitervolumen sowie durch Defekte an der Oberfläche.

Geschieht die Generation von Ladungsträgerpaaren in einem dotierten halbleitenden Material mit Heterostruktur, also mit einem Übergang von p- zu n-dotiertem Bereich, so werden die beiden Ladungsträger, Loch und Elektron, entlang des Potentialverlaufs getrennt, wie es in Abb. 1.1 schematisch dargestellt ist. Der p-n-Übergang erlaubt es, die Ladungsträger an räumlich getrennten Bereichen abzugreifen und die Rekombination erst nach Nutzung des elektrischen Potentials durchzuführen. Die dabei rekombinierenden Ladungsträger werden durch den einfallenden Lichtstrom nachgeliefert. Solarzellen sind im Prinzip großflächige Dioden.

Ein vereinfachtes Modell für die elektrische Stromdichte j_{Ph} , die durch den auftretenden Photonenstrom erzeugt wird, ist [2]:

$$j_{Ph} = e \int_0^{\infty} Q(h\nu) \frac{dn_{Ph}}{dh\nu} dh\nu \quad \text{Mit: } Q(h\nu) = \begin{cases} 1, & \text{für } h\nu \geq E_g \\ 0, & \text{für } h\nu < E_g \end{cases} \quad (1.2)$$

$Q(h\nu)$ ist die vereinfachte Quantenausbeute und zeigt, daß die Anzahl der absorbierten Photonen von der Bandlücke des Halbleitermaterials abhängt, da nur diejenigen Photonen ein Elektron-Loch-Paar erzeugen können, die ein Elektron über die Bandlücke E_g heben. Dabei werden die Verluste nicht mitbetrachtet, d.h. jedes absorbierte Photon erzeugt ein Ladungsträgerpaar. In Tab. 1.1 sind die Bandlücken einiger typi-

| Material | Bandlücke E_g |
|---------------------|-----------------|
| Ge | 0,66 eV |
| CuInSe ₂ | 1,05 eV |
| Si | 1,12 eV |
| InP | 1,24 eV |
| GaAs | 1,42 eV |
| CdTe | 1,45 eV |
| CuInS ₂ | 1,52 eV |
| CuGaSe ₂ | 1,68 eV |
| a-Si:H | ≈1,7 eV |
| CdS | 2,40 eV |

Tabelle 1.1: Bandlücke E_g einiger Halbleitermaterialien [2, 6, 7].

scher Halbleitermaterialien aufgelistet. Andererseits hängt die Stromdichte j_{Ph} auch von der spektralen Verteilung der Photonen ab, die vom Sonnenlicht emittiert wird. Es ist dn_{Ph} die Anzahl der Photonen im Energieintervall $dh\nu$. Das heißt, der ma-

ximale Strom aus einer Solarzelle, der durch einen Kurzschluß (engl. short cut, sc) erzeugt werden kann, wird bei einer Bandlücke von $E_g = 0\text{eV}$ gegeben sein.

$$I_{Ph,max} = I_{Ph,sc,E_g=0\text{eV}} \quad (1.3)$$

In diesem Fall kann jedes Photon zur Ladungsträgergeneration beitragen.

Der dem Kurzschluß entgegengesetzte Fall ist der Leerlaufbetrieb (engl. open circuit, oc), der durch die maximale Spannung, die Leerlaufspannung U_{oc} , charakterisiert wird. Bei einer idealen Solarzelle wird U_{oc} durch die Bandlücke bestimmt:

$$U_{oc} \approx \frac{1}{e} E_g \quad (1.4)$$

Bei einer maximalen Bandlücke E_g wird so die maximale Leerlaufspannung U_{oc} erzeugt.

Die elektrische Leistung $P_{elektr.}$, die von einer Solarzelle abgegeben werden kann, bestimmt sich zu:

$$P_{elektr.} = I \cdot U \quad (1.5)$$

Sie hängt direkt von der Lage der Bandlücke ab, da der Strom I und die Spannung U von ihr bestimmt werden. Bei einer Bandlückenweite von 0eV ist nach Gl. 1.4 die Leerlaufspannung gleich Null. Es können zwar alle Photonen zur Ladungsträgerpaarbildung genutzt werden (großer Strom), wie es Gl. 1.3 zeigt, aber letztendlich wird keine Leistung abgegeben. Bei einem sehr großen Bandabstand ist zwar die Leerlaufspannung nach Gl. 1.4 sehr groß, aber dafür ist nach Gl. 1.2 der Strom sehr klein. In diesem Fall stehen bei einer großen Ausgangsspannung nur wenige Ladungsträger zur Verfügung. Daraus ergibt sich aus Gl. 1.5 eine sehr kleine Leistung.

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ist durch das Verhältnis von elektrischer Leistung $P_{elektr.}$ zur Lichtleistung P_{Licht} definiert.

$$\eta = \frac{P_{elektr.}}{P_{Licht}} \quad (1.6)$$

Der theoretische Wirkungsgrad einer Solarzelle (ohne Verluste und bei angenommenem Sonnenspektrum) wird durch die Größe der Energielücke bestimmt. Die Abb. 1.2 zeigt die Abhängigkeit des theoretischen Wirkungsgrades von der Bandlücke [2]. Das Wirkungsgradmaximum befindet sich etwa im Bandlückenbereich von $1,3\text{eV}$. Eingezeichnet sind Linien an den Bandlücken vom gebräuchlichsten Halbleiter Silizium und von den Verbindungshalbleitern CuInSe_2 und CuGaSe_2 (Tab. 1.1).

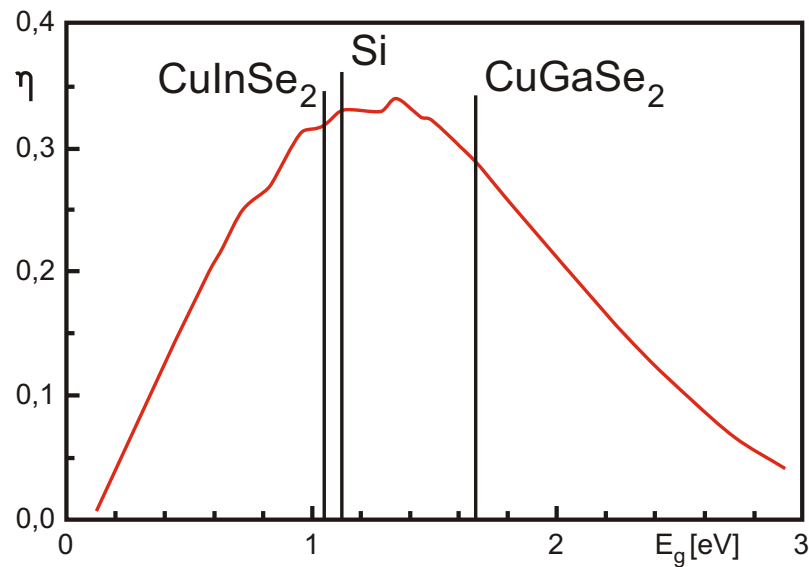


Abbildung 1.2: Abhängigkeit des theoretischen Wirkungsgrades von der Bandlücke E_g [2]. Die Bandlückenenergien der Halbleitermaterialien Si, CuInSe₂ und CuGaSe₂ sind durch Linien gekennzeichnet.

Für die Entwicklung der plasmatechnologischen Barrierschichten konnten typische Kenngrößen für Solarzellen herangezogen werden. So gibt die Leerlaufspannung U_{oc} eines Moduls z.B. Auskunft darüber, ob in einer Isolationsschicht Fehler vorliegen. Der Kurzschlußstrom I_{sc} eines Moduls bewertet z.B. die Barrierewirkung gegen Verunreinigungen.

Eine wichtige Kenngröße bei Solarzellen ist die maximale Leistung P_{mpp} (engl. maximum power point, mpp), die von einer Solarzelle entnommen werden kann. Es gilt:

$$P_{mpp} = U_{mpp} \cdot I_{mpp} \quad (1.7)$$

Eine weitere Größe ist der Füllfaktor ff . Er bewertet, wie nah sich die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle an die Idealform annähert:

$$ff = \frac{U_{mpp} \cdot I_{mpp}}{U_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (1.8)$$

Daraus ergibt sich der Wirkungsgrad zu:

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{Licht}} = \frac{ff \cdot U_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{Licht}} \quad (1.9)$$

Die typischen Größen, mit denen man eine Solarzelle oder ganze Photovoltaikmodule charakterisiert, sind:

| | | |
|-----------|---|---------------------------------|
| U_{oc} | = | Leerlaufspannung |
| I_{sc} | = | Kurzschlußstrom |
| P_{mpp} | = | Maximale Leistung |
| U_{mpp} | = | Maximale Spannung bei P_{mpp} |
| I_{mpp} | = | Maximaler Strom bei P_{mpp} |
| ff | = | Füllfaktor |
| η | = | Wirkungsgrad |

Eine detaillierte physikalische und technologische Darstellung der Funktionsweise von Solarzellen ist zum Beispiel in [4, 6, 2] dargestellt.

1.1 Die Cu(InGa)Se₂-Solarzelle

Das am weitest verbreitete Halbleitermaterial Silizium besitzt als indirekter Halbleiter den Nachteil, daß zu einer ausreichenden Lichtabsorption mehrere hundert Mikrometer Materialstärke reiner Qualität notwendig sind. Als Alternativen zu den beiden Materialien Silizium und Germanium aus der 4. Hauptgruppe kommen Kombinationen aus den benachbarten Gruppen in Betracht [8]. Für die Kombination der Hauptgruppen III und V, also ein sogenannter III-V Halbleiter, gibt es die Beispiele GaAs, GaP oder InP. Im Mittel ergibt eine III-V Kombination wieder eine 4er Koordination. Für einen II-VI Halbleiter sind CdTe, CdS und ZnO Beispiele. Als Abkömmling der II-VI Verbindungen können als Kombination für die 2. Hauptgruppe auch die Gruppen I und III genommen werden, die im Mittel wieder eine 2er Koordination ergeben. Es entsteht somit eine (I-III)-VI₂-Verbindung. Als Beispiel gibt es die beiden Vertreter CuInSe₂ und CuGaSe₂, welche auch Chalkopyrite genannt werden, da sie die gleiche Gitterstruktur wie Chalkopyrit (Kupferkies) aufweisen [6]. Wie in Abb. 1.2 gezeigt, liegt der maximale theoretische Wirkungsgrad bei einer Bandlücke von $E_g \approx 1,3eV$. CuInSe₂ hat eine Bandlücke von $E_g = 1,05eV$, und die von CuGaSe₂ liegt bei $1,68eV$. Eine Mischung beider Materialien erzielt die optimale Bandlücke für CuIn_{0,72}Ga_{0,28}Se₂ und damit einen Wirkungsgrad im Labor von $\eta = 18,8\%$ [5]. Im weiteren wird das CuInGaSe₂ als CIGS bezeichnet.

CIGS ist im Gegensatz zu reinem Silizium von Natur aus ein p-leitender Halbleiter. Der für eine Solarzelle notwendige p-n Übergang wird durch die Kombination mit dem n-leitenden Halbleiter Cadmiumsulfid CdS hergestellt. In Abb. 1.3 ist der Bandverlauf des CIGS / CdS Übergangs schon mit der Frontkontaktierung ZnO dargestellt. Da das CdS eine große Bandlücke von 2,4 eV hat, was einer Wellenlänge

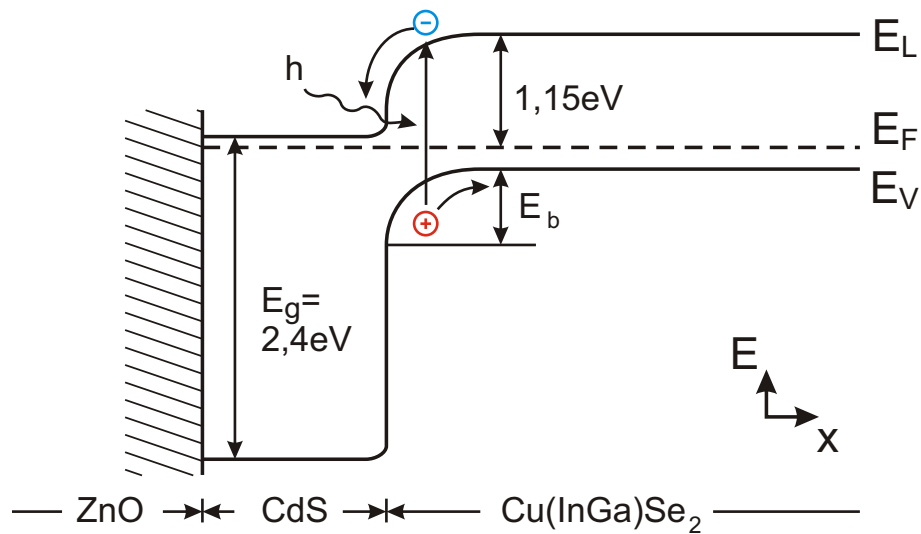


Abbildung 1.3: Banddiagramm der Heterostruktur von CdS und CIGS. CdS ist n-leitend, und das CIGS ist p-leitend. Auf dem CdS befindet sich der transparente Frontkontakt Zinkoxid ZnO. [6].

von 517nm entspricht, können die Photonen des einfallenden Lichtes mit größerer Wellenlänge ungehindert den CIGS-Absorber erreichen. Der Frontkontakt ZnO hat eine noch größere Bandlücke von 3,3eV und ist für das einfallende Licht ab 377nm transparent. Im CIGS werden die Ladungsträger erzeugt. Die Elektronen wandern zum n-leitenden CdS und weiter zum Frontkontakt, wo sie dann abgegriffen werden. Die Löcher wandern durch das Absorbermaterial zum Rückkontakt, welcher üblicherweise aus dem Metall Molybdän besteht. Dort rekombinieren die Löcher mit den Elektronen aus dem Metall. Der Aufbau einer CIGS-Solarzelle ist in Abb. 1.4 dargestellt. Das Substrat, auf welchem die Dünnschichtzelle aufgebaut wird, ist üblicherweise ein Natron-Kalk-Glassubstrat (Fensterglas) mit einer Stärke zwischen 2 und 4mm. Auf das Substrat wird der Mo-Rückkontakt, der etwa $1\mu\text{m}$ dick ist, mit einem DC-Sputterverfahren aufgebracht. Der CIGS-Absorber wird über ein (engl. physical vapour deposition) PVD-Verdampferverfahren abgeschieden, wodurch die Bestandteile Cu, In, Ga und Se parallel in Verdampferquellen in die Dampfphase übergeführt werden. Die Komponenten vermischen sich dann in der Gasphase und deponieren sich in der gewünschten Komposition auf dem Rückkontakt. Der etwa $2\mu\text{m}$ starke Absorber wird bei einer Substrattemperatur von 550 bis 600°C deponiert, um eine günstige Kristallisation zu erzielen. Auf den Absorber werden 50nm CdS-Pufferschicht in einem chemischen Bad aus einer Lösung aufgebracht. Anschlie-

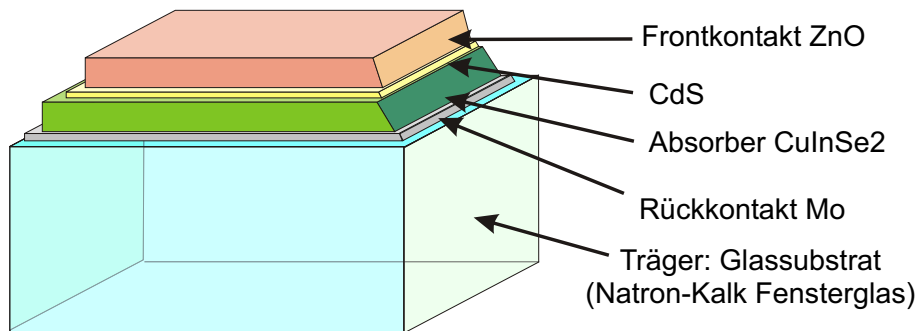


Abbildung 1.4: Aufbau einer CIGS-Solarzelle. Auf einem Trägersubstrat (hier: Glassubstrat) ist der Solarzellenaufbau aufgebracht. Der Molybdän-Rückkontakt befindet sich direkt auf dem Glassubstrat. Dann folgt der CIGS-Absorber mit Kadmiumsulfid CdS. Den Abschluß bildet der transparente Frontkontakt ZnO [9].

End wird der transparente Frontkontakt, eine etwa $1\mu\text{m}$ dicke ZnO-Schicht, mit einem Zerstäubungsverfahren zur Vervollständigung der Solarzellenstruktur abgeschlossen [9].

1.2 Das CIGS-Dünnschichtmodul

Ein Vorteil der Dünnschichttechnologie ist die Möglichkeit, die dünnen Schichten strukturiert aufzubringen. Das ermöglicht es, auf ein Glassubstrat nicht nur eine einzelne Zelle aufzubringen, die dann mit anderen Substraten verschaltet wird, wie es bei der kristallinen Siliziumtechnologie üblich ist, sondern es werden mehrere Zellen auf ein Substrat aufgebracht. Auf diese Weise kann auf einem Solarmodul eine genügend hohe Spannung aufgebaut werden, die durch eine Elektronik z.B. ein Wechselrichter mit geringsten Anpassungsverlusten weiterverarbeitet wird.

Um die Zellen gleich bei der Fertigung miteinander in Serie verschalten zu können, wird die Strukturierung in drei Einzelschritte aufgeteilt [10, 11, 12]. Die Abb. 1.5 zeigt die schematische Darstellung eines Ausschnitts, der die Strukturierungsstelle vergrößert darstellt. Die Strukturierungsschritte, P1 bis P3 genannt, finden zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Schichtfertigung statt. P1 strukturiert nach Aufbringen der Mo-Schicht die Rückkontakte für die Zellen. Das eigentliche Zellma-

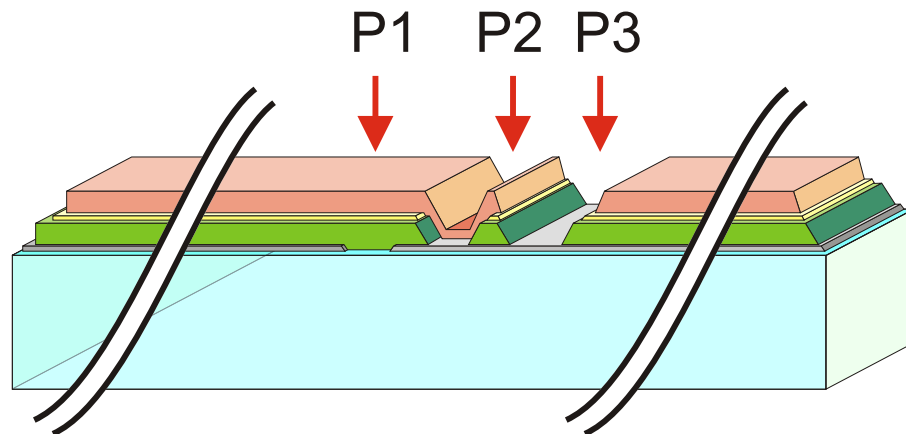


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Strukturierung. Der erste Strukturierungsschritt P1 trennt die Molybdänschicht in die einzelnen Rückkontakte. Der zweite Schritt P2 teilt die Heterostruktur CIGS/CdS in die Zellen auf und legt den Rückkontakt der Nachbarzelle frei. Die dritte Strukturierung P3 trennt den Frontkontakt ZnO mit der Heterostruktur auf und komplettiert so die Reihenschaltung.

terial, die Heterostruktur CIGS + CdS, wird im P2-Schritt strukturiert. Dabei wird der Rückkontakt der Nachbarzelle freigelegt. Beim Aufbringen des Frontkontaktes wird somit im P2-Strukturierungsgraben die elektrische Verbindung zum Rückkontakt hergestellt. Durch die P3-Strukturierung, die den Frontkontakt wie auch das Zellmaterial trennt, wird die Reihenschaltung komplettiert. Diese Art, eine Serienschaltung durchzuführen, nennt man „Monolithische Verschaltung“, da die Herstellung der Schichten in einem Stück geschieht. Die Reihenschaltung wird durch das geschickte Strukturieren im Anschluß an die jeweilige Abscheidung erreicht. Um den Modul letztendlich gegen Umwelteinflüsse zu schützen und wetterfest zu machen, wird eine weitere Glasplatte mit einer EVA-Barriere aufflaminiert [9].

1.3 Aufbau eines flexiblen CIGS-Solarmoduls

Der Vorteil der Dünnschichttechnologie, daß der Schichtaufbau der Zellen nur etwa 5- 10 μ m dünn ist, wird durch das massive Trägermaterial Glas nicht genutzt. Das Gewicht der Module wird hauptsächlich durch das Substrat und die Verkapselung bestimmt. Der sparsame Materialeinsatz für die Solarzellen verringert das Gesamtgewicht nur wenig. Neben dem geringen Materialeinsatz zeichnen sich dünne Schichten auch durch Flexibilität aus, die auf den Standardglassubstraten ebenfalls nicht genutzt werden kann.

Für ein leichtes und flexibles Dünnschichtsolarmodul mit dem Schichtaufbau, wie er im Kap. 1.1 dargestellt ist, wird ein anderes Substratmaterial benötigt, welches bestimmte Randbedingungen erfüllt:

- Es muß kostengünstig in *großen Flächen* verfügbar sein, damit eine Photovoltaikanlage ökonomisch attraktiv wird.
- Um eine *ausreichende Flexibilität* zu erhalten, muß das Substratmaterial genügend dünn sein. Eine geringere Materialstärke bedeutet dabei ebenso eine Material- wie eine Gewichtsersparnis.
- Um einen Modulaufbau wie in Kap. 1.2 im industriellen Maßstab auf großen Flächen durchführen zu können, muß das Material ein Mindestmaß an *mechanischer Stabilität* besitzen, um die Beschichtungs- und Strukturierungsprozeduren zu ermöglichen.
- Die *Temperaturstabilität bis 600° C* ist letztlich die Bedingung, welche die größte Beschränkung für die in Frage kommenden Materialien darstellt.

Von den potentiellen Materialien, wie Keramiken, Dünngläser, Metallfolien und Kunststofffolien, erfüllen nur die Metallfolien die obigen Anforderungen. Um eine attraktive Dünnschichttechnologie auf einem flexiblen Substrat zu etablieren, muß die Serienschaltung von vielen Einzelzellen zu einem Modul mit höherer Spannung möglich sein. Auf einem reinen Metallsubstrat ist dies nicht ohne weiteres möglich. Einen Ausweg kann die Plasmatechnologie bereitstellen, die durch den Einsatz einer isolierenden, plasmatechnologisch abgeschiedenen Barrierschicht die Metalloberfläche abdeckt. In einem Plasmaprozeß können die Eigenschaften der Barriere gezielt während der Abscheidung gesteuert werden, so daß sie den isolierten Aufbau von monolithisch verschalteten Solarzellen unter den Bedingungen des Standardprozesses auf leitfähige Metallfolien ermöglicht.

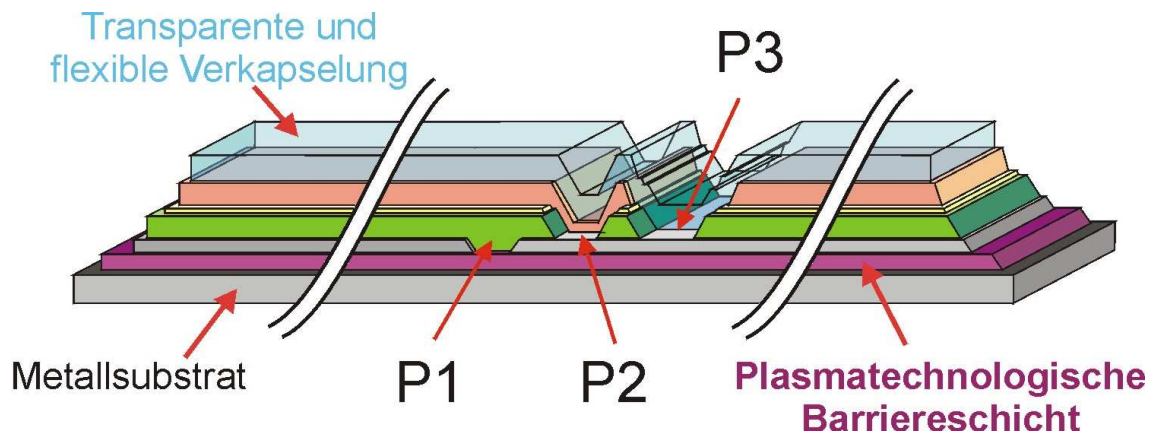


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung eines flexiblen Solarzellendesigns.

In der Abbildung ist ein Ausschnitt gezeigt, in dem durch die drei Strukturierungen P1, P2 und P3 zwei Zellen in Serie verschaltet werden. Auf dem Metallfoliensubstrat befindet sich eine plasmatechnologisch abgeschiedene Barrierschicht, die den Kontakt mit der Metallfolie verhindert.

Abb. 1.6 zeigt den schematischen Aufbau eines flexiblen Dünnschichtkonzeptes auf einer Metallfolie. Gezeigt ist der Ausschnitt eines Moduls, der den Strukturierungsbereich darstellt. Auf dem Metallsubstrat wird eine isolierende Barriere aufgebracht. Eine Aufgabe der Schicht ist es, die Zellen untereinander und vom Substrat elektrisch zu isolieren. Da kostengünstige Metallfolien benötigt werden, muß die Solarzellenstruktur vor der Eindiffusion von Fremdatomen aus diesem Substrat geschützt werden. Diese weitere Aufgabe muß die Isolationsschicht ebenfalls übernehmen. Auf das beschichtete Substrat erfolgt der gleiche CIGS-Aufbau wie in Kap. 1.2. Die abschließende Verkapselung muß ebenfalls flexibel sein.

Kapitel 2

Plasmatechnologische Grundlagen

Die schnelle industrielle Entwicklung und Spezialisierung der Fertigungstechnik verlangt in zunehmendem Maße Materialien, die extreme Eigenschaften besitzen. Unter anderem sind Materialien gefragt, die eine nicht benetzbare, superphobe Oberfläche besitzen, oder Materialien mit Kombinationen von eigentlich unvereinbaren Eigenschaften, wie z. B. gleichzeitig große Zähigkeit und hohe Härte. Dies wird im allgemeinen durch ein Grundmaterial mit veränderter oder beschichteter Oberfläche erzielt. Um solche Materialien herzustellen, müssen neue Methoden eingesetzt werden, für die die Plasmatechnologie ein hohes Potential besitzt. Bei der Realisierung solcher Kombinationen werden deshalb in zunehmendem Maße plasmatechnologische Prozesse eingesetzt [13, 14, 15].

Mit der Plasmatechnologie können viele eingespielte Produktionsabläufe der Industrie effektiver und somit schneller und kostengünstiger gestaltet werden. Dies kann durch den Plasmaprozeß selbst oder durch neue Materialien, die mit Hilfe von Plasmaprozessen gefertigt wurden, geschehen. Andere Prozesse und Anwendungen werden durch ein Plasmaverfahren überhaupt erst ermöglicht [16].

Als Plasma wird der in der Natur dominante Zustand der Materie bezeichnet, der - im allgemeinen bei höherer Temperatur - aus geladenen Teilchen (Elektronen und Ionen) und neutralen Teilchen besteht. Der Bereich des Plasmas erstreckt sich über viele Größenordnungen der Temperatur- und Dichtewerte und wird auch als der vierte Aggregatzustand der Materie bezeichnet [17]. Ein Plasma ist nach außen hin elektrisch neutral, besitzt aber eine genügende Anzahl an freien elektrischen Ladungen, so daß deren elektromagnetische Wechselwirkung das System im wesentlichen bestimmt. Die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander und mit äußeren elek-

tromagnetischen Feldern zeigt sich durch das kollektives Verhalten des Plasmazustandes. Um ein Plasma aus fester, flüssiger oder gasförmiger Materie zu erzeugen, muß genügend Energie zugeführt werden. Dies kann auf unterschiedliche Weise realisiert werden, z.B. durch eine chemische Reaktion (Verbrennung), durch Ohmsche Heizung (elektrischer Stromfluß) oder durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung (Laserlicht, Mikrowellen) [18].

Die technischen Plasmen befinden sich gewöhnlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Speziell die Plasmateilchen in technischen Niederdruckplasmen befinden sich in nahezu allen Fällen weder untereinander, noch mit ihrer direkten Umgebung im thermischen Gleichgewicht [19, 20]. Beispielsweise besitzt ein typisches Niederdruck-Argonplasma für die drei Teilchensorten Elektronen, Ionen und Neutrale drei verschiedene Temperaturen: T_e , T_i und T_n mit [19]:

$$\begin{aligned} T_e &\approx 23000K \cong 2eV \\ T_i &\approx 500K \cong 0,04eV \\ T_n &\approx 300K \cong 1/40eV. \end{aligned}$$

Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Plasmen zumeist durch elektromagnetische Felder betrieben werden und schwach ionisiert sind. Die eingebrachte Energie wird nur in die geladenen Teilchen deponiert. Da die leichten Elektronen sehr beweglich sind, koppeln sie bevorzugt an die Felder, und es wird deren Temperatur T_e erhöht. Die schweren Ionen geben ihre Energie durch Stöße mit den Neutralteilchen des Hintergrundgases wieder ab. Es gilt:

$$T_e \gg T_i. \quad (2.1)$$

Die dem Plasma zugeführte elektrische (elektromagnetische) Energie kann verschiedene Formen aufweisen: Als Gleichspannung zwischen zwei Elektroden, wie sie in Lichtbögen zu finden ist, oder als Wechselspannung mit Netzfrequenz bei Leuchtstofflampen. Bei höheren Frequenzen im mehrere MHz-Bereich werden die Plasmen zwischen parallelen Platten (kapazitiv) oder durch Spulen (induktiv) erzeugt. Als Beispiel für eine kapazitive Anwendung sind die Parallelplattenreaktoren für die Halbleiterindustrie zu nennen und die Helix-Entladungen für eine induktive Energieeinkopplung [20]. Wird als Energiequelle elektromagnetische Strahlung mit Frequenzen im GHz-Bereich benutzt, befindet man sich im Bereich der Mikrowellenstrahlung.

2.1 Eigenschaften mikrowellenangeregter Plasmen

Bei einer Gasphase, die sich in Bezug auf die umgebende Atmosphäre in einem Unterdruck befindet, werden beim Einstrahlen von Mikrowellen zufällig vorhandene Ladungsträger durch das Wechselfeld beschleunigt. Ist die Frequenz höher als einige 10 MHz, können die Ionen aufgrund ihrer Masse dem Wechselfeld nicht folgen, werden also als ruhender Hintergrund angesehen. Für die Abscheidung der Barrierschichten werden Mikrowellen der Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi} = 2,45 \text{GHz}$ benutzt. Die leichten Elektronen können dem Feld folgen und nehmen Energie auf, die sie in einem Stoß mit einem neutralen Atom oder Molekül zur Ionisation oder Anregung abgeben. Überwiegen die Ionisationsprozesse gegenüber den Rekombinationen, zündet das Plasma. Ein Plasma hat charakteristische Größen:

- Das Plasma besitzt einen Ionisierungsgrad X , der angibt, wieviel der vorhandenen Neutralteilchen ionisiert sind. Für ein einfach ionisiertes Gas, wie es in diesem Fall vorliegt, gilt:

$$\begin{aligned} X &= \frac{n_e}{n_0 + n_e} \\ &\approx \frac{n_e}{n_0} \quad \text{für: } n_e \ll n_0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dabei ist n_0 die Dichte der Neutralteilchen, und n_e ist die Elektronendichte.

- Ein Plasma zeichnet sich durch die vorhandenen freien Ladungen aus, deren Felder sich aber nach außen hin gegenseitig aufheben, was als Quasineutralität

$$n_e = n_i \quad (2.3)$$

bezeichnet wird.

- Aufgrund der freien Ladungen ist ein Plasma ein sehr guter elektrischer Leiter. Wird die Quasineutralität in Gl. 2.3 durch eine zusätzlich eingebrachte Ladung q beeinflusst, so reagiert das Plasma darauf und schirmt die Störung durch die Verschiebung seiner Ladungen ab. Das Coulombpotential $\phi(r)$ jeder Ladung q im Plasma fällt durch einen zusätzlichen Exponentialfaktor $e^{-\frac{r}{\lambda_D}}$ schneller als das Coulombpotential einer einzelnen freien Ladung q mit dem Abstand r ab:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} e^{-\frac{r}{\lambda_D}}. \quad (2.4)$$

Die charakteristische Abschirmlänge λ_D wird Debye-Hückel-Abschirmlänge genannt. Sie beträgt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_b T_e}{e^2 n_e}}. \quad (2.5)$$

k_b ist die Boltzmannkonstante, und T_e ist die Elektronentemperatur. Damit ein Plasma eine Störung ausgleichen und die Quasineutralität erfüllen kann, muß die Ausdehnung L des Plasmas genügend groß sein. Es folgt daraus die Bedingung: $L \gg \lambda_D$, was ein Plasma von einer einfachen Ansammlung von Ladungen unterscheidet.

- Ein Plasma besitzt neben der Möglichkeit, Störungen durch Verschiebung von Ladungen auszugleichen, auch die Fähigkeit, eine kollektive Eigenschwingung der Elektronen gegen die Ionen auszuführen. Diese Schwingung wird Plasmafrequenz ω_{pe} genannt:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (2.6)$$

Die Plasmafrequenz ω_{pe} ist die charakteristische Eigenfrequenz eines Plasmas. Sie spielt eine entscheidende Rolle bei der Ausbreitung von Wellen im Plasma.

Die Parameter der benutzten Mikrowellenplasmen haben etwa die folgenden Werte [21]:

$$n_e \approx 10^{16} \frac{1}{m^3}, \quad (2.7)$$

$$n_o \approx 3 \cdot 10^{21} \frac{1}{m^3} \text{ und} \quad (2.8)$$

$$kT_e \approx 2eV. \quad (2.9)$$

Mit ihnen folgen für die Plasmaparameter die Größenangaben:

$$X \approx 3,3 \cdot 10^{-6} \quad (2.10)$$

$$\omega_{pe} \approx 5,6GHz \quad (2.11)$$

$$\lambda_D \approx 0,1mm. \quad (2.12)$$

Eine weitere Größe, die wichtig ist, um das Verhalten eines Mikrowellenplasmas zu beschreiben, ist der Brechungsindex n , der den Quotienten von Lichtgeschwindigkeit c und Phasengeschwindigkeit der Mikrowelle im Plasma beschreibt. Es gilt, in stark vereinfachter Form:

$$n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}}. \quad (2.13)$$

Der Brechungsindex des Plasmas ist direkt mit der Plasmafrequenz ω_{pe} verknüpft. Tritt der Fall ein, daß die Plasmafrequenz ω_{pe} größer als die Mikrowellenfrequenz ω wird, ist nach Gl. 2.13 der Brechungsindex n rein imaginär. Es tritt also Dämpfung ein und die Welle kann nicht weiter in das Plasma eindringen.

Die Plasmafrequenz ω_{pe} ist ihrerseits nach Gl. 2.6 mit der Elektronendichte n_e verknüpft. Es kann deshalb für eine Mikrowellenfrequenz eine zugehörige Elektronendichte angegeben werden, die als *cut-off*-Dichte oder auch kritische Dichte n_c bezeichnet wird:

$$n_c = \frac{\epsilon_0 m_e}{e^2} \omega^2 \quad (2.14)$$

Erreicht ein Plasma seine kritische Dichte, wird seine erzeugende Welle reflektiert und kann die Dichte nicht weiter erhöhen. Technologisch üblich und in Deutschland freigegeben ist die Mikrowellenfrequenz von 2,45GHz. Die kritische Dichte für diese Frequenz beträgt nach Gl. 2.14:

$$n_c = 7,45 \cdot 10^{16} \frac{1}{m^3} = 7,45 \cdot 10^{10} \frac{1}{cm^3} \quad (2.15)$$

Die Mikrowelle mit 2,45GHz steht in ausreichenden Leistungsklassen und in vielfältigen Ausführungen zur Verfügung und wird z.B. zur Nahrungsmittelerwärmung und Materialtrocknung angewandt. Die Wellenerzeugung geschieht in einer Magnetron-Röhrenanordnung. Die Mikrowelle wird normalerweise in einen Hohlleiter eingekoppelt, um sie zum Ort ihrer Anwendung zu leiten [22]. Im Hohlleiter herrscht Normaldruck, so daß die mittleren freien Weglängen für die Stöße der Elektronen mit Neutralteilchen so klein sind, daß ein beschleunigtes Elektron bei den herrschenden Feldstärken nicht genügend Energie zur Ionisierung aufnehmen kann, bevor es durch einen Stoß abgebremst wird.

Die verschiedenen Plasmaquellen, die Mikrowellen als elektromagnetische Energie zur Anregung verwenden, unterscheiden sich je nach Anwendung und Parameterbereich sehr stark in ihrem Aufbau.

Die Mikrowellenplasmen lassen sich grob in vier Gruppen einteilen [23]:

- Hochdruck-Mikrowellenplasma: Der Druckbereich umfaßt den Atmosphären- und atmosphärennahen Bereich. Die Mikrowellen werden in Resonatorstrukturen verstärkt und erzielen damit Feldstärken, die die Zündfeldstärke für das Gasgemisch in diesem Druckbereich überschreiten. Oft werden die Quellen im Niederdruckbereich gezündet und nach erfolgter Zündung in den Hochdruckbereich gefahren [24, 25, 26, 27, 28]. Die Hochdruckplasmen sind meist ein Sonderfall der Resonatorplasmen.
- Resonatorplasmen: Als Resonatorplasmen werden die Anlagenkonzepte bezeichnet, in denen die Mikrowelle in ein metallisches Gefäß, den Resonator,

eingekoppelt wird. Durch die Art, wie die Einkoppelung der Mikrowellen in den Resonator durchgeführt wird, können sie weiter in Hohlraumresonator-, Wellenleiter- und Antennenanordnung unterschieden werden [16].

Bei einem Hohlraumresonator wird die Mikrowelle in ein Resonatorgefäß eingekoppelt, in dem sich das mikrowellentransparente Niederdruckentladungsgefäß im Bereich der größten Feldstärke befindet [29, 30].

Die Wellenleiteranordnung benutzt allein die Wellenleitermode, um in einem Niederdruckgefäß, welches sich zumindest zu einem Teil im Wellenleiter befindet, ein Plasma zu erzeugen [30].

Die Antennenanordnung ist ein häufig verwendetes Verfahren, bei dem die Mikrowelle durch eine Antenne in den Resonator, der gleichzeitig auch das Niederdruckgefäß darstellt, eingestrahlt wird [30]. Die typische Mikrowellenzuführung in ein Vakuumgefäß geschieht über ein Koppelfenster, welches aus Glas, Quarz oder Keramik der entsprechenden Materialstärke besteht, um dem Druckgefälle standzuhalten. Die Mikrowellenantenne kann innerhalb oder außerhalb des Plasmareaktorgefäßes angebracht sein. Das Plasma hat bei dieser Art der Mikrowelleneinspeisung direkten Kontakt mit dem Einkoppelfenster. Durch die thermische Belastung und den Druckunterschied werden besondere Anforderungen an das Fenstermaterial gestellt, was die Skalierbarkeit derartiger Plasmaquellen begrenzt.

- Surface-Wave-Plasmen: Sie basieren auf dem Effekt, daß sich elektromagnetische Hochfrequenzwellen im Grenzbereich, in dem ein Plasma ein dielektrisches Material berührt, ausbreiten kann [23]. Wird durch eine lokal eingestrahelte Mikrowelle ein Plasma an einem dielektrischen Fenster erzeugt, kann sich die Mikrowelle im Grenzbereich unter weiterer Plasmabildung ausbreiten. Das Plasma kann sich so weit über die Einkoppelstelle hinaus ausbreiten [31, 32].
- Zur letzten Kategorie von Plasmen gehören die magnetfeldunterstützten Plasmen. Im Niederdruck ist die Rekombination der Ladungsträger im Plasma vernachlässigbar. Der größte Verlustprozeß wird durch die Diffusion der Ladungsträger an die Gefäßwände verursacht, wo sie durch Rekombination aus dem Plasma entfernt werden [23]. Diese Diffusion kann durch die Anwesenheit eines Magnetfeldes vor allem für sehr kleine Drücke verringert werden. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes koppeln die geladenen Teilchen an das Magnetfeld und bewegen sich auf ihren Zyklotronbahnen um die Magnetfeldlinien. Ist

die Mikrowellenfrequenz resonant zu der Zyklotronfrequenz der Elektronen, so kann die Mikrowellenenergie zur Plasmaerzeugung sehr effektiv genutzt werden [33].

2.2 Die Duo-Plasmaline

Die zur Herstellung der Barrierschichten verwendeten Plasmaquellen basieren auf einem anderen Konzept der Mikrowelleneinkopplung. Die Abb. 2.1 zeigt eine sche-

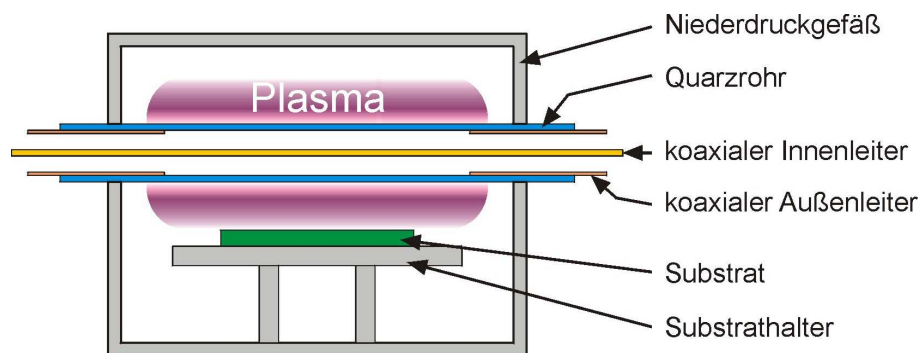


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Duo-Plasmaline.

matische Darstellung der Mikrowelleneinkopplung und der Plasmageneration, die Duo-Plasmaline genannt wird. Die Duo-Plasmaline besteht aus einem mikrowellentransparenten und temperaturstabilen Rohr. Das Material kann Glas, Quarz oder Keramik sein. Standardmäßig wird ein kostengünstiges Duranglasrohr verwendet. Dieses Rohr wird vakuumdicht durch eine Niederdruckapparatur geführt, in welcher später das Plasma mit den Mikrowellen erzeugt und aufrechterhalten werden soll. Es befindet sich also um das Glasrohr der Duo-Plasmaline der Niederdruckbereich, im Inneren herrscht dagegen Atmosphärendruck. Aufgrund der Zylindersymmetrie können Wandstärken von 2mm dem Druckgefälle und der thermischen Belastung leicht standhalten. Um eine thermische Überbelastung der gesamten Anordnung zu vermeiden, wird Kühlluft durch das Rohr geleitet. Bei der Duo-Plasmaline wird die Mikrowelle mit der Frequenz von 2,45GHz über eine Koaxialleitung in das Glasrohr zugeführt.

Im Gegensatz zum Innenleiter, der durch das komplette Glasrohr führt, endet der Außenleiter der Koaxialleitung nach dem Eintritt in die Vakuumapparatur. Dort kann das elektrische Feld der Mikrowelle durch das Glasrohr in den Niederdruckbereich gelangen und zündet das Plasma, wie in Kap. 2.1 beschrieben. Die Elektronen-

dichte n_e erhöht sich durch die Energieaufnahme aus dem Mikrowellenfeld bis zur kritischen Dichte n_c . Es tritt der Fall des *cut-offs* ein, so daß das elektrische Feld nur noch stark gedämpft weiter in das Plasma eindringen kann (siehe Kap. 2.2.2). Die Abb. 2.2 zeigt ein Wasserstoffplasma bei 30Pa und etwa 200W Mikrowellenleis-



Abbildung 2.2: Einseitige Einspeisung einer geringen Mikrowellenleistung in eine Duo-Plasmaline (H_2 , 30Pa, 200W), die sich über das gesamte Bild erstreckt.

tung. Zu erkennen ist die linke Hälfte der Koaxialleitung. Sie führt die Mikrowelle ins Innere des Glasrohres, bis ihr Außenleiter endet. Dort hat das Plasma gezündet und die Elektronendichte auf den kritischen Wert erhöht. Das Plasma bleibt um das Glasrohr angeordnet und dehnt sich nicht weiter aus, da keine Mikrowelle in den Niederdruckbereich dahinter gelangen kann. Der nicht verbrauchte Teil der Mikrowelle wird, geführt durch den Innenleiter, weitergeleitet (hier im Bild nach rechts) und verlängert das Plasma um das Glasrohr, bis die Mikrowellenleistung aufgebraucht ist.

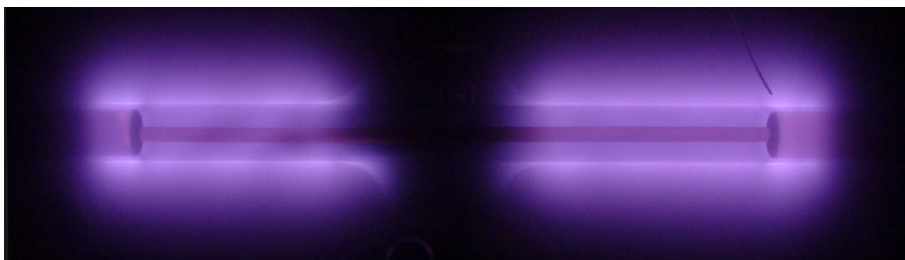


Abbildung 2.3: Beidseitige Einspeisung von Mikrowelle in eine Duo-Plasmaline. Die angebotene Leistung von $2 \times 400W$ reicht allerdings noch nicht aus, um das Plasma zu schließen.

Die Abb. 2.3 zeigt die Einspeisung der Mikrowelle von beiden Seiten. Die Mikrowellenleistungen sind erhöht und betragen in diesem Fall etwa $2 \times 400W$. Durch die

größeren Mikrowellenleistungen ist es möglich, das Plasma auf jeder Seite auf die doppelte Länge auszuweiten. Wird genügend Mikrowellenleistung angeboten, wie es in Abb. 2.4 gezeigt ist, so vereinigen sich die beiden Plasmahälften zu einem einzigen Plasma. Die Abb. 2.4 zeigt ein Wasserstoffplasma bei etwa $2 \times 600\text{W}$ einge-

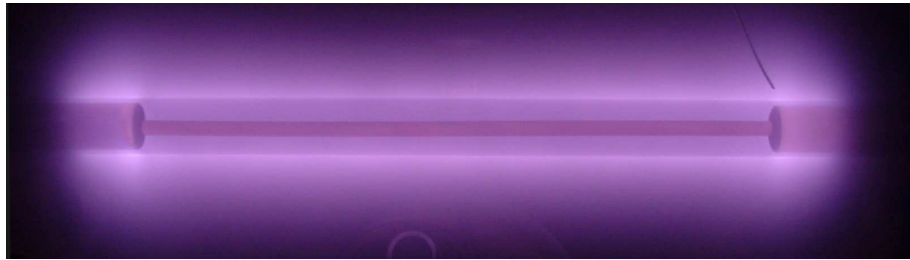


Abbildung 2.4: Homogenes Wasserstoff-Plasma.

speister Mikrowellenleistung. Das Plasma ist homogen um das Glasrohr und über die gesamte Länge der Duo-Plasmaline ausgebildet. Da das Plasma ein elektrisch leitendes Medium ist, kann es bei der Duo-Plasmaline als den „Ersatz“ des metallischen Außenleiters angesehen werden und stellt somit die Fortführung der Koaxialleitung dar.

2.2.1 Leistungsbedarf einer Duo-Plasmaline-Anordnung

Die erreichbare Länge der Plasmasäule und damit das Volumen des Plasmas um das Glasrohr hängen vor allem von der angebotenen Mikrowellenleistung ab. Wieviel Leistung allerdings benötigt wird, um ein bestimmtes Plasmavolumen zu erreichen, wird von der Gasart, vom Gasdruck und ebenso vom Vakuumbehälter, der durch seine Wände die Randbegrenzung darstellt, bestimmt. Die Abb. 2.5 zeigt die benötigte Leistung, um ein Plasma über eine Länge von 200mm zu betreiben, in Abhängigkeit vom Druck. Dargestellt sind die Leistungskurven für die molekularen Gase H_2 , N_2 und O_2 , sowie für das atomare Gas Ar. Die Leistungen wurden in der Plasmaanlage Plasmodul ermittelt. Die Gasart bestimmt durch ihre Dissoziations- und Ionisationsenergie, wieviel Energie benötigt wird, um die neutralen Teilchen durch einen Stoß zu ionisieren. Entscheidend für den Energiebedarf, der zum Betrieb eines Plasmas aufgewendet werden muß, ist die Häufigkeit der Stöße, die zu einer Ionisation führen. Die Stöße der Plasmateilchen können in *elastische* und *inelastische* Stöße eingeteilt werden [16]. Die elastischen Stöße führen lediglich zu einer Änderung der Flugrichtung der Teilchen, bei der ein Impuls- und Translationsenergieaustausch

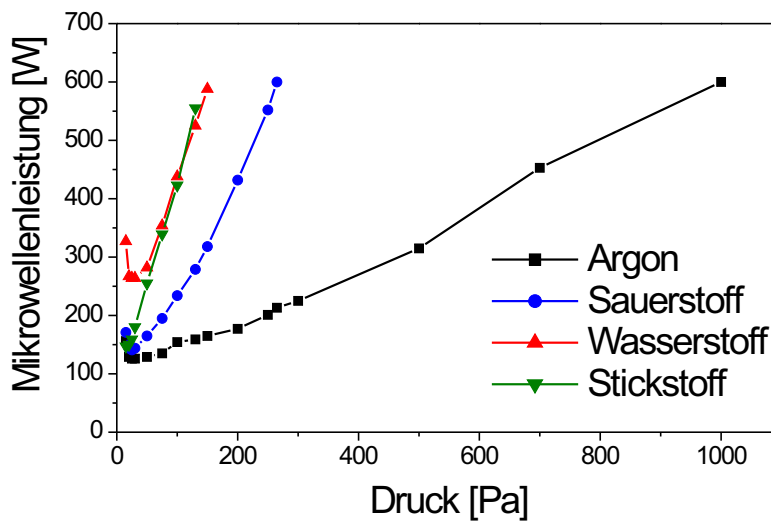


Abbildung 2.5: Leistungsbedarf für 200mm Plasmalänge.

stattfinden kann. Die innere Energie der Teilchen ändert sich dabei nicht. Im Gegensatz dazu wird bei den inelastischen Stößen Translationsenergie in innere Energie umgewandelt. Zu den inelastischen Stößen gehören die Ionisierungsstöße, die für die Neuerzeugung der durch die Rekombination verlorengegangenen Ladungsträger sorgen. Als Konkurrenzprozesse treten die ebenfalls inelastischen Dissoziations- und Anregungsstöße auf.

Für Wasserstoff und Stickstoff wird am meisten Energie benötigt, um die 200mm Plasmalänge zu erreichen, da es sich bei beiden Gasen um zweiatomige Moleküle handelt, die dissoziiert werden. Am wenigsten Leistung benötigt Ar, da es ein einatomiges Gas ist und für die Dissoziation keine Energie benötigt wird. Der Anstieg des Leistungsbedarfs zu höheren Drücken wird durch die Stoßwahrscheinlichkeiten der Teilchen mit anderen Partnern bestimmt, also wie häufig ein Ionisations-, Rekombinations- oder Anregungsstoß vorkommt. Die mittlere freie Weglänge wird mit steigendem Druck kleiner, weil es dann zu einem vermehrten Auftreten von elastischen und inelastischen Stößen, wie Anregungsstößen, kommt. Dadurch kann ein Elektron seltener auf die erforderliche Ionisationsenergie beschleunigt werden. Das erfordert einen größeren Leistungsbedarf, um 200mm Plasmalänge zu erreichen. Die Rekombination an den Wänden stellt bei den Niederdruckplasmen der größte Konkurrenzprozeß zur Ionisation dar. Bei der Duo-Plasmaline ist das Glasrohr

die bestimmende Wand für Rekombinationen, da sie in direktem Kontakt mit dem Plasma steht. Wird der Druck in der Vakuumapparatur jedoch geringer, so wird die mittlere freie Weglänge so groß, daß das Vakuumgefäß als Wand für Rekombinationen hinzukommt. Elektronen können, beschleunigt durch das Mikrowellenfeld, bis zur Gefäßwand fliegen ohne einen Ionisationsstoß auszuführen. Durch diese große Oberfläche, an der Verluste auftreten, steigt ebenfalls der Bedarf an Leistung für den Betrieb des Plasmas. Deshalb zeigt der Leistungsbedarf in Abb. 2.5 einen Anstieg zu kleinen Drücken. Das Minimum der benötigten Leistung liegt bei dieser Anordnung bei ca. 30 Pa, wo das Plasma optimal um das Glasrohr angeordnet ist.

2.2.2 Radiale Elektronendichteverteilung

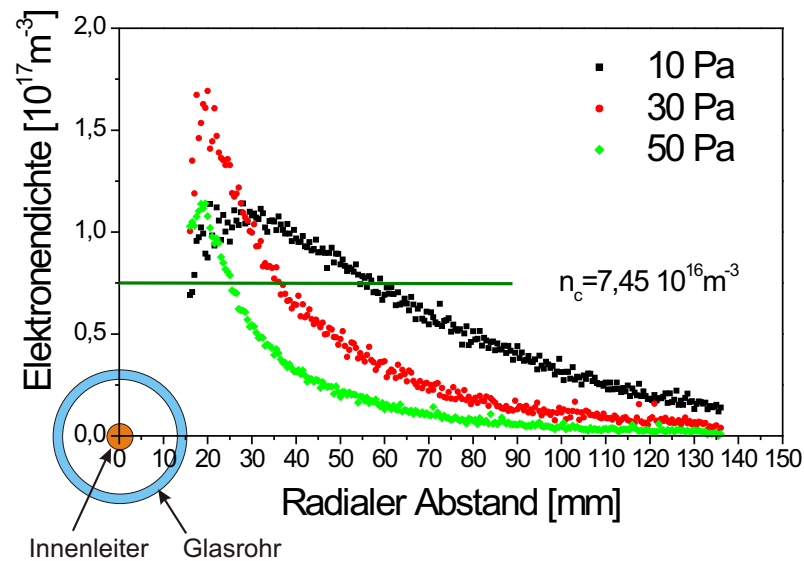


Abbildung 2.6: Radiale Elektronendichteverteilung in einem Argonplasma für die Drücke 10, 30 und 50 Pa bei einer Leistung von $2 \times 180 \text{ W}$. Der Querschnitt von Innenleiter und Glasrohr der Duo-Plasmaline ist im Ursprung eingezeichnet.

Die Abb. 2.6 zeigt die radiale Elektronendichteverteilung für ein Argonplasma bei den drei verschiedenen Drücken 10, 30 und 50 Pa [21]. Die eingekoppelte Mikrowellenleistung betrug in allen Fällen $2 \times 180 \text{ W}$. Die kritische Elektronendichte n_c (Gl. 2.15) und der Querschnitt von Innenleiter und Glasrohr der Duo-Plasmaline sind

mit in die Darstellung eingezeichnet. Durch die gegebene Zylindersymmetrie der Plasmaline wurde das Zentrum, also der koaxiale Innenleiter, in den Ursprung des radialen Abstandes gelegt. Das Glasrohr hat einen Radius von 15mm, woraus folgt, daß die Elektronendichteverteilung vom radialen Abstand von 15mm an beginnt. Die Messungen wurden bis zum Abstand von ca. 135mm ermittelt. Eine erste Betrachtung zeigt, daß alle Dichteverteilungen einen Dichtebereich vorweisen, der oberhalb der kritischen Dichte liegt. Da die Wellenlänge der verwendeten Mikrowellen mit 12,24cm die in Abb. 2.6 gegebenen Dimensionen deutlich übertrifft, wird dies durch einen Tunnelvorgang ermöglicht, der genauer in [21, 34] beschrieben wird.

Die Eindringtiefe δ wird durch:

$$\delta = \frac{c}{\omega_{pe}} \quad (2.16)$$

gegeben und ist die Distanz, an der die Feldstärke auf den e -ten Teil abgefallen ist [20]. Wird die Plasmafrequenz durch Gl.2.6 ersetzt, so ergibt sich:

$$\delta = \sqrt{\frac{m_e}{e^2 \mu_0 n_e}}, \quad (2.17)$$

wobei die Lichtgeschwindigkeit c durch

$$c = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \epsilon_0}} \quad (2.18)$$

ersetzt wurde. Nimmt man nun an, daß eine homogene Elektronendichte in Höhe der kritischen Elektronendichte n_c von $n_c = 7,45 \cdot 10^{16} \frac{1}{m^3}$ vorliegt, so ergibt sich eine Eindringtiefe von:

$$\delta = 0,019m \approx 2cm, \quad (2.19)$$

innerhalb der die Mikrowelle die Elektronendichte über die kritische Dichte n_c erhöhen kann. Die Elektronendichteverteilung besitzt vom Glasrohr ab einen steilen Anstieg bis auf eine maximale Dichte $n_{max} > n_c$ und anschließend näherungsweise einen exponentiellen Abfall für größer werdende Abstände. Am Glasrohr lagern sich die Elektronen an den Atomen des Wandmaterials an. Bestünde das Wandmaterial aus einem leitfähigen Material, so würden die Elektronen ins Leitungsband aufgenommen und abgeleitet werden. Da das Rohr in der Duo-Plasmaline prinzipiell aus einem Nichtleiter bestehen muß, werden die Elektronen nur angelagert und das Wandmaterial aufgeladen. Die Ionen, die an der Wand auftreffen, nehmen dort Elektronen auf, neutralisieren und wandern als neutrale Teilchen in das Plasma zurück. Auf Grund ihrer geringeren Masse haben die Elektronen eine höhere Geschwindigkeit als die Ionen, so daß sie die Wand negativ aufladen. Damit bildet sich ein Wandpotential aus, was den Elektronen entgegen wirkt, für die Ionen aber anziehend

erscheint. Das Potential, auf dem sich jeder nicht geerdete oder nichtleitende Gegenstand im Plasma befindet, wird auch Floatingpotential genannt (engl. schwebend). Gegen das Floatingpotential können nur noch schnelle Elektronen anlaufen, welche den Ionenstrom ausgleichen. Damit ist der Gesamtstrom gleich Null. An der Wand bildet sich eine Randschicht aus, die eine Erniedrigung in der Elektronendichte aufweist. Sie fällt im Abstand einer Debyelänge λ_D (Gl 2.12) von der Wand etwa auf die Hälfte der maximalen Elektronendichte n_{max} ab [35]. Näherungsweise kann die Elektronendichte im Bereich von $2 \lambda_D$ zur Glaswand hin als linear abfallend betrachtet werden. Der exponentielle Abfall nach dem Maximum der Elektronendichte wird durch radiale Diffusion nach außen bestimmt [36, 37]. Dadurch zeigt sich die Elektronendichteverteilung für kleine Drücke auf Grund der größeren freien Weglänge ausgedehnt. Für höhere Drücke konzentriert sich die Elektronendichteverteilung um das Glasrohr. Bei einem Druck von 30Pa spiegelt sich der niedrige Leistungsbedarf von Abb. 2.5 durch eine maximale Elektronendichte wider.

2.2.3 Axiale Elektronendichteverteilung

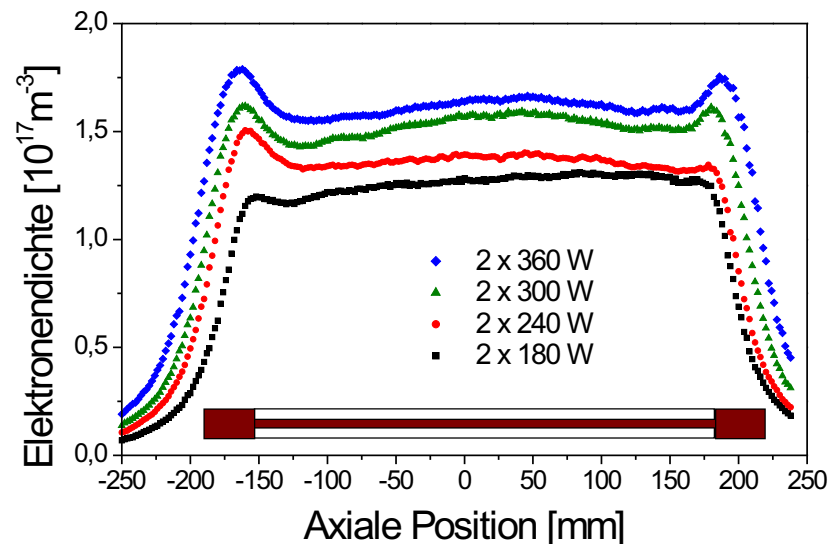


Abbildung 2.7: Axiale Elektronendichteverteilung der Duo-Plasmaline für verschiedene Leistungen bei einem Druck von 10Pa. Die Duo-Plasmaline ist maßstäblich oberhalb der X-Achse skizziert.

Die Abb. 2.4 zeigt das Bild eines in axialer Richtung homogenen Plasmas, welches zylinderförmig um das Glasrohr angeordnet ist. Der optische Eindruck zeigt ein sehr homogenes Plasma entlang der Plasmaline, was durch Elektronendichtemessungen bestätigt werden soll. Die Abb. 2.7 zeigt die Messung der Elektronendichteverteilung im Abstand von 15mm vom Glasrohr parallel zur Plasmaline für vier verschiedene Leistungen. Die Messungen wurden an einem Argonplasma bei einem Druck von 10Pa durchgeführt. An der Stelle, an der der äußere Koaxialleiter endet und die Mikrowelle durch das Glasrohr in den Niederdruckbereich gelangt, zeigt sich eine Erhöhung in der Elektronendichte. Durch das abrupte Enden des Außenleiters bildet sich an der Leiterkante eine starke Erhöhung der elektrischen Feldstärke der Mikrowelle [21]. Bedingt durch das lokal erhöhte Feld wächst die Ionisation und somit auch die Elektronendichte. In Abb. 2.4 zeigt das Bild der Plasmaline an dieser Stelle eine stärkere Lichtemission, die auf die verstärkte Anregung durch die Felderhöhung zurückzuführen ist. Da die Leistungszuführung von beiden Seiten erfolgt, ist symmetrisch dazu der gleiche Verlauf auf der anderen Seite zu beobachten. Entlang des Glasrohres zeigt sich zwischen den Einkoppelstellen ein homogenes Plasma. Mit zunehmender Leistung, wie in Abb. 2.7 gezeigt, wird eine gesamte Erhöhung der Elektronendichteverteilung erzielt. Wird die Leistung soweit erhöht, daß nicht mehr die gesamte Mikrowellenleistung absorbiert wird und nicht absorbierte Anteile von der gegenüberliegenden Einkoppelstelle zurück reflektiert werden, können sich stehende Wellen ausbilden, welche die Homogenität beeinträchtigen [21]. Bei länger ausgedehnten Duo-Plasmaline-Anordnungen, die ein Vielfaches der Wellenlänge zwischen den Einkoppelstellen beherbergen können, zeigt sich eine Homogenität von besser als 1% in der Elektronendichte [21].

Die ausgezeichnete Homogenität einer Duo-Plasmaline kann genutzt werden, um Bahnware zu behandeln. Als Beispiel sei PET-Kunststoffolie für Verpackungen genannt, die an einer Duo-Plasmaline entlanggeführt und homogen sterilisiert wird [38].

2.2.4 Elektronendichteverteilung quer zu einem Array aus Duo-Plasmalines

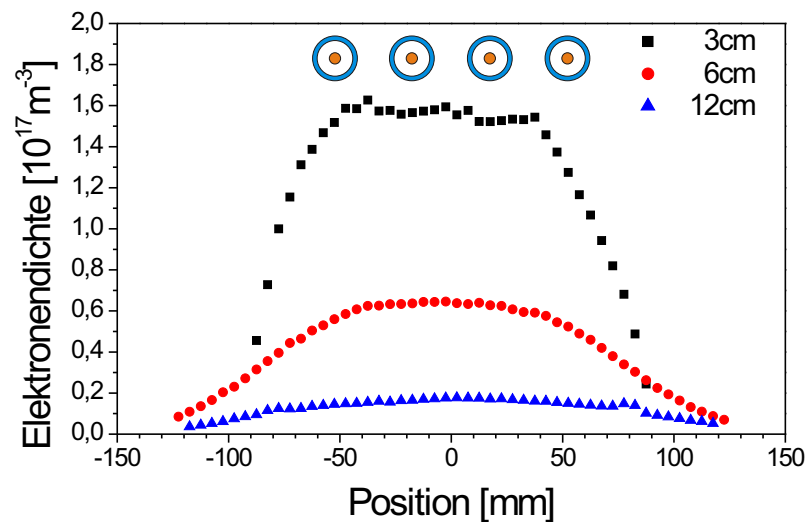


Abbildung 2.8: Elektronendichteverteilung in einem Argonplasma quer zu einem Array aus vier Duo-Plasmalines für drei Abstände bei 20 Pa Arbeitsdruck. Die Querschnitte der Einzelquellen sind maßstäblich am oberen Rand skizziert.

Bei vielen Anwendungen ist es gewünscht, das Produkt stationär unter der Plasmaquelle zu plazieren. Um eine großflächige Plasmabehandlung zu erzielen, die nicht durch die Bewegung des Substrates unter der Plasmaquelle erreicht wird, muß die Plasmaquelle vergrößert werden. Zu diesem Zweck können mehrere Duo-Plasmaline-Quellen parallel angeordnet werden, so daß eine flächige Ausdehnung der Plasma-phase entsteht. In Abb. 2.8 ist die Elektronendichteverteilung quer zu vier Einzelquellen des Plasmoduls dargestellt. Die Messungen wurden in einem Argonplasma bei 20Pa für die drei Abstände 3, 6 und 12cm durchgeführt. Oberhalb der Graphen sind schematisch die Quellenquerschnitte eingezeichnet, wie sie relativ zu den Elektronendichteverteilungen liegen. Bei 3cm Abstand von den Quellen zeigt die Elektronendichte ein Plateau bei $1,6 \cdot 10^{17} m^{-3}$ unter den Quellen und jeweils rechts und links einen steilen Abfall zum Rand hin. Bei diesem Abstand zu den Quellen können auf dem Dichteprofil die Einzelquellen nur noch andeutungsweise festge-

stellt werden. Hier ergibt sich eine homogene Dichteverteilung von 8cm Breite unter dem Array. Beim doppelten Abstand vom 6cm hat sich die Elektronendichte auf $0,6 \cdot 10^{17} m^{-3}$ reduziert. In diesem Abstand kann keinerlei Inhomogenität durch die Einzelquellen mehr entdeckt werden, und es entsteht ein homogener Bereich von etwa 10cm. In dem noch größeren Abstand von 12cm hat sich die Elektronendichte bereits auf $0,2 \cdot 10^{17} m^{-3}$ abgesenkt und zeigt eine sehr breite Verteilung, die auf etwa 160cm Breite eine homogene Elektronendichte aufweist.

2.3 Homogenität der Plasmawirkung

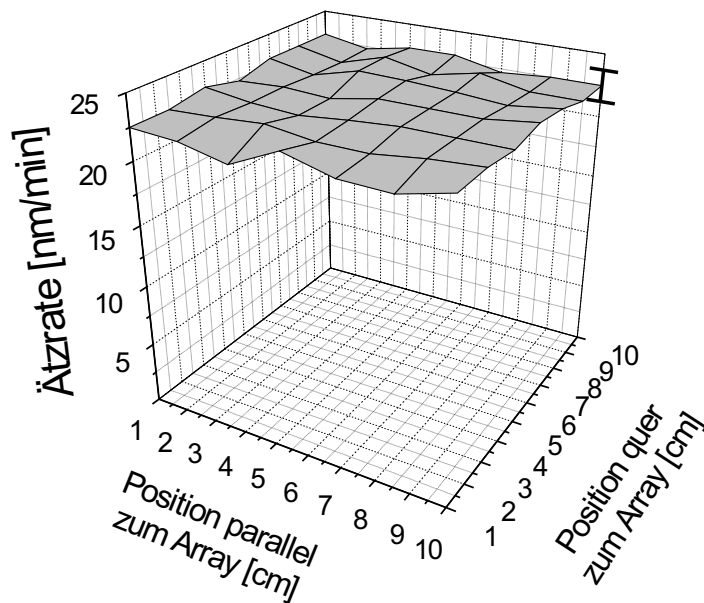


Abbildung 2.9: Flächig homogene Sauerstoff-Ätzrate vom PMMA mit dem Plasmaarray des Plasmoduls.

Spiegelt sich die homogene Elektronendichte in der Verteilung der aktiven Plasmateilchen, wie Ionen und Radikale, wider, so ermöglicht dies auch eine homogene Behandlung eines Substrates.

In Abb. 2.9 ist die Verteilung der Sauerstoffplasma-Ätzrate eines PMMA-Materials (Polymethylmethacrylat, Acrylglas) auf einer Fläche von $10 \times 10 cm^2$ dargestellt. Eine PMMA-Kunststoffplatte wurde unter dem 4fach-Array aus Duo-Plasmalines angeordnet, die ein Sauerstoffplasma bei 20Pa mit $2 \times 150W$ Mikrowellenleistung erzeugten. Die Ätzrate wurde, wie in Kap. 3.2 beschrieben, auf der gesamten Fläche zu $(22,7 \pm 0,25) \frac{nm}{min}$ bestimmt. Durch die gleichmäßige Gasphase, die sich um

das Plasmaarray befindet, werden entsprechend der Elektronendichteverteilung auch gleichmäßig reaktive Teilchen, hier: Sauerstoffatome, erzeugt. Dadurch ergibt sich eine homogene Ätzrate über große Flächen. Die homogene Verteilung der Plasmawirkung läßt sich einfach am geänderten Benetzungsverhalten mit einer Flüssigkeit nach der Behandlung ermitteln. In Abb. 2.10 ist die homogen strukturierte Ober-

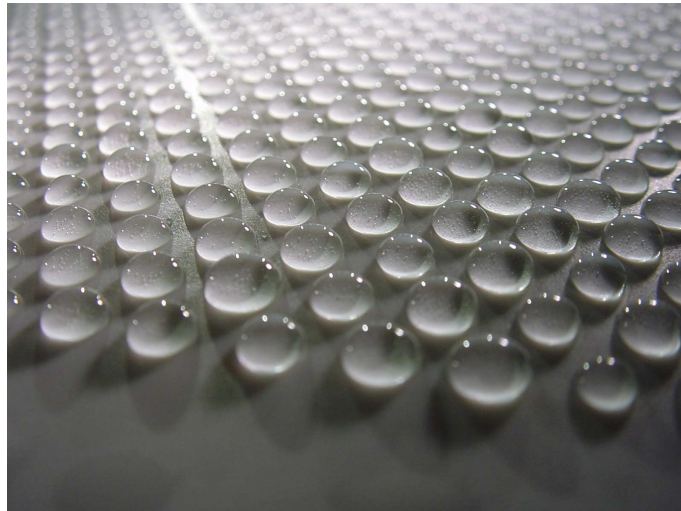


Abbildung 2.10: Strukturierte Aktivierung einer PTFE-Oberfläche.

flächenaktivierung eines PTFE-Materials (Polytetrafluorethylen, Teflon) durch die Benetzung mit Wassertropfen gezeigt. Mit einem Plasma können an einer Kunststoffoberfläche gezielt Gruppierungen entfernt, ausgetauscht oder umgestaltet werden. Für ein PTFE-Material, welches die geringste bekannte Oberflächenenergie besitzt, bedeutet dies, daß die Oberflächenenergie drastisch erhöht werden kann. Dadurch erhöht sich z.B. die Benetz- und Verklebbarkeit [39]. Die Aktivierung wurde mit einer Metallmaske strukturiert durchgeführt. Die hexagonal angeordneten Lücken der Maske ließen nur dort einen Kontakt der Plasmaphase mit der Oberfläche zu. An diesen Punkten kann eine polare Flüssigkeit die Oberfläche benetzen, während die Zwischenräume frei bleiben. Die Größenverteilung der Wassertropfen zeigt die Homogenität der Behandlung von großen Flächen.

2.3.1 Entwicklung einer effektiven Gaszuführung

Beim Einsatz eines Gasgemisches, welches durch ein Plasma zur Abscheidung einer Schicht führt, zeigen sich unter Umständen drastische Inhomogenitäten in der Schichtrate. Die Strahlungsemission eines beschichtenden Plasmas erscheint dabei

ebenso homogen, wie es in Abb. 2.4 dargestellt ist. Die tatsächliche Wirkung kann dagegen sehr inhomogen sein. In Abb. 2.11 sind die Profile der Abscheideraten für

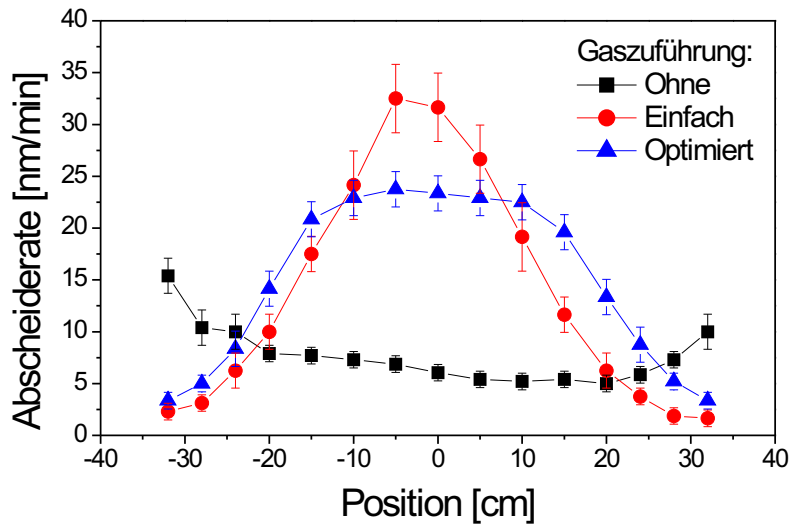


Abbildung 2.11: Abscheideraten für verschiedene Gaszuführungskonzepte.

eine Breite von 64cm von verschiedenen Gaszuführungen dargestellt. Wenn die Gaszuführung nur an die Vakuumapparatur angeflanscht ist, verteilt sich die komplette Gasphase durch Strömung und Diffusion im gesamten Volumen. Die Abb. 2.11 zeigt das Abscheideprofil, wie es ohne Vorrichtung für eine Gaszuführung entsteht. Die Abscheiderate liegt im Zentrum unter $10 \frac{nm}{min}$ und nimmt zum Rand hin zu. Sie zeigt das inverse zum eigentlich gewünschten Abscheideprofil. Durch eine gezielte Gaszuführung an das Plasma kann die Abscheiderate im Zentrum auf über $30 \frac{nm}{min}$ erhöht werden. Die Abb. 2.11 zeigt ebenfalls das Ergebnis einer einfachen Gaszuführung. Sie bestand aus einem dünnen Rohr, das parallel zur Plasmaquelle angeordnet war. In äquidistanten Abständen von 4cm waren gleich große Löcher von 2mm Durchmesser angebracht, aus denen das Gas in das Plasma strömen konnte. Die Zuführung des Gasgemisches in das Gaszuführungsrohr wurde in der Mitte angebracht. Das Abscheideprofil zeigt, daß von dem Gasgemisch gleich nach Zuführung in das Rohr ein großer Teil durch die nächstgelegenen Ausströmungsöffnungen verläßt. Aus den weiter entfernten Öffnungen strömt dagegen nur noch wenig in das Plasma, wodurch ein sehr inhomogenes Abscheideprofil entsteht. Werden die Durchmesser der Ausströmungsöffnungen in einer optimierten Gaszuführung im Zentrum sehr klein

gewählt und nach außen hin vergrößert, so zeigt sich ein breites Abscheideprofil mit einem sehr homogenen Bereich von etwa 20cm Breite, wie es die Kurve für eine optimierte Gaszuführung wiedergibt. Dabei ist die maximale Rate nur wenig gegenüber dem Maximum der einfachen Zuführung abgesenkt. Es zeigte sich aber, daß bei Änderungen der Abscheidebedingungen, wie Druck, Leistung, Gasfluß und Gaszusammensetzung, die Gaszuführung auf die neuen Verhältnisse angepaßt werden mußte. Durch Beschichtung der Gaszuführung selbst veränderte sich die Konfiguration im Laufe der Zeit, was eine Verschlechterung der Homogenität zur Folge hat. Um die Ratenverteilung unabhängig von den Prozeßbedingungen gestalten zu können, mußte sichergestellt werden, daß aus jedem Auslaß der Gaszuführung die gleiche Menge an Gas strömt. Bei der Aufteilung eines Gasstromes I_{Gas} in zwei Teilströme $I_{Gas\ 1+2}$ muß darauf geachtet werden, daß die Strömungswiderstände von der Aufteilung bis zum Auslaß exakt gleich sind. In Abb. 2.12 ist die symmetrische Aufspaltung eines

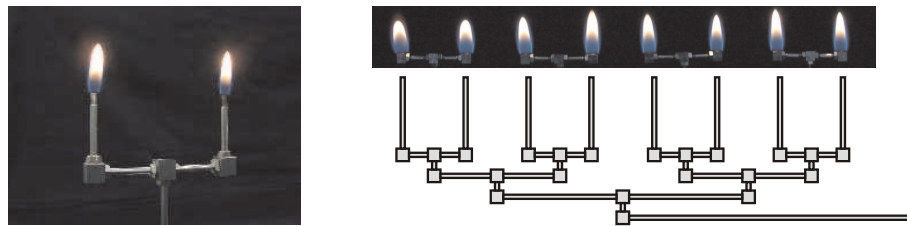


Abbildung 2.12: Lineare Gaszuführung aus symmetrisch verzweigten Zuleitungen.

Gasstromes gezeigt. In der linken Bildhälfte ist das Grundelement, eine einfache Gabelung aus dünnen Edelstahlröhrchen, gezeigt. Die Aufteilung in die beiden Teilströme und die rechtwinklige Umleitung wurden durch spezielle Verbindungsstücke gestaltet, die immer einen gleichen Strömungswiderstand gewährleisten. Mit Butan- gasflammen an den Auslässen können die Strömungswiderstände getestet werden. Die Empfindlichkeit des Tests zeigt eine leichte Verkipfung der Anordnung aus der Horizontalen. Dies erzeugt eine winzige Differenz im barometrischen Luftdruck und ändert die Verteilung der Gasmengen, die sich sofort in unterschiedlichen Flammenhöhen bemerkbar macht. In der rechten Bildhälfte von Abb. 2.12 ist schematisch der Aufbau einer linearen Anordnung von acht Auslässen mit den zugehörigen Flammenhöhen gezeigt. Der eingespeiste Gasstrom wird zuerst in zwei Teilströme aufgeteilt. Diese werden nochmals geteilt, so daß vier Teilströme entstehen. Eine letzte Teilung

ergibt dann acht gleiche Gasströme. Es gilt:

$$I_{Gas} = \sum_{i=1}^8 I_{Gas\ i} = 8 \cdot I_{Gas\ i}$$

In Abb. 2.13 ist die Verteilung der Abscheiderate der linearen Gaszuführung darge-

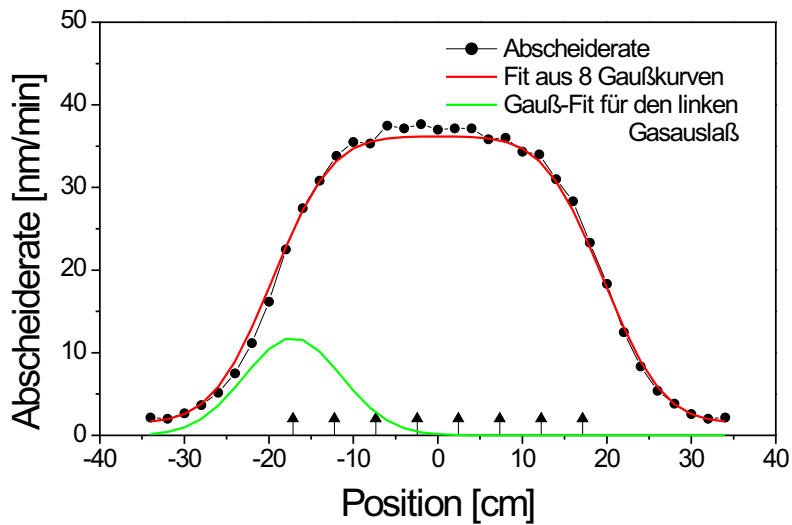


Abbildung 2.13: Effektive und homogene Abscheiderate.

stellt. Die Positionen der Gasauslässe sind auf der Positionssache als Pfeile symbolisch eingezeichnet. Das einzelne Abscheideprofil eines Gasauslasses kann mit einem Gaußprofil angegeben werden. Als Beispiel ist das Profil des linken Auslasses in grün eingezeichnet. Die Summe über alle acht Gaußprofile der Einzelraten zeigt die rote Kurve, die den tatsächlichen Ratenverlauf sehr gut wiedergibt. Die beiden äußersten Gasauslässe liegen direkt in der Flanke des Ratenprofils. Sie sind nötig, um im inneren Bereich eine homogene Abscheidung von etwa 25cm Breite zu erzielen. Die Position des letzten Gasauslasses sollte mindestens eine halbe Halbwertsbreite des Einzelprofils außerhalb des homogenen Bereichs liegen. Im Vergleich zur optimierten Rate in Abb. 2.11 ist die Gesamtrate deutlich erhöht. Es zeigte sich, daß ohne eine Gaszuführung eine geringe Rate zu erwarten ist, die aber zum Rand hin zunimmt. Durch die erhöhte Temperatur und durch die Erzeugung von Bruchstücken in der Plasmaphase entsteht eine Druckerhöhung, die durch eine Strömung aus dem Plasma nach außen ausgeglichen wird. Dadurch ist es für Gasteilchen schwer, in das

heiße und reaktive Plasma zu gelangen. Durch direktes Einführen des Gases mit der Gaszuführung in das Plasma wird die Reaktion unterstützt und führt zu einer effektiven Umsetzung der Ausgangsstoffe. Dies spiegelt sich in einer hohen Abscheiderate wider. Für die Anwendung einer Gaszuführung bei einem Plasmaarray kann die symmetrische Teilung des Gasstromes auch in der Fläche realisiert werden. In

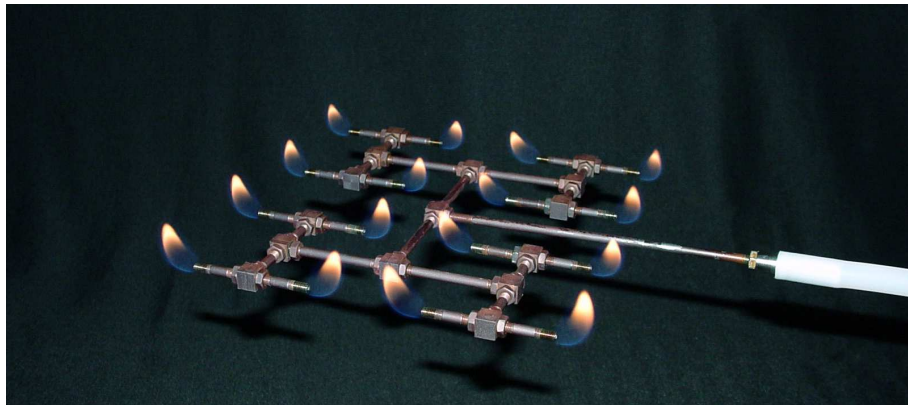


Abbildung 2.14: Flächige Gaszuführung für ein Plasmaarray.

Abb. 2.14 ist die Gaszuführung für eine 4fache Anordnung von Duo-Plasmalines mit 16 Gasauslässen dargestellt. Die Butanflammen zeigen die homogene Verteilung des Gasstromes auf die Fläche.

Neben der symmetrischen Aufspaltung in zwei Teilströme ist dies auch für drei oder vier gleiche Einzelströme möglich. Diese müssen allerdings sehr aufwendig gefertigt werden und sind nur in dreidimensionalem Design möglich, um eine gleichwertige Aufspaltung in die Teilströme sicher zu stellen.

Ein weiterer Aspekt, der erst bei sehr großen zu beschichtenden Flächen oder in räumlich stark begrenzten Vakuumanlagen auftritt, ist die geeignete Abführung der Gasphase vom Substrat. Nach dem homogenen Einleiten der Arbeitsgase muß die verbrauchte Restgaskomponente ohne Stau- und Wirbelbildung dem Pumpsystem zugeführt werden, womit man eine Verdünnung oder Verdrängung der schichtbildenden Zwischenprodukte der Gasphase vermeiden kann. In den verwendeten Anlagenkonzepten wurde durch eine zentral gewählte Pumpstelle das gewünschte Strömungsprofil erreicht. Bei größeren Anlagen kann man durch eine inverse Gaszuführung, also eine Verteilung der Absaugung nach obigem Prinzip, eine effektive Abführung erzielen.

2.4 Verwendete Plasmaanlagenkonzepte

Für die plasmatechnologische Herstellung der Barrierschichten wurden zwei Anlagenkonzepte verwendet, die auf dem Duo-Plasmaline-Verfahren basieren. Um große Flächen effektiv beschichten zu können, wurden Mehrfachanordnungen der Duo-Plasmaline-Verfahren verwendet, für die jeweils entsprechende Gaszuführungen entwickelt wurden.

2.4.1 Plasmodul - Ein flexibles Anlagenkonzept

Für die Abscheidung verschiedener Schichtarten und Schichtkombinationen unter Einsatz vielfältiger Diagnostiken wurde das Plasmodul entwickelt. In Abb. 2.15 sind die Komponenten schematisch dargestellt. Der wichtigste Bestandteil des Plasmoduls ist das Quellenmodul (**c**), welches aus einem Array aus vier Duo-Plasmalines besteht. Um das Quellenmodul werden die anderen Module angeordnet, die so gestaltet sind, daß jede Aufgabe und Diagnostik in ein eigenes Modul implementiert ist. Für die Gaszuführung wurden Gaseinlaßmodule geplant, die in einer einfachen Ausführung mit vier Auslässen (**b**) oder in einer aufwendigeren mit 16 Auslässen (**d**) für eine homogene Dosierung zur Verfügung standen. Zur Halterung der Substrate wurde ein Substratmodul (**e**) konstruiert, welches mit einer Schublade versehen wurde. Über die Schublade kann schnell und bequem ein Substrat in den Vakuumbereich eingebracht werden. Die Schublade ist so gefertigt, daß Zuführungen für Substratheizung oder -Kühlung angebracht werden können. Diagnostiken, die an der Schublade angebracht sind, können in offenem Zustand einjustiert und dann in den Vakuumbereich eingeschoben werden. Für sonstige Zuführungen und vor allem für den Anschluß des Vakuumsystems wurde ein Diagnostikmodul (**f**) entworfen, welches mit vielen Flanschen versehen ist. Der Pumpanschluß wird durch einen Flansch des Diagnostikmoduls zentral in das Plasmodul eingeführt und zeigt durch einen 90°-Winkel in Richtung Achse nach oben, wodurch eine symmetrische Abpumpung erreicht wird. Den Abschluß des Vakuumgefäßes bilden Deckel (**a**) und Boden (**g**). Für weiterführende Diagnostiken wurden weitere Module konfiguriert.

Die Untersuchung eines Plasmasystems auf seine Plasmaparameter und die chemischen Abläufe bei der Umsetzung der Ausgangsstoffe benötigt speziell gestaltete Zugänge zur Plasmaphase. Für den spektroskopischen Zugang wurden Deckel und Boden mit Tuben versehen (**h**)+(k), die durch den großen Abstand eine Beschichtung der Spektroskopiefenster an den Enden verhindern. Um an der Plasmaquelle

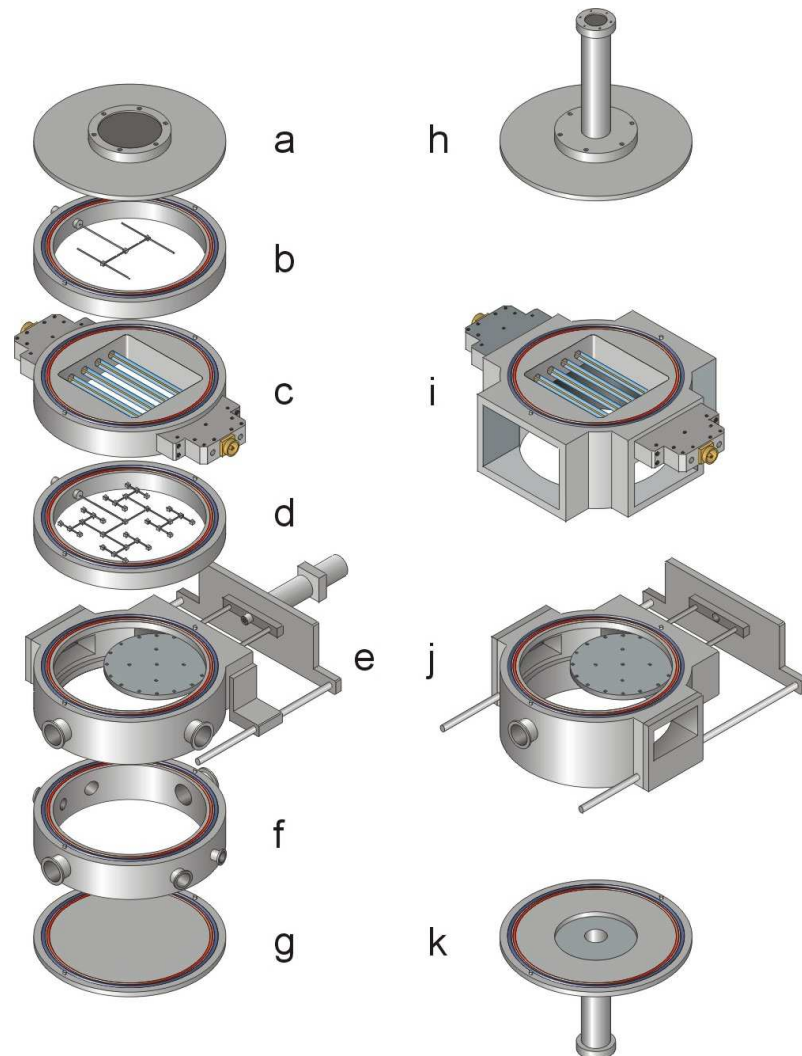


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Module des Plasmoduls. **(a)** Deckel mit Fenster, **(b)** Gaszuführung mit vier Auslässen, **(c)** Quellenmodul, **(d)** Gaszuführung mit 16 Auslässen, **(e)** Substrathalter in Schubladenausführung mit frontseitigem Zugang, **(f)** Diagnostikmodul, **(g)** Boden, **(h)** Deckel mit Spektroskopietubus, **(i)** Spektroskopiequellenmodul, **(j)** Substrathalter mit Ports für Diagnostik oder Schleusentechnik, **(k)** Boden mit Spektroskopietubus.

vor allem orts aufgelöste Spektroskopie betreiben zu können, wurde ein Quellenmodul (i) entworfen, welches einen optimalen Zugang zur Quelle durch großflächige Spektroskopiefenster freigibt. Durch die großzügig gestaltete Geometrie läßt sich dasselbe Modul an verschiedene Anwendungen anpassen. Zur Überwachung der Abläufe auf dem Substrat ist für viele Anwendungen ein freier Zugang zum Substrat notwendig. Das Substrathaltermodul (j) ermöglicht die Adaption von in situ Schichtdiagnostiken. Ebenfalls können zur kontinuierlichen Substratzuführung Schleusen an das Substrathaltermodul angebracht werden.

Zur Variation der Abstände der Module können Distanzringe verschiedener Stärken eingesetzt werden. Jedes Modulteil besitzt eine Dichtfläche zum unteren Modul und eine O-Ring-Dichtung, die eine vakuumdichte Verbindung unter den Modulen bereitstellt. Außerhalb des O-Rings läuft zusätzlich eine Mikrowellendichtung, die aus einem elastischen Metalldrahtgeflecht besteht und eine Abschirmung für elektromagnetische Strahlung darstellt. An den Fenstern wird die Mikrowelle durch Metallnetze am Ausdringen gehindert.

Durch das modulare Konzept kann die Anlage nach den aktuellen Bedürfnissen gestaltet werden:

- Für ein nicht beschichtendes Plasma, wie z.B. für das Ätzen oder Aktivieren, kann eine sogenannte Down-stream Konfiguration (engl. Abwärtsströmung) gewählt werden, um das Substrat auf dem Substrathalter ohne aufwendige Befestigung ablegen zu können. Die Plasmaquelle wird von oben mit dem Gas durchströmt und bewirkt eine Behandlung des Substrats von oben. Am Boden wird das Restgas vom Vakuumsystem abgeführt.
- Bei der Abscheidung von Schichten wird unvermeidbar auch die gesamte Anlage beschichtet. Im Laufe der Zeit ist ebenfalls die Bildung von Partikeln unvermeidbar. Um eine Kontamination des Substrates zu verhindern, wurde zur „Überkopfbeschichtung“ übergewechselt, also zu einem Up-stream-Plasma. Das Gas strömt von einer Gaszuführung am Boden in das Plasma darüber. Die Strömung führt durch das Quellenmodul nach oben hin zum Substrat, welches mit der zu beschichtenden Seite nach unten an einem Substrathalter befestigt ist. Die Pumpe ist oberhalb des Substrathalters angeschlossen. Auf diese Weise können Schichtfehler vermieden werden, da alle Partikel vom Substrat wegstreben.



Abbildung 2.16: Standardkonfiguration des Plasmoduls.

In Abb. 2.16 ist die Standardkonfiguration des Plasmoduls dargestellt. Sie besteht aus den Komponenten (a) bis (g), die in Abb. 2.15 schematisch dargestellt sind. Die einzelnen Module werden durch die Druckdifferenz zwischen Normaldruck außerhalb und Niederdruck im Innern des Plasmoduls zusammengehalten. Um aber beim Belüften eine Einschleppung von Partikeln oder Stäuben auf die Dichtflächen zu vermeiden, werden die Modulringe durch eine Spannvorrichtung miteinander verbunden. In Abb. 2.17 ist das Quellenmodul bestehend aus vier Duo-Plasmalines

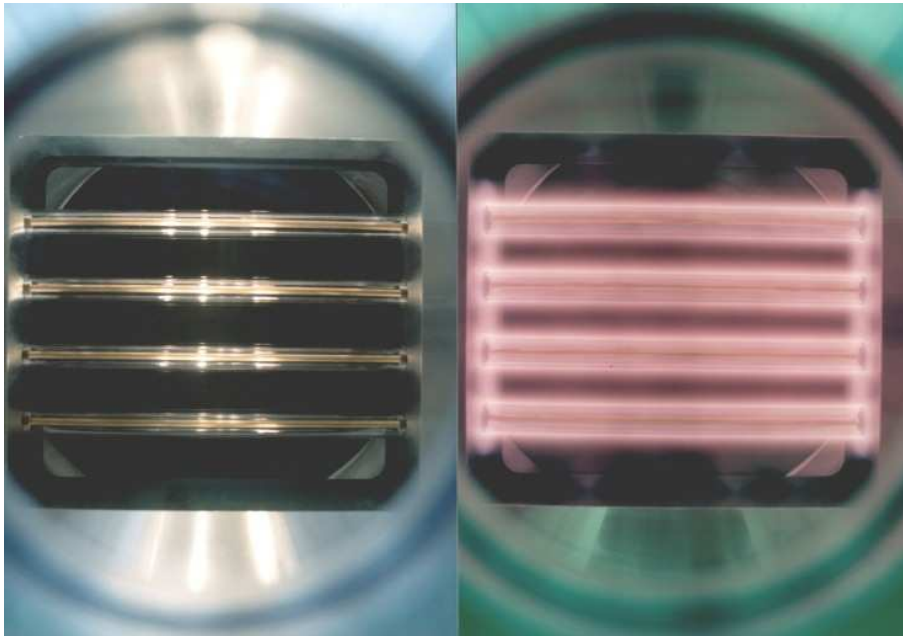


Abbildung 2.17: Bild der Plasmaquelle des Plasmoduls. Links: Die vier Duo-Plasmalines des Arrays ohne Plasma. Rechts: Luftplasma bei 100Pa Druck.

dargestellt. Das linke Bild zeigt die vier Duo-Plasmalines ohne Plasma. Die Glasröhren mit einem Durchmesser von 15mm führen parallel durch den Modulblock, der gleichzeitig den äußeren Koaxialleiter darstellt. Der Innenleiter führt im Zentrum der Glasröhren die Mikrowellen, die symmetrisch von beiden Seiten in die Glasrohre eingespeist werden. Das rechte Bild der Abb. 2.17 zeigt ein Luftplasma bei 100Pa um die Glasrohre. Bei diesem Druck ist das Plasma hauptsächlich um die Röhren begrenzt. An den Einkoppelstellen können die Felderhöhungen durch den endenden Außenleiter andeutungsweise beobachtet werden. Entlang der Einzelquellen zeigt sich ein sehr homogenes Plasma. Bei dem niedrigeren Druck von 20Pa ist das gesamte Quellenmodul mit einem homogenen Plasma von $20 \times 20\text{cm}^2$ erfüllt,

so daß die Einzelquellen bezüglich der Elektronendichte nicht mehr nachgewiesen werden können (siehe Abb. 2.8).

2.4.2 Duo-Plasmaline in doppelter Anordnung

Für die Fertigung großflächiger Beschichtungen wurde eine Anlage entwickelt, die eine doppelte Anordnung von Duo-Plasmalines mit einer Länge von 80cm besitzt.

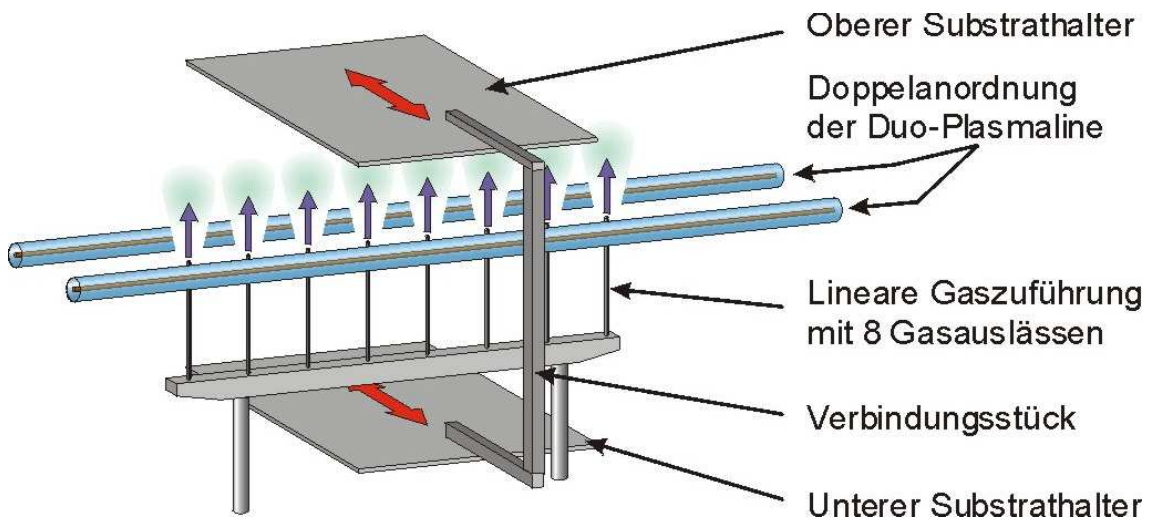


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der Doppelline-Anordnung. Unterhalb der doppelten Plasmaquelle befindet sich der bewegbare Substrathalter für die Down-stream Anordnung. Für die Up-Stream-Konfiguration ist oberhalb der Plasmaquelle ein zweiter Substrathalter über ein Verbindungsstück angebracht. Die acht Gasauslässe der linearen Gaszuführung sind zwischen die beiden Einzelquellen platziert und führen das Gas von unten in das Plasma ein.

Die Abb. 2.18 zeigt die schematische Darstellung der Doppelanordnung der Duo-Plasmaline. Um die großen Flächen homogen beschichten zu können, ist in der Anlage ein Verschiebemechanismus implementiert, der den unteren Substrathalter quer zur Doppelquelle bewegt. Hier werden Substrate für die Down-stream Behandlung platziert. Für die Überkopfbehandlung ist ein zusätzlicher Substrathalter durch ein Verbindungsstück oberhalb der Quellen angebracht. Das Substrat wird an der Unterseite hängend am Halter befestigt, so daß die zu beschichtende Seite dem Plasma zugewendet ist. Es stellte sich heraus, daß sowohl die Gaszuführung als auch die

Restgasabführung in dieser Quellenkonfiguration einfacher gestaltet werden konnte als bei einem Array mit mehreren Quellen. Die Gaszuführung besteht aus einer 8fachen Gasverteilung in linearer Anordnung, die das Gas zwischen die Quellen direkt in das Plasma von unten einführen. Die Strömungsrichtung ist auf das am oberen Halter befestigte Substrat gerichtet, was zu einer hohen Abscheiderate führt, wie sie in Abb. 2.13 gezeigt ist.

Die Vakuumanlage besteht aus einem stehenden Aluminiumzylinder mit 80cm Innendurchmesser und 80cm Höhe. Die Quellen sind in mittlerer Höhe angebracht, was genügend Raum läßt, um ober- und unterhalb der Quellen für Up- und Downstream Behandlung die Substrate zu plazieren. Die Abb. 2.19 zeigt ein homogenes



Abbildung 2.19: Doppelte Anordnung der Duo-Plasmaline mit einem Sauerstoffplasma bei 100Pa.

Sauerstoffplasma bei 100Pa, welches eng an den beiden Einzelquellen der Doppelanordnung anliegt. Für die Aufnahme wurde die Gaszuführung entfernt, die normalerweise von unten zwischen die beiden Quellen hineingeführt wird.

Kapitel 3

Schichtdiagnostik

Die Herausforderung bei der Abscheidung der plasmatechnologischen Barrierschichten bestand in der absoluten Fehlerfreiheit der Isolationsbarriere auf den großflächigen Substraten, die als handelsübliche dünne und flexible Metallfolien Verunreinigungen und nicht ideale Oberflächen aufweisen. Um die Ursachen für mangelhafte Haftung, Ribbildung und Schichtfehler aufzudecken, wurden zahlreiche Diagnoseverfahren angewendet. Die spektroskopischen und bildgebenden Verfahren konnten als gängige Untersuchungsmethoden zum Einsatz gebracht werden. Andere, wie das Elektrolyseverfahren, wurden erst als Diagnostik entdeckt und auf die Erfordernisse angepaßt. Ebenso konnten Diagnose- und Analytikmethoden von Partnerinstitutionen eingesetzt werden.

3.1 Fouriertransform Infrarot- Spektroskopie (FTIR)

Der Zugang zur Schichtzusammensetzung, also aus welchen Elementen sie besteht und wie diese in das Netzwerk des Festkörpers eingebaut sind, läßt sich mit der Infrarotspektroskopie bewerkstelligen. Durch das Wechselfeld der elektromagnetischen Strahlung des infraroten Frequenzbereichs lassen sich die Schwingungsbewegungen der Molekülgruppen mit Dipolmoment anregen [40]. Dabei absorbieren die Gruppen Lichtenergie und wandeln sie in Schwingungsenergie um, die der Wärmebewegung des Gitters zugeführt wird. Die Anregung der Schwingung der Molekülgruppierung resultiert dabei nur aus dem entsprechenden resonanten Wechselfeld und ist somit ein charakteristisches Merkmal der Molekülgruppe. Durchstrahlt man einen Festkörper mit einem kontinuierlichen infraroten Spektrum, z.B. Licht aus einer Wärmequelle,

so werden nur die gruppenspezifischen Frequenzen absorbiert. Die am häufigsten verwendete Infrarotlichtquelle ist der Nernststift, der aus einem elektrisch geheizten Zirconiumoxidstäbchen besteht [41]. Analysiert man das Licht, das den Festkörper durchstrahlt hat, und vergleicht man es mit dem eingestrahlenen, sind die für den Festkörper charakteristischen Frequenzbereiche abgeschwächt oder fehlen sogar ganz. Der Zusammenhang der Kenngrößen des Lichts und der Molekülschwingung seien hier kurz aufgezeigt [40, 42].

Die Schwingungsfrequenz ν ist die kennzeichnende Größe für eine elektromagnetische Strahlung. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit wird mit c angegeben und beträgt im Vakuum $c_0 = 2.99793 \cdot 10^8 \frac{m}{s} \approx 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$. Das Verhältnis von Vakuumlichtgeschwindigkeit zu Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium ist:

$$\frac{c_0}{c_n} = n. \quad (3.1)$$

n wird die Brechzahl oder der Brechungsindex des Mediums genannt. Für die Beziehung zwischen Ausbreitungsgeschwindigkeit und Frequenz gilt:

$$\frac{c}{\nu} = \lambda. \quad (3.2)$$

Hierbei sind λ die Wellenlänge und ν die Frequenz des Lichtes. Das elektromagnetische Spektrum mit dem grau unterlegten infraroten Wellenlängenbereich ist in Abb. 3.1 dargestellt. Der typische Wellenlängenbereich um $10\mu m$, der für die Diagnostik verwendet wird, ist in einem dunkleren Grau hervorgehoben. Es ist zusätzlich die Größe Wellenzahl $\bar{\nu}$ mit der Einheit $[cm^{-1}]$ in die Darstellung eingezeichnet. Diese hat sich speziell in der Infrarotspektroskopie durchgesetzt und steht zu den anderen Größen in folgender Beziehung:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.3)$$

Für die Intensität der Strahlung, die den Festkörper verläßt, gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\mu d}, \quad (3.4)$$

wobei I die Intensität hinter der absorbierenden Schicht und I_0 die ursprünglich in die Schicht eingekoppelte Intensität sind. μ ist der Absorptionskoeffizient, und d ist die Schichtdicke.

Die Aufnahmen der Absorptionsspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer „Vector 22“ der Fa. Bruker GmbH durchgeführt. Bei dem hier verwendeten Fourier-Transform-Verfahren wird kein dispersives Element, wie z.B. ein Prisma oder ein Gitter, verwendet. Das heißt, die breitbandige Infrarotstrahlung wird nicht in seine spektralen Bestandteile zerlegt, sondern in einem Strahl in ein Michelson-Interferometer

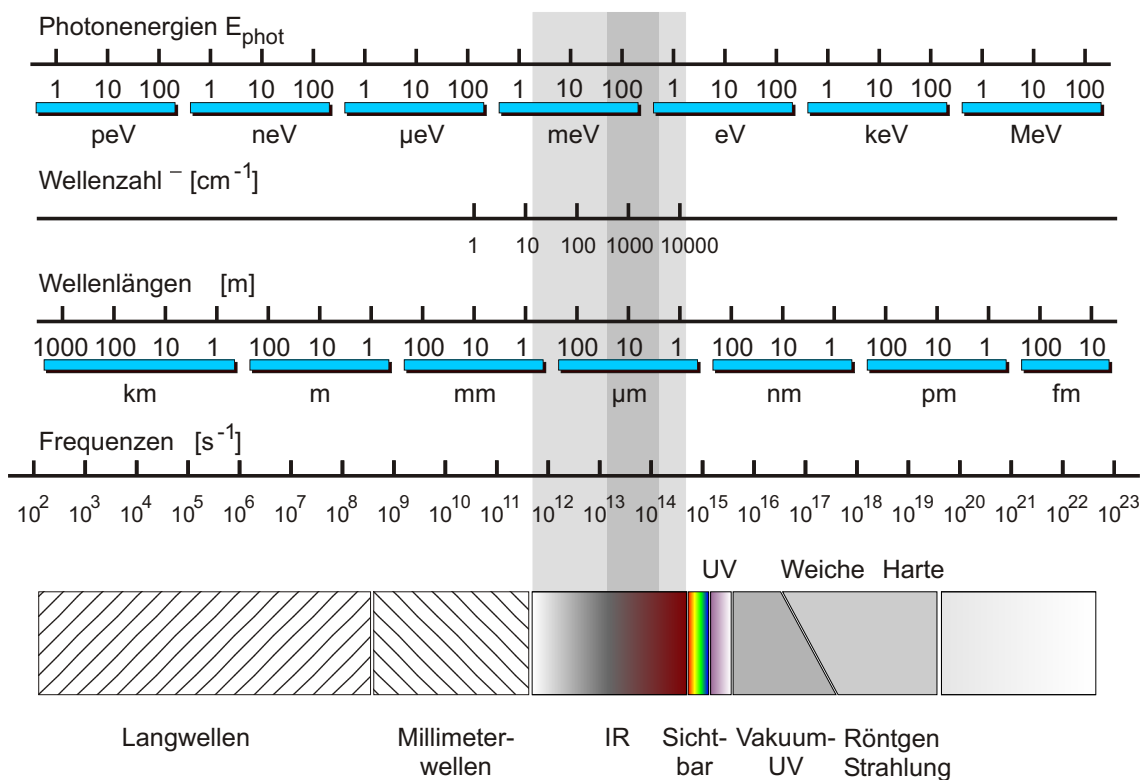


Abbildung 3.1: Das elektromagnetische Spektrum

eingekoppelt. Dadurch vergrößert sich die Signalstärke um ein Vielfaches. Der durch die Spiegelbewegung modulierte Strahl erzeugt ein Interferogramm, welches von einem Detektor aufgezeichnet wird. Dieses Interferogramm wird mit Hilfe einer Computereinheit, die eine Fourier-Transformation durchführt, zu einem Spektrum umgewandelt [43, 44]. Das so erhaltene Spektrum wird anschließend weiterverarbeitet, z.B. mit Hilfe eines Spektrums ohne Probe, zu einer Absorptions-Spektrumsdarstellung.

Es wurden zwei Meßmethoden für die Probenauswertung benutzt, die einfache Reflektionsmessung an einem mit der Barriere beschichteten Molybdänspiegel und die Attenuated Total Reflectance (ATR) an einer beschichteten Aluminiumfolie. Bei der ATR-Methode wird das Infrarotlicht in einen trapezförmigen Kristall mit hoher Brechzahl n (Bsp.: KRS5 mit $n=2,37$ bei 100cm^{-1}) eingekoppelt. In Abb. 3.2 ist die ATR-Probenpräparation mit dem Strahlengang des IR-Strahls schematisch skizziert. Zur Vereinfachung ist hier nur eine 9fache Totalreflexion eingezeichnet. In dem verwendeten Kristall führt der IR-Strahl eine 25fache-Totalreflexion durch und verläßt ihn wieder auf der anderen Seite. Belegt man die seitlichen Flächen, wo die Totalreflexionen stattfinden, mit dem Barrierenmaterial kleiner Brechzahl (be-

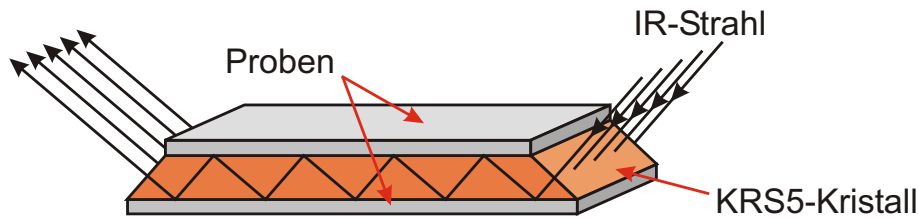


Abbildung 3.2: Schematische Skizze der Probenpräparation bei der ATR-Technik. Der ATR-Kristall ist oben und unten mit der Probe belegt. Der IR-Strahl reflektiert im Kristall zwischen den Proben in Totalreflexion hin und her.

schichtete Alufolien), so können sich die Wellen mit einer kleinen Eindringtiefe in der Schicht ausbreiten. Durch die 25fache Reflexion wird die Absorption entsprechend vervielfacht [41].

Vorteile der einfachen Reflexion sind die einfache Handhabung und die Eigenschaft, daß der gesamte Wellenzahlbereich die gleiche Empfindlichkeit besitzt. Hingegen ist die ATR-Präparation aufwendig, aber dafür besitzt sie im Bereich kleinerer Wellenzahlen eine hervorragende Empfindlichkeit.

Die relevanten Barrierschichten SiN_x und SiO_x (siehe Kap. 4.3) unterscheiden sich in ihren chemischen und strukturellen Zusammensetzungen und besitzen deshalb charakteristische IR-Absorptionsspektren. Die Banden für die chemischen Gruppen im Absorptionsspektrum können identifiziert werden und aus ihnen kann auf die Zusammensetzung geschlossen werden. In der Tab. 4.3 sind die auftretenden Absorptionsbanden systematisch zusammengestellt. Die Schwingungsmoden und -formen, insbesondere die bildliche Darstellung der Bewegung der Atome zueinander, sowie die Anordnung der Molekülgruppierungen, sind in [41] dargestellt.

3.2 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicke konnte durch die geschickte Nutzung eines Oberflächenrauigkeitsmeßgeräts Perthometer C5D von der Fa. Perthen GmbH direkt gemessen werden [45]. Vor der Beschichtung wurden Testsubstrate, i.A. Glasobjektträger mit einem schmalen Klebestreifen von etwa 1mm Breite beklebt, so daß nach Entfernen des Klebestreifens dieser Bereich ohne Beschichtung war.

Die Abb. 3.3 zeigt eine Profilaufnahme eines Testsubstrates. Die horizontale Tast-

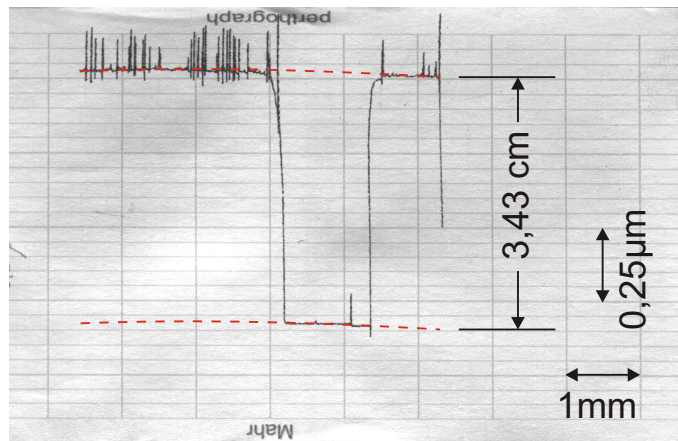


Abbildung 3.3: Graph einer Schichtdickenmessung mit Auswertung. Die x-Achse ist der Tastweg mit einer Auflösung von 1mm/cm. Auf der y-Achse beträgt die Auflösung der Oberflächenstruktur 0,25mm/cm.

wegauflösung entspricht $1 \frac{mm}{cm}$, die vertikale Schichtdickenauflösung $0,25 \frac{\mu m}{cm}$. Die Messung erfolgte über 4 mm hinweg. Sie beginnt auf der Schicht und geht nach ca. 1 mm in den schichtfreien Bereich über, der ebenfalls etwa 1 mm breit ist. Im Anschluß folgt wieder ein beschichteter Bereich von etwa 2 mm Länge. Der Graph wurde dann eingescannt und mit einem Vektorgraphikprogramm die Schichtoberfläche durch eine geschwungene Linie (Bézierkurve) angenähert. Es können so Driften und Rauigkeiten ausgeglichen werden. Im Anschluß wird die Oberflächenkurve parallel auf die nicht beschichtete Stelle, des Substrats, dupliziert. Die Verschiebung kann dann gemessen werden und beträgt $(3,43 \pm 0,05)cm$. Dies entspricht dann einer Schichtdicke von $(857,5 \pm 12,5)nm$.

3.3 Isolationstest

Die einfachste Methode, um die Wirkung der Isolationsbarriere zu testen, ist, den Rückkontakt aufzubringen und den Isolationswiderstand R_{iso} zu messen. Es zeigte sich, daß auf diese Weise nur eine digitale „Ausreichend- oder Ungenügend-Information“ ermittelt werden konnte. Diese ist für die spätere Produktion eine hervorragende Möglichkeit, den Prozeß zu überwachen und zu kontrollieren, für die Entwicklung der Barriere aber nicht geeignet. Damit eine Aussage über die Anzahl, Verteilung und Gewichtung der Fehlerstellen getroffen werden konnte, wurden

deshalb einzelne Metallkontakte aufgedampft. Die Abb. 3.4 zeigt eine einfache Mög-

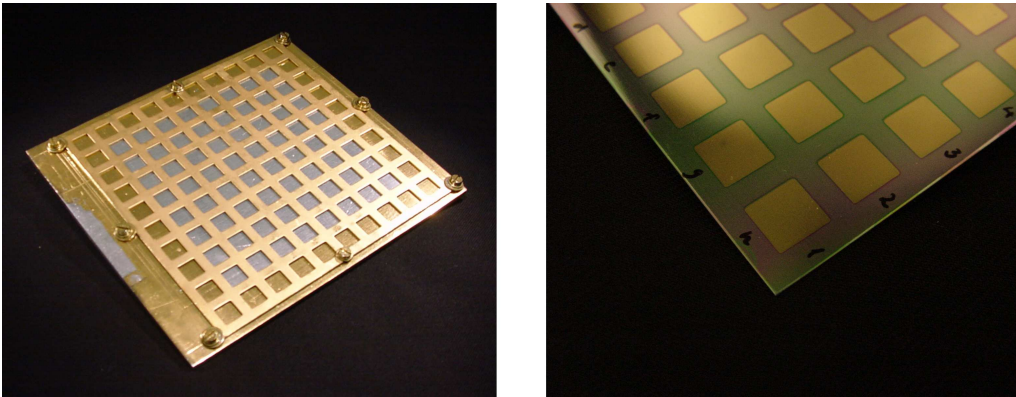


Abbildung 3.4: Links ist die Maske zur Herstellung der Kontakte dargestellt.

Das rechte Bild zeigt die Testkontakte für Isolationstest auf einem beschichteten Metallsubstrat.

lichkeit, um die Testkontakte aufzubringen. Die Goldkontakte werden durch eine Metallblechmaske aufgedampft. Es erwies sich als schwierig, die Goldkontakte, die etwa 200nm dick sind, zuverlässig mit einer Meßapparatur zu verbinden. Da eine beschädigte Kontaktstelle eine perfekte Isolation vortäuscht, wurde eine Testapparatur entwickelt, welche die elektrische Verbindung zum Goldkontakt ebenfalls überprüft.

Die Abb. 3.5 zeigt den schematischen Aufbau des Isolationstests. Zwei gefederte

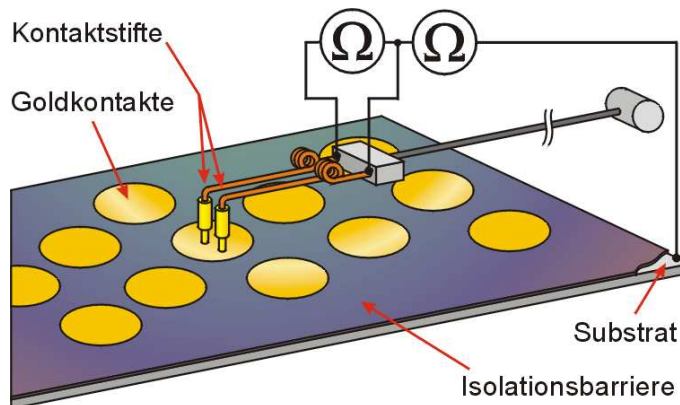


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der Isolationstest-Meßapparatur. Über zwei Kontaktstifte wird der Kontaktwiderstand und der Isolationswiderstand der Schicht bestimmt.

Kontaktstifte aus Gold liegen mit je 400mN Auflagekraft auf dem Goldkontakt auf.

Sie werden mit einer Senkmechanik senkrecht auf die Kontaktstelle herabgelassen. Über ein Ohmmeter wird die Reihenschaltung der beiden Kontaktwiderstände gemessen und somit eine ausreichende elektrische Kontaktierung sichergestellt. Über ein weiteres Widerstandsmeßgerät wird dann der Isolationswiderstand der Beschichtung zum Substrat gemessen. Ist unter dem Goldkontakt eine schadhafte Stelle, die eine Berührung zwischen Kontakt und Metallsubstrat aufweist, kann durch den Test die Auswirkung auf einen realen Rückkontakt einer Solarzelle ermittelt werden. Es kann neben dem Widerstandswert der Fehlerstelle auch die ungefähre Position auf dem Substrat ermittelt werden. Dabei ist die Auflösung durch das Rastermaß der Bedampfungsmaske beschränkt. Aufgrund der abgedeckten Bereiche, die die Maske hinterläßt, kann für das gesamte Substrat nur eine statistische Aussage über die Isolationseffektivität der Barriere getroffen werden. Es ist ebenfalls nur unter großem Aufwand möglich, den Goldkontakt über einer fehlerhaften Barriere wieder zu entfernen, um mit einer weiteren Diagnostik die Fehlerstelle zu untersuchen.

3.4 Elektrolyse

Zur Lokalisierung und Identifizierung potentieller Fehlstellen in den Isolationsschichten mußte ein Verfahren entwickelt werden, welches auf Substratgrößen von mindestens $50 \times 50 \text{ mm}^2$ eine örtliche Auflösung im μm -Bereich erlaubte. Das Verfahren sollte ebenfalls eine Markierungsmöglichkeit enthalten, um anschließend mit weiteren Untersuchungsmethoden eine Charakterisierung der Fehlstellen durchführen zu können.

Die Idee war, die isolierende Eigenschaft gegenüber einer Flüssigkeit, also eines Elektrolyten, zu testen; das Metallsubstrat wird als isolierte Elektrode betrachtet. Bei einer angelegten elektrischen Spannung ist dann eine elektrolytische Reaktion nur an solchen Stellen möglich, an denen eine fehlerhafte Stelle in der Isolation vorliegt.

3.4.1 Aufbau des Elektrolysetests

Prinzipiell besteht eine Elektrolyseanordnung aus zwei Elektroden, die durch einen Elektrolyten elektrisch leitend miteinander verbunden sind. Experimentell wurde die Elektrolyse erstmals 1834 durch Michael Faraday untersucht, der auch die Begriffe zur Beschreibung der Elektrolyse prägte. Die Elektroden nannte er Anode (positive Elektrode) und Kathode (negative Elektrode). Die Ladungsträger des Elektrolyten, die Ionen, unterschied er durch die Richtung, in die sie bei angelegtem Potential

wandern. Die negativen Ionen wandern zur positiven Anode und wurden Anionen genannt; positive Ionen dagegen Kationen, da sie sich zur negativen Kathode bewegen. In Tab. 3.1 sind die Konventionen zu den Elektrodenprozessen dargestellt,

| | Kathode | Anode |
|--------------------------------|--------------|---------------|
| Angezogene Ionen | Kation | Anion |
| Richtung des Elektronenflusses | in die Zelle | aus der Zelle |
| Halbreaktion | Reduktion | Oxidation |
| Pole (Def.: Elektrolyse) | - | + |
| Pole (Galvanische Zelle) | + | - |

Tabelle 3.1: Definition der Elektrodenprozesse für die Elektrolyse und die Galvanische Zelle.

die auf die Elektrolyseversuche Faradays zurückgehen. Zum Vergleich ist die Polung einer Galvanischen Zelle angegeben. Da die Definition besagt, daß die geladenen Ionen zu ihren Elektroden wandern, sind die Elektroden bei der Galvanischen Zelle entsprechend anders gepolt. Hier ist die Kathode der Pluspol und die Anode der Minuspol.

Der Aufbau des Elektrolysetests wird durch das Substrat bestimmt, welches die Rolle der einen Elektrode einnimmt. Abb. 3.6 zeigt den schematischen Aufbau der Meßapparatur. Das mit einer Isolationsbarriere beschichtete Substrat wird am Rand mit einer elektrisch nichtleitenden Dichtung verpreßt, so daß auf der Schicht ein flüssiger Elektrolyt aufgebracht werden kann. Die ganze Anordnung wird auf dem Probentisch eines Lichtmikroskops justiert, siehe Kap. 3.5. Die ringförmige Gegenelektrode wird seitlich in die Anordnung eingeführt und ermöglicht die Beobachtung der Elektrolysereaktion mit dem Mikroskop. Die Abb. 3.7 zeigt die Elektrolysereaktion an einem nicht beschichteten Substrat, also an einer Metallblechelektrode. Hier zeigt sich eine ausgeprägte Gasbildung. Aus der gleichmäßigen Verteilung der Gasblasen läßt sich schließen, daß ein Ringdurchmesser von 12mm eine genügend homogene elektrische Feldverteilung im Elektrolyten ermöglicht, um eine ebenfalls homogene Elektrolysereaktion im Innenbereich des Rings zu erzeugen. Die Ringgeometrie kann an die Probenform angepaßt werden. Bei größeren Substraten wird die Ringelektrode jeweils lokal über der Beobachtungsstelle positioniert. So können große Substrate abgerastert werden.

Bei 3-dimensionalen Proben, wie z.B. Kanten, Nuten oder Erhebungen, ist es not-

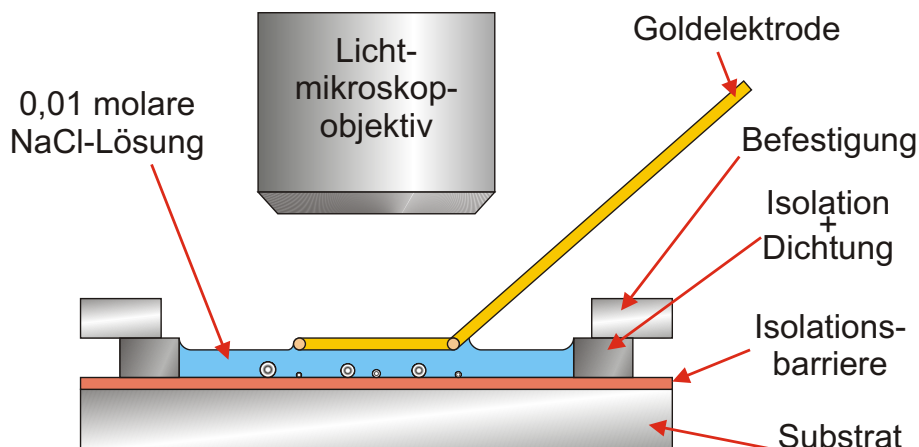


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Elektrolysetests. Auf dem Metallsubstrat mit der Isolationsbarriere befindet sich in einem Dichtungsring der Elektrolyt. Von oben wird mit einem Lichtmikroskop durch die seitlich eingeführte Goldring-Elektrode die Elektrolyse beobachtet.

wendig, daß die Ringelektrode einen genügenden Abstand zur jeweiligen Teststelle hat, um eine ausreichende Feldverteilung auch an komplizierten Geometrien zu gewährleisten. Zur Vermeidung der Ablösung der Gasblasen ist die horizontale Ausrichtung der Teststelle eine weitere Bedingung für nicht ebene Proben.

Bei beschichteten Substraten mit einem Isolationswiderstand von $R_{iso} > 1k\Omega$ ist es ausreichend, wenn die Ringelektrode am Rand der Dichtung geführt wird, um ein homogenes elektrisches Feld zu gewährleisten. Die Abb. 3.8 zeigt den Test einer relevanten Probe. Eine beschichtete Titanfolie zeigt im Bereich des Lichtflecks der Aufsichtbeleuchtung des Mikroskops eine typische Gasblasenbildung, die wesentlich geringer ist als bei einem unbeschichteten Substrat. Die Ringelektrode wird durch die Randbefestigung oberhalb der Dichtung durchkontaktiert und entlang der Dichtung geführt.

3.4.2 Elektrolysereaktion

Die Wahl des Elektrolyten, der durch den elektrischen Strom chemisch umgewandelt werden soll, ist an folgende Bedingungen geknüpft:

- Es soll das Substrat wie auch die Isolationsbarriere nicht beeinflusst werden,
- die Reaktion soll durch die/das Reaktionsprodukt lokal beobachtbar sein und



Abbildung 3.7: Elektrolyse an einem nicht beschichteten Substrat mit einer Ringelektrode.

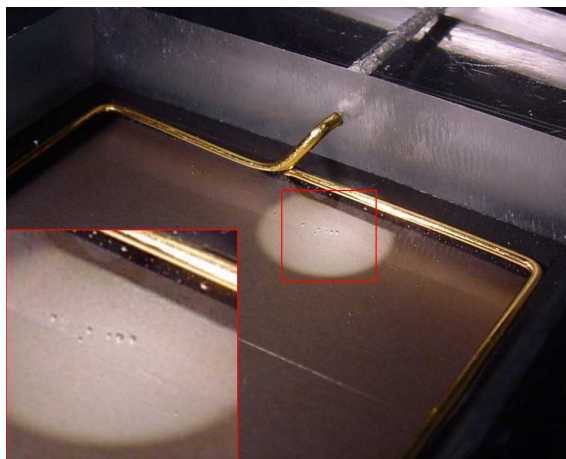


Abbildung 3.8: Elektrolyse an einem beschichteten Substrat mit der Randelektrode. Die Blasenbildung ist in dem Ausschnitt vergrößert dargestellt.

| Halbreaktion | Potential |
|---|-----------|
| $e^- + Na^+ \leftrightarrow Na$ | -2,71V |
| $2e^- + Ti^{2+} \leftrightarrow Ti$ | -1,63V |
| $2e^- + 2H_2O \leftrightarrow H_2^\uparrow + 2OH^-$ | -0,83V |
| $3e^- + Cr^{3+} \leftrightarrow Cr$ | -0,74V |
| $2e^- + Fe^{2+} \leftrightarrow Fe$ | -0,44V |
| $2e^- + Ni^{2+} \leftrightarrow Ni$ | -0,23V |
| $3e^- + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe$ | -0,04V |
| $2e^- + 2H^+ \leftrightarrow H_2$ | 0,000V |
| $4e^- + 4H^+ + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$ | 1,23V |
| $2e^- + Cl_2 \leftrightarrow 2Cl^-$ | 1,36V |
| $3e^- + Au^{3+} \leftrightarrow Au$ | 1,42V |

Tabelle 3.2: Standard-Redoxpotentiale

- das Substrat soll danach einfach zu reinigen sein, um anschließend weitere Diagnostiken durchführen zu können oder um es zur Weiterverarbeitung nutzen zu können.

Als einfachster Elektrolyt erwies sich eine wäßrige Lösung von Kochsalz, also Natriumchlorid ($NaCl$), die obige Eigenschaften erfüllt. Um die Reaktion aufzeigen zu können, muß man die Standard-Redoxpotentiale betrachten, wie sie nachfolgend in Tab. 3.2 für die Halbreaktionen der beteiligten Elektrodenmaterialien und des Elektrolyten aufgelistet sind [46, 47, 48, 49]. Die Angaben der Standard-Redoxpotentiale sind auf das Wasserstoffnormal bezogen, welches per Definition das Potential 0,000V erhält. Das Wasserstoffnormal ist eine mit Wasserstoffgas umspülte Platinelektrode. Relativ zu dieser Wasserstoffreaktion sind die Potentiale für die anderen Halbreaktionen angegeben. Die exakten Redoxpotentiale sind abhängig von der Konzentration. Ebenso können durch Änderung der Konzentrationen in Redoxsystemen des Elektrolyseversuchs die Potentiale im Laufe des Versuchs driften. Die Konzentrationsabhängigkeit beschreibt die Nernstsche Gleichung [47, 50]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}. \quad (3.5)$$

Es ist dabei:

- E = die elektromotorische Kraft (EMK, in V)
 E_0 = das Standard-Redoxpotential (Tab. 3.2)
 R = die Gaskonstante
 T = die absolute Temperatur
 F = die Faradaykonstante
 c = die Konzentrationen
 z = das Ladungsträgeräquivalent.

Für $T = 293K$ ergibt sich dann:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{z} \cdot \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}. \quad (3.6)$$

Für konstant bleibende Konzentrationen, wie z.B. die verschwindend kleinen Konzentrationen von gelöstem Metall an Metallelektroden oder von Gas an einer Gas-elektrode, brauchen übereinkunftsgemäß die Massenwirkungsprodukte c_{ox} und c_{red} nicht mit eingesetzt zu werden. Die Nernstsche Gleichung vereinfacht sich dann zu:

$$E = E_0 - \frac{0,058}{z} \cdot \log c_{Metallion} \quad (3.7)$$

und

$$E = E_0 - \frac{0,058}{z} \cdot \log c_{Gasion}. \quad (3.8)$$

Beispielsweise beträgt so nach 3.8 das Oxidationspotential des Wasserstoffs wegen der Konzentration $c_{H^+} = 10^{-7}$ in Wasser

$$\begin{aligned}
 E &= 0,000V - \frac{0,058}{-1} \cdot \log 10^{-7} \\
 &= 0,059 \cdot (-7) \\
 &= -0,41V.
 \end{aligned}$$

Deshalb lassen sich die Wasserstoffionen des Wassers nur durch solche Metalle zu elementarem Wasserstoff entladen, welche unedler als Cadmium ($E_{0,Cd} = -0,40V$) sind. Für eine 0,01 molare Lösung von Natriumchlorid ändern sich die Redoxpotentiale für Natrium um $-0,118V$ auf $-2,83V$, für Chlor um $+0,116V$ auf $1,48V$ und für Sauerstoff um $0,416V$ auf $0,82V$. Betrachtet man die Redoxpotentiale der beteiligten Elemente, so sollte bei der Elektrolyse der 0,01 molaren Natriumchloridlösung an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff entstehen. Tatsächlich aber entsteht anstatt Sauerstoff Chlorgas. Dieser Effekt wird auf die große Aktivierungsenthalpie des Sauerstoffs bei der Anodenreaktion zurückgeführt. Diese Hemmungserscheinung, die Überspannung genannt wird, gibt es bei vielen Element-Elektrodenmaterial-Kombinationen. Sie beträgt beim Sauerstoff etwa $0,84V$ [51, 52].

Daraus folgt ein effektives Redoxpotential von $0,82V + 0,84V = 1,66V$ und somit ist die Entstehung von Chlorgas bevorzugt. Die relevanten Reaktionsgleichungen können folgendermaßen formuliert werden:

1. Lösung des Natriumchlorids in Wasser:



2. Autoprotolyse des Wassers:



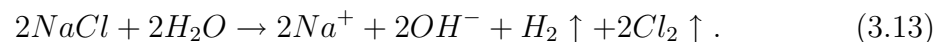
3. Anodenreaktion:



4. Kathodenreaktion:



Summiert man die Gleichungen 3.9, 3.10, 3.11 und 3.12 unter Zuhilfenahme von formellem Kürzen auf, so ergibt dies die Gesamtelektrolysereaktion:



Die Entstehung von Chlorgas führte dann zu der Entscheidung, das Substrat als Kathode zu beschalten, das heißt mit dem negativen Pol der Spannungsquelle zu belegen, so daß hier das Wasserstoffgas entsteht. Es kann so sichergestellt werden, daß weder das Substrat, noch die Isolationsschicht beschädigt werden. Die Anode, beschaltet mit dem positiven Pol, wurde in Gold ausgeführt, welches mit dem Chlor nicht reagiert.

3.4.3 Auswertung des Elektrolyseversuchs

Der Elektrolyseversuch wird unter dem Lichtmikroskop durchgeführt. Bei 5-, 10- oder 20facher Vergrößerung wird die Elektrolyse in situ beobachtet. Die voreingestellte Spannung U_{ZS} wird mit Hilfe eines Zeitgebers angelegt und die Stromstärke I_E ermittelt. Bei gut isolierten Substraten kann es dabei erforderlich sein, das Zeitintervall mehrfach anzulegen, um eine Blasenbildung zu detektieren.

Es stellte sich heraus, daß die Blasenbildung am besten mit der Dunkelfeldeinheit des Mikroskops beobachtet werden kann. Im Gegensatz zur Auflichteinheit, welche die Beobachtungsebene und vor allem den Hintergrund direkt von oben beleuchtet, wird bei der Dunkelfeldbeleuchtung das Licht seitlich am Objektiv eingekoppelt und erreicht so eine optimale Ausleuchtung von erhabenen Formen wie die Bläschen.

3.4.3.1 Elektrischer Widerstand der Fehlstelle

Wenn in der Isolationsbarriere eine fehlerhafte Stelle „i“ vorliegt, so wird dort durch den lokalen elektrischen Strom $I_{E,i}$ laut 3.12 Wasserstoff in neutrale Wasserstoffatome umgesetzt, Diese rekombinieren dann zu Wasserstoffmolekülen. Der Gesamtstrom kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$I_E = \sum_i I_{E,i}.$$

Der Gesamtstrom kann eine erste Wertung der Isolationsbarriere auf dem Substrat geben. Allerdings kann I_E von einem einzelnen $I_{E,i}$ stammen, was einem Kurzschluß gleichkommt und nicht toleriert werden kann, oder von vielen $I_{E,i}$, die alle kleiner als ein höchster Fehlerstrom sind und deshalb als ausreichend isolierend betrachtet werden.

Zur Auswertung eines Wasserstoffgasbläschens wird folgende Annahme gemacht: *Das Bläschen soll eine ideale Kugelform besitzen. Das heißt, es wird nicht durch den Auftrieb gestreckt und an der Stelle, wo es anhaftet auch nicht durch das Substrat abgeflacht.*

Es gilt dann:

$$V_{Kugel} = \frac{4}{3}\pi r^3.$$

Mit dem molaren Volumen

$$V_{mol} = 22,4138l,$$

und der Avogadrokonstanten

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{Mol}$$

ergibt sich die umgesetzte Teilchenzahl. Es muß darauf geachtet werden, daß Wasserstoff ein zweiatomiges Molekül ist:

$$N = 2N_A \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_{mol}}.$$

Die umgesetzte Ladung ist dann mit der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19}C$:

$$Q = eN.$$

Der Widerstand R_i der Fehlstelle i wird berechnet zu:

$$R_i = \frac{U_{ZS} \cdot T}{Q} = \frac{3}{8} \frac{U_{ZS} \cdot T}{\pi e} \frac{V_{mol}}{N_A} \frac{1}{r^3}.$$

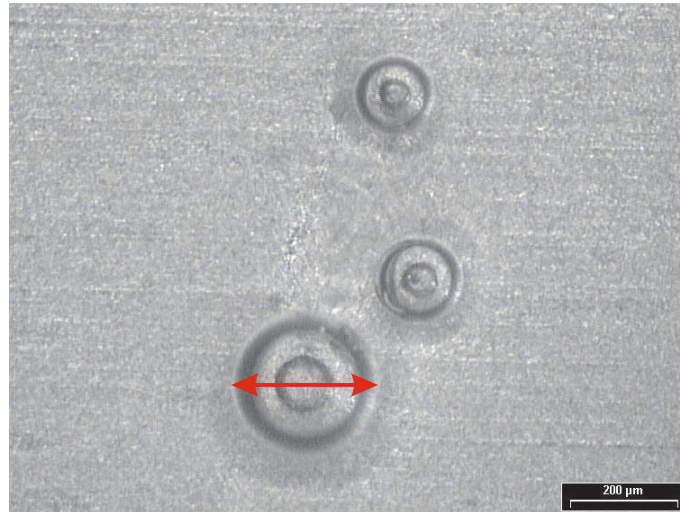


Abbildung 3.9: Beispiel für die Blasenbildung an einer Fehlstelle.

Als Beispiel sei hier eine Fehlstelle einer Isolationsschicht aus Quarz auf einer Titanfolie gezeigt, Abb. 3.9. Die gezeigte Fehlstelle ist über mehrere $100\mu\text{m}$ ausgedehnt und besitzt mindestens drei größere Fehlerbereiche, die durch die Bläschenbildung angezeigt werden. Das größte der drei Bläschen zeigt nach 60s einen Durchmesser von:

$$d = 276\mu\text{m}.$$

Daraus folgt für das Kugelvolumen:

$$V_{Kugel} = 1,10 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3,$$

in dem $N = 2,96 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffmoleküle eingeschlossen sind. Diese wurden durch eine Ladung von

$$Q = 9,48 \cdot 10^{-5} \text{C}$$

umgesetzt. Die Ladung floß in $T = 60\text{s}$ bei einer Spannung von $U_{SZ} = 3,80\text{V}$, was einem Isolationswiderstand von

$$R_i = 2,4\text{M}\Omega$$

entspricht. Die umgesetzte Stoffmenge und somit der Widerstand geben eine Gewichtung der Isolationsfehler an. Um aber einen Zugang zur Ursache zu bekommen, müssen weitere Diagnostiken folgen.

3.4.3.2 Bewertung des Fehlstellenwiderstandes der Elektrolyse

Werden die Substrate im Anschluß an den Elektrolyseversuch gereinigt und mit einer Metallschicht versehen, kann die Auswirkung der gefundenen Fehlstelle auf einen realen Rückkontakt ermittelt werden. Die Lokalisierung und Wiederfindung ist in Kap. 3.4.3.3 beschrieben. Der Vergleich der Widerstandswerte, die bei der Elektrolyse gewonnen wurden, zeigen, daß ein Teil deutlich geringere Werte bei den Metallschichten besitzt. Der andere Teil kann dagegen bei den Metallkontakten nicht mehr als Isolationsfehler identifiziert werden. Dieses gegensätzliche Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß durch die Metallbeschichtung entweder ein Kontakt durch die Fehlstelle mit dem Substrat erzeugt werden kann oder nicht. Im Fall, daß kein Kontakt zustande kommt, wirkt sich dies nicht negativ auf die Leistung der Isolationsbarriere aus. Der andere Fall zeigt, daß der Widerstand, der durch den Elektrolyten verursacht und durch die Bläschengröße ermittelt wird, von dem tatsächlichen Widerstand eines metallischen Leiters abweicht und sich als zu hoch erweist. Um die Ursache des Unterschieds aufzudecken, wird die Leitung des elektrischen Stromes in Flüssigkeiten (Elektrolyten) genauer betrachtet.

Die Rolle der beweglichen Ladungsträger wird, im Gegensatz zum metallischen Leiter, bei dem es die Elektronen sind, von den Ionen übernommen. Die Ladungsträger sind im Elektrolyten sowohl negativ als auch positiv, und um vieles schwerer als die leichten Elektronen. Für die Beschreibung einer Fehlstelle wird die einfache Geometrie einer zylinderförmigen Röhre mit der Querschnittsfläche A und der Länge l angenommen, die mit dem leitenden Elektrolyten gefüllt ist und den Kontakt zum Substrat herstellt. Es ist zweckmäßig, als charakteristische Größe für die Fehlstelle den spezifischen Leitwert σ zu beschreiben, da er unabhängig von der Geometrie ist und die Auswirkung mit dem Wert skaliert. Es gilt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A \cdot R}. \quad (3.14)$$

Die Leitfähigkeit hängt von der Konzentration der Ladungsträger, also des gelösten Stoffes, ab. Die Konzentration des gelösten Stoffes hängt von der Konzentration des ungelösten Stoffes ab. Es wird deshalb die Äquivalentkonzentration c_A eingeführt, die angibt, wieviel Äquivalentstoffmenge n_A in der Volumeneinheit vorliegt:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m |z|}{MV}. \quad (3.15)$$

Hierbei ist m die Masse des gelösten Stoffes und M ist die molare Masse des Stoffes. $\frac{m}{M}$ gibt also die Stoffmenge (Molzahl) des gelösten Stoffes an. Multipliziert man die

Stoffmenge mit der Wertigkeit des Ions $|z|$, so ergibt dies die n_A . V ist das Volumen des Elektrolyts.

Jetzt kann eine Äquivalentleitfähigkeit Λ definiert werden, die die Konzentration der Ladungsträger mit berücksichtigt.

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_A}. \quad (3.16)$$

Mit steigender Verdünnung zeigt sich eine größer werdende Äquivalentleitfähigkeit, die für unendliche Verdünnungen gegen den Grenzwert λ_∞ strebt. In Tab. 3.3 sind für einige Natriumchloridlösungen die charakteristischen Größen aufgelistet. Das

| Massenanteil [%] | Äquivalentkonzentration c_A [$\frac{mol}{l}$] | Leitfähigkeit σ [$\frac{1}{cm\Omega}$] | Äquivalentleitfähigkeit Λ [$\frac{cm^2}{mol\Omega}$] | Grenzäquivalentleitfähigkeit Λ_∞ [$\frac{cm^2}{mol\Omega}$] |
|------------------|---|---|--|--|
| 5 | 0,884 | 0,0672 | 76 | 108,99 |
| 10 | 1,830 | 0,121 | 66 | |
| 20 | 3,924 | 0,196 | 50 | |
| 25 | 5,805 | 0,214 | 43 | |

Tabelle 3.3: Einige Werte für Natriumchloridlösungen [22].

Vorhandensein der Grenzäquivalentleitfähigkeit bedeutet, daß der Transport der Ladungen begrenzt ist. Die Ionen besitzen, abhängig von ihrer Größe, unterschiedliche Geschwindigkeiten v_{ion} . Bei großen Verdünnungen werden die Ionen unabhängig voneinander mit ihren charakteristischen Geschwindigkeiten transportiert. Der Strom durch die als zylinderförmig gedachte Fehlstelle kann wie folgt geschrieben werden:

$$I = \frac{nQ}{V} A(v_A + v_K) = \frac{U}{R}. \quad (3.17)$$

Dabei wurde angenommen, daß ein Elektrolyt mit n Anionen (A) und n Kationen (K) und den jeweiligen Geschwindigkeiten der Ionen v_A und v_K vorliegt. Die Ladung Q pro Ion ist durch die Wertigkeit gegeben, also $Q = |z| \cdot e$. Der Strom kann aber auch durch die anliegende Spannung U und den Widerstand R der Fehlstelle ausgedrückt werden. Mit $U = |E|l$ kann man die Spannung mit dem an dem Fehlstellenzylinder anliegenden Feld verknüpfen. Die Gl. 3.17 wird nach dem Widerstand aufgelöst und folgenderweise geschrieben:

$$R = \frac{bV}{AnQ} \frac{|E|}{v_A + v_K}. \quad (3.18)$$

Mit den Gleichungen, die die Geschwindigkeiten mit der Feldstärke über die Beweglichkeit der Ionen verknüpfen:

$$\begin{aligned}v_A &= \mu_A |E| \\v_K &= \mu_K |E|,\end{aligned}$$

ergibt dies für den Widerstand:

$$R = \frac{bV}{AnQ} \frac{1}{\mu_A + \mu_K}. \quad (3.19)$$

Setzt man die Gl. 3.19 in die Gl. 3.14 für den Leitwert ein, ergibt dies:

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} = \frac{nQ}{V} (\mu_A + \mu_K). \quad (3.20)$$

Für die Äquivalentleitfähigkeit aus Gl. 3.16 gilt, wenn man Gl. 3.20 durch Gl. 3.15 teilt:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_A} = \frac{neM}{m} (\mu_A + \mu_K), \quad (3.21)$$

wobei $\frac{neM}{m} = N_A e$ ist, also die Avogadrokonstante multipliziert mit der Elementarladung. Dies wiederum ergibt die Faradaykonstante F . Die Gleichung für die Äquivalentleitfähigkeit vereinfacht sich zu:

$$\Lambda = F(\mu_A + \mu_K). \quad (3.22)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit hängt direkt von den Beweglichkeiten der Ionen ab. In Tab. 3.4 sind die Beweglichkeiten der Ionen, die beim Elektrolyseversuch auftreten, aufgelistet. Die direkt an der Elektrolysereaktion beteiligten Ionen sind nur das

| Ion | Beweglichkeit [$\frac{cm^2}{Vs}$] |
|--------|-------------------------------------|
| H^+ | 0,00315 |
| Na^+ | 0,00043 |
| Cl^- | 0,00065 |
| OH^- | 0,00174 |

Tabelle 3.4: Beweglichkeiten der Ionen, die beim Elektrolyseversuch auftreten [22].

Wasserstoffion H^+ und das Chlorion Cl^- . Setzt man die beiden Werte in die Gl. 3.22 ein und multipliziert sie mit der Äquivalentkonzentration aus Gl. 3.15, so besitzt der Elektrolyt eine Leitfähigkeit σ von:

$$\begin{aligned}\sigma &= \Lambda c_A = 96484 \frac{As}{mol} \cdot (0,00315 + 0,00065) \frac{cm^2}{Vs} \cdot 0,01 \frac{mol}{cm^3} \\ &= 3,67 \frac{1}{\Omega cm}.\end{aligned} \quad (3.23)$$

Vergleicht man die Leitfähigkeit des Elektrolyten mit der Leitfähigkeit der Metalle Molybdän (als Solarzellenrückkontakt) $\sigma_{Mo} = 18,5 \frac{1}{\Omega cm}$ und Gold (als Testkontakt) $\sigma_{Au} = 45,5 \frac{1}{\Omega cm}$, so zeigen sich für den Elektrolysetest immer kleinere Leitwerte, also größere Widerstände für die Isolationsfehler. Beim direkten Vergleich mit dem Isolationstest, der mit Goldkontakten arbeitet, ergibt sich für den Elektrolysetest ein etwa 12fach höherer (also scheinbar besserer) Widerstand.

Eine weitere Fehlerquelle, die eine Fehlerstelle kleiner und weniger drastisch erscheinen läßt, ist die Ladungsträgerverarmung des Elektrolyten an den Elektroden. Die Konzentrationsänderung durch die unterschiedlichen Beweglichkeiten trägt zusätzlich zu diesem Effekt bei. Die Änderung der Konzentrationen im Elektrodenbereich läßt sich durch das Hittorfsche Experiment zeigen, bei dem der Stromfluß durch ein 20cm langes und 5mm dünnes Rohr, welches mit 0,5%iger Schwefelsäure gefüllt ist, nach wenigen Stunden zum Erliegen kommt. Es kann nur auf der Kathodenseite eine Säure nachgewiesen werden, auf der Anodenseite hingegen nicht. Beim Elektrolyseversuch bedeutet dies, daß in den Fehlstellen der Schicht eine Verarmung der Ladungsträger entsteht, die durch die Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten nachgeliefert werden müssen. Dieser Effekt wirkt sich vor allem an morphologisch ungünstigen Fehlerstellen aus, wie z.B. an Rissen und an kleineren Löchern.

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Kenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Der Elektrolyseversuch kann keine absoluten Widerstandswerte liefern. Die gefundenen Fehler können aber untereinander verglichen und beurteilt werden. Der Vorteil der Elektrolyse ist die große Empfindlichkeit und die Möglichkeit der ortsaufgelösten Bestimmung der Fehlerstellen.

3.4.3.3 Lokalisierung und Wiederfindung einer Fehlerstelle

Um einen weiteren Zugang zur Struktur und Ursache der Isolationsfehler zu bekommen, müssen sie weiteren Untersuchungen unterzogen werden. Auf den großen Substratflächen ist es notwendig, die Fehler eindeutig zu lokalisieren, um sie anschließend wiederfinden zu können. Der Elektrolyseversuch wurde unter dem Lichtmikroskop durchgeführt, welches einen beweglichen Probenstisch mit einem x/y-Raster besitzt. Eine fehlerhafte Stelle kann in diesem Koordinatensystem eindeutig lokalisiert werden. Wenn aber die Probe aus dem System entfernt wird, ist es nicht mehr möglich, die Stelle in einer anderen Diagnostikapparatur wiederzufinden. Deshalb werden zwei Fixpunkte (P1 und P2) auf dem Substrat definiert, deren Koordinaten ebenfalls bestimmt werden. Als Fixpunkte können kleine Fadenkreuze eingeritzt werden. Wenn

die Oberfläche nicht beschädigt werden darf, können kleine Klebefolien aufgebracht werden, denen ein Fadenzug eingegraben wurde. Die Abb. 3.10 zeigt ein 50 x 50 mm²

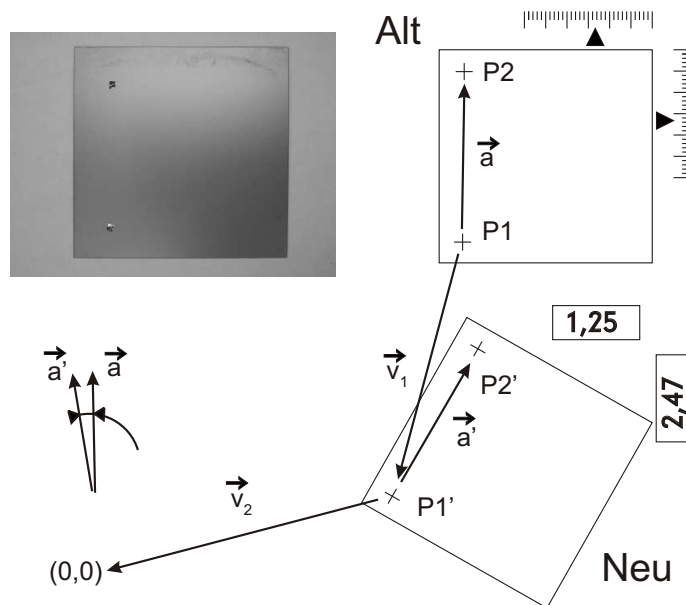


Abbildung 3.10: Koordinatentransformation

großes Substrat mit zwei aufgeklebten Fixpunkten. Jede Fehlerstelle „i“ kann relativ zu den Fixpunkten angegeben werden. Zwischen dem „alten“ und dem „neuen“ Koordinatensystem, welches auch in einer anderen Apparatur sein kann, liegt nur eine Koordinatentransformation X . In Abb. 3.10 ist die Transformationsvorschrift X dargestellt. Sie besteht aus einer Verschiebung des Punktes $P1$ auf die Position des Abbildes $P1'$ um den Vektor \vec{v}_1 . Dann folgt eine Verschiebung in den Ursprung um den Vektor \vec{v}_2 . Nach einer Drehung durch die Drehmatrix \underline{D} um den Winkel Φ , den die Differenzvektoren \vec{a} und \vec{a}' aufspannen, wird die Verschiebung in den Ursprung mit $-\vec{v}_2$ wieder rückgängig gemacht, und die Transformation ist durchgeführt. Die Transformationsvorschrift lautet demnach für eine beliebige Position \vec{x} nach \vec{x}' auf dem Substrat:

$$\vec{x}' = (((\vec{x} + \vec{v}_1) + \vec{v}_2) \cdot \underline{D}) - \vec{v}_2 \quad (3.24)$$

3.5 Lichtmikroskopische Untersuchung der Schichten

Das Lichtmikroskop besitzt vor allem drei Vorteile: Es ist leicht zugänglich, hat einen großen Arbeitsabstand bei kleinen Vergrößerungen, und es kann mit verschiedenen Beleuchtungs- und Kontrastverfahren gearbeitet werden [53, 54]. Für folgende drei Einsatzbereiche ist das Lichtmikroskop von Bedeutung:

- Beurteilung der Metallfolienoberflächen auf Verunreinigungen durch Partikel und Korrosion, sowie auf Beschädigungen, wie Kratzer und Walzspuren.
- Beurteilung der Barrierschicht auf Ribbildung, Haftung und Schichthomogenität.
- Durchführung des Elektrolyseversuchs. Detektion und Positionsbestimmung der Gasblasen, siehe Kap. 3.4.

Zur Verfügung stand das Mikroskop „BX60“ der Firma Olympus Optical Co. (Europa) GmbH [55]. Als Beleuchtung stand neben den integrierten Hellfeld- und Dunkel-feldeinrichtungen die Ausleuchtung des Elektrolyseversuchs mit einer Halogenlampe zur Verfügung. Das Halogenlicht wurde in drei Lichtleiterbündel eingekoppelt und konnte gezielt zur Fokusebene geleitet werden. Der Verschiebetisch ist mit je einer Noniusmeßeinheit für die Achsen ausgerüstet, so daß eine Position mit einer Ungenauigkeit von $\Delta x, \Delta y = \pm 0,05 \text{ mm}$ auf einer Fläche von $76 \times 76 \text{ mm}^2$ gemessen werden kann. Auf das Mikroskop ist eine CCD-Kamera adaptiert, die eine Aufnahme und Auswertung mit dem Analyseprogramm „analySIS“ der Firma Soft Imaging System GmbH ermöglicht.

3.6 Untersuchung der Schichtmorphologie mit dem Raster Elektronen Mikroskop (REM)

Für die Charakterisierung der Schichtmorphologie eignet sich vor allem ein bildgebendes Verfahren, welches direkt die Oberfläche wiedergibt. Das Lichtmikroskop kann die Oberfläche einer transparenten Schicht nur schlecht wiedergeben, s. Kap. 3.5. Um aber Informationen direkt über die Oberfläche zu bekommen, läßt man als Probeteilchen anstatt Licht beschleunigte Elektronen lokal auf die Schicht auftreffen [42]. Der Vorteil ist, daß die Elektronen im Energiebereich von 10 bis 100eV

nur wenige Atomlagen tief eindringen und höchstens auch nur von dort (ohne Energieverlust) stammen können [56]. Eine weitere Eigenschaft ist die Fokussierung des Elektronenstrahls auf einen Strahldurchmesser von etwa 10nm, was zu einer hohen Ortsauflösung führt. Die Bildinformation der Oberfläche wird durch Abrasterung der Oberfläche mit dem stark fokussierten Elektronenstrahl bei gleichzeitiger Detektion der Sekundärelektronen und/oder der rückgestreuten Elektronen erstellt. Die Sekundärelektronen stammen aus der Oberfläche der untersuchten Probe, erzeugen also eine reine Oberflächeninformation, während die rückgestreuten aus der Tiefe der Probe stammen und eine Materialinformation beinhalten.

Zur Verfügung stand das REM „VEGA Plus TS 5135 MM“ der Firma Tescan s.r.o. [57], welches die zwei grundsätzlichen Operationsmodi Hoch- und Niedervakuumregime besitzt. Im Hochvakuumregime befindet sich in der Probenkammer ein typischer Arbeitsdruck von $5 \cdot 10^{-3} Pa$. Bei diesem Druck kann eine von Streuprozessen weitgehend ungestörte Abrasterung der Oberfläche stattfinden. Die Oberfläche von nichtleitenden Materialien, wie z.B. die Isolationsschicht, muß mit einer leitenden Oberfläche versehen werden, um die auftreffenden Strahlelektronen abzuführen und so Aufladungen zu vermeiden. Dies wurde üblicherweise mit der Sputteranlage „108auto Sputter Coater“ der Firma Cressington Scientific Instruments Ltd., die mit einem Goldtarget bestückt war, durchgeführt. Die Schichtdicke der aufgetragenen Goldschicht ist etwa bei 10nm und wurde durch eine Leitsilberlösung oder Kohlenstoffpaste mit dem Probenhalter elektrisch kontaktiert. Der Hochvakuummodus ist der Standardbetrieb für ein REM und zeichnet sich durch hohe Auflösung und brillante Bilder aus. Im zweiten Modus, dem Niedervakuumregime, wird in der Probenkammer ein Arbeitsdruck von 5 bis 50Pa belassen. Durch die hohe Restgasdichte werden durch den Elektronenstrahl genügend Ionen produziert, die eine Aufladung der Probenoberfläche ausgleichen. Es kann daher auf eine Beschichtung der Proben verzichtet werden. Die Signalstärke der Sekundärelektronen und der Rückstreuelektronen wird aber durch die erhöhte Wechselwirkung mit dem Restgas stark gedämpft. Ebenso wird der Elektronenstrahl durch den hohen Druck im Probenraum beeinflusst und kann im Vergleich zum Hochvakuummodus nicht mehr so exakt fokussiert werden. Der Niedervakuummodus zeichnet sich dadurch aus, daß auf Kosten der Auflösung und der Signalstärke die Proben nicht vorbehandelt werden müssen. Wenn nicht anders benötigt, wurde bei der Analyse immer der Hochvakuummodus gewählt.

3.7 Externe Schichtdiagnostikmethoden

3.7.1 Schichtanalyse mittels FIB-Präparation

Vielfach konnte an Hand der Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels REM, siehe Kap. 3.6 nicht auf die Ursache eines Schichtdefekts geschlossen werden. Die zu untersuchende Stellen wurden zwar mittels Elektrolysetest, siehe Kap. 3.4, lokalisiert, konnten aber durch konventionelle Bruch- oder Schleiftechniken nicht zur Analyse präpariert werden. Die Präparation gelang aber mittels eines Feinfokus-Ionenstrahl (engl. *focussed ion beam* FIB), welche in einem Partnerinstitut zur Verfügung stand. Die FIB-Methode ist vor allem aus der Mikroelektronik bekannt, wo sie z. B. zur Fehleranalyse und Modifikation von Schaltungen eingesetzt wird [58]. Eine FIB-Anlage ähnelt in ihrem Aufbau einem REM. Anstatt einer Elektronenquelle wird eine Metallionenquelle adaptiert. Die Metallionen, meist Gallium- oder Indiumionen, werden auf einige keV beschleunigt, fokussiert und auf eine Probenoberfläche gelenkt. Aufgrund der Masse der Ionen wird bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche Material abgetragen. Auf diese Weise können in einer Oberfläche exakte rechteckige Vertiefungen hergestellt werden. Die Wände dieses Bereichs können, analog zu einem Schnitt in die Oberfläche, mit dem REM analysiert werden. Durch dichtes Aneinanderlegen von zwei Nachbarbereichen, können dünne Wandbereiche präpariert werden, die anschließend mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) analysiert werden.

Die Präparation mittels FIB und die anschließende Analyse mit dem REM sowie mit dem TEM wurden vom Partnerinstitut, dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, durchgeführt.

3.7.2 Durchschlagsfestigkeitsbestimmung

Neben dem reinen Isolationswiderstand ist auch die Durchschlagsfestigkeit einer Barrierschicht von großem Interesse. Vor allem bei Solarmodulen mit in Reihe geschalteten Einzelzellen können hohe Spannungen auftreten. Bei dünnen, plasmatechnologisch abgeschiedenen Isolationsbarrieren mit einer Dicke d von einigen μm , können schon bei moderaten Spannungen U_{Modul} hohe Feldstärken anliegen. Es gilt:

$$E = \frac{U_{Modul}}{d}$$

Als Beispiel sei eine typische Modulspannung von $U_{Modul} = 30V$ und eine $3\mu m$ dicke Isolationsbarriere gegeben. Dann liegt eine Feldstärke von $10 \frac{kV}{mm}$ an. Das entspricht

dem Bereich der Durchbruchspannung von üblichen Kunststoffisolationmaterialien, wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC). Gemessen wurde die Durchschlagsfestigkeit an einem idealen Substrat, um eine Aussage über das Material ohne den Einfluß des Substrates zu bekommen. Das Testsubstrat bestand aus einem Siliziumwafer, der mit einer elektrisch leitenden Tantalschicht versehen war. Anschließend wurde das Barrierenmaterial aufgebracht, auf welches dann quadratische Tantalkontakte als Gegenelektrode aufgebracht wurden. Mit einem „Wafer Prober“, einem Testgerät für Halbleiterbauelemente, wurde die Testspannung über Meßspitzen angelegt. Die Testspannung wurde in 1V-Schritten von 0V auf die Durchbruchspannung erhöht. Die Verweildauer auf dem jeweiligen Spannungswert betrug 200msec. Der Durchbruchstrom wird über eine Stromregelung begrenzt.

Die Messungen wurden von einem weiteren Partner, dem Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik (IHM), Dresden, durchgeführt und ausgewertet.

3.7.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photo electron spectroscopy, XPS) ermöglicht einen direkten Zugang zu den Bindungsstrukturen in den Barrierschichten. Während bei der FTIR, siehe Kap. 3.1, Molekülgruppen detektiert werden, wird bei der XPS die atomare Bindung selbst untersucht [8, 59]. Durch den photoelektrischen Effekt werden Elektronen durch monochromatische Röntgenstrahlung im keV-Bereich aus der Barrierschicht herausgeschlagen und ihre Energie ermittelt. Die Energiedifferenz der Elektronen zu den Röntgenphotonen ist gleich der aufbrachten Bindungsenergie. Diese Bindungsenergie ist abhängig von dem Einfluß der chemischen Bindungen, die dieses Atom eingegangen ist, also in welcher Molekülgruppe es eingebunden ist, und wird chemische Verschiebung genannt. Die Eindringtiefe der Röntgenphotonen beträgt nur wenige nm; XPS ist deshalb eine oberflächensensitive Meßmethode. Die Analyse wurde vom Partner Zentrum für Solarenergie- und Wasserstoffforschung ZSW, Stuttgart, durchgeführt und ausgewertet.

3.7.4 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Eine weitere Möglichkeit, um Informationen über die Zusammensetzung einer Barrierschicht zu bekommen, ist die Schicht durch Wechselwirkung mit geladenen oder neutralen atomaren Teilchen, Elektronen, Photonen oder auch durch Erwärmung ab-

zutragen und zu zerstäuben. Bei der SIMS geschieht die Zerstäubung durch einen primären Ionenstrahl. Die Detektion der dabei entstehenden Sekundärionen geschieht mittels eines Massenspektrometers [60, 8]. Die SIMS-Analyse unterscheidet sich in die drei Verfahren: Volumen-, Oberflächen- und Mikroanalyse. Für die Analyse der Barrierschichten war besonders die Mikroanalyse von Interesse, die mit einem fein fokussierten Primärionenstrahl ein Tiefenprofil der Elementverteilung erstellt. Bei der Mikroanalyse wird an einer Stelle der Probe das Barrierenmaterial abgetragen und über die Zeit analysiert. Die Kurven zeigen die Sekundärionenströme diskreter Massen, die eine Profilverteilung über der Zerstäubungszeit darstellen. Sie hängt ihrerseits jeweils noch von den Eigenschaften der Primärionen, den Veränderungen am Festkörper und seiner Oberfläche und der Zusammensetzung des Festkörpers ab. Eine quantitative Analyse, die zu einer tatsächlichen Tiefenprofilverteilung führt, benötigt zusätzliche Vergleichsmessungen an Standardmaterialien. Für eine Beurteilung der Barrierenwirkung einer Plasmapolymerschicht genügt es, vergleichende Messungen durchzuführen und auf Reduktionsraten zu schließen. Bei einigen Materialien konnten aber absolute Konzentrationen ermittelt werden.

Die Untersuchungen wurden durch zwei Partnerinstitute, das Institut für Physikalische Elektronik (IPE), Stuttgart, und das Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik GmbH (IFOS), Kaiserslautern, durchgeführt und ausgewertet.

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Realisierung der flexiblen Solarmodule basiert vor allem auf der Entwicklung der Isolations- und Diffusionsbarrieren, die erst den Einsatz der Metallfolien als Substrate ermöglicht. Es müssen dazu geeignete Materialkombinationen für die Schichten und Folien gefunden werden. Die Schichtentwicklung beinhaltet dabei die Charakterisierung des Plasmas, um die Abläufe und Mechanismen der Schichtbildung zu verstehen. Daraus folgend, können in der Prozeßentwicklung die Plasmaanlagen konstruktiv an die Parameter und die geeignete Prozeßführung angepaßt werden. Als Eingangs- und Kontrollgrößen bei der Entwicklung der plasmatechnologischen Barrieren werden die Schichteigenschaften herangezogen.

4.1 Auswahl des Substratfolienmaterials

Ganz zu Anfang stand neben der Auswahl der Schichtmaterialien, wie sie in Kap. 4.3 beschrieben wird, die Auswahl des Substratmaterials. In Tab. 4.1 sind die vielversprechendsten Materialien mit einigen Materialdaten aufgelistet. Das Folienmaterial Kupfer wurde nicht als Substrat aufgenommen, da sich Kupferatome aus der Folie lösen und in den Absorber eindiffundieren, wodurch dieser zerstört wird. Somit fällt Kupfer als potentielles Material weg. Von den in Tab. 4.1 aufgelisteten Materialien konnten ebenfalls einige ausgeschlossen werden, da sie sich wegen einer oder mehreren Eigenschaften nicht eigneten.

Molybdän mußte ausscheiden, obwohl es hervorragend geeignet wäre, da es als Rückkontaktmaterial verwendet wird. Sowohl wegen des hohen spezifischen Gewichts

| Material | Cr-Stahl | Titan | Kovar | Aluminium | Molybdän |
|--|----------|---------|--------|-----------|----------|
| Dichte [$\frac{g}{cm^3}$] | 8 | 4,5 | 8,5 | 2,7 | 10,2 |
| Thermische Ausdehnung [$\frac{10^{-6}}{^\circ C}$] | 11-13 | 8,6 | 1,5-17 | 23-24,2 | 5,8 |
| Temperaturbeständigkeit (Schmelzpunkt) [$^\circ C$] | 1400 | 1668 | 1450 | 660 | 2610 |
| Oberflächenqualität (Lit.): Mittenrauhwert $R_{a,l}[\mu m]$ | 0,1-0,2 | 0,1-0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Oberflächenqualität (Meß.): Mittenrauhwert $R_{a,m}[\mu m]$ | 0,25 | 0,36 | 0,25 | k.A. | k.A. |
| Oberflächenqualität (Meß.): Maximale Rauhtiefe $R_{t,m}[\mu m]$ | 3,60 | 2,57 | 1,72 | k.A. | k.A. |
| Preis, ca. [$\frac{Euro}{m^2}$] | 7-10 | 30-50 | 17-40 | 1-3 | 200 |

Tabelle 4.1: Materialdaten potentieller Metallfoliensubstrate.

als auch des hohen Preises wäre es als Substratmaterial für die Herstellung von kostengünstigen Solarmodulen nicht zweckmäßig. Das sehr günstige und weitverbreitete Material Aluminium mußte aus zwei anderen Faktoren ausscheiden. Der eine Nachteil ist die Schmelztemperatur, die mit $660^\circ C$ sehr nahe an der Prozeßtemperatur des Solarzellenabsorbers liegt (Kap. 1.1). Das Aluminiummaterial verliert nahe seiner Schmelztemperatur drastisch an Festigkeit und ist somit in dem Solarzellen-Beschichtungsprozeß nicht handhabbar. Ein anderer Punkt ist der große thermische Ausdehnungskoeffizient, der mit $23-24,2 \cdot 10^{-6}/^\circ C$ angegeben wird. Das Plasmapolymerquarz besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\geq 0,5 \cdot 10^{-6}/^\circ C$ und liegt somit zwischen kristallinem Quarz ($0,45 \cdot 10^{-6}/^\circ C$) und Glas ($4,5-7,9 \cdot 10^{-6}/^\circ C$). Mit $\approx 3,3 \cdot 10^{-6}/^\circ C$ liegt der Ausdehnungskoeffizient von Siliziumnitrid aus dem Plasmaprozeß nur etwas höher als der von Quarz. Die Beschichtung wird bei moderaten Temperaturen durchgeführt, die nur wenig über der Raumtemperatur liegen. Bei der anschließenden Fertigung der Solarzellenstruktur treten durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten beim Erwärmen des Substrates Spannungen auf. Da die Beschichtung nur wenige μm beträgt, stellt das Aluminiumfoliensubstrat mit einer Stärke von $>100\mu m$ die dominierende Komponente dar. Die Isolationsbarriere wird somit bei steigender Temperatur unter Zugspannung versetzt, die zur Ribbildung führt. In die Risse werden die Komponenten der Solarzelle beschichtet, und es kann keine Solarzelle aufgebaut werden. Nicht selten führen

die beim anschließenden Abkühlungsprozeß auftretenden Druckspannungen zu einer kompletten Delamination des Solarzellenaufbaus.

Auch die anderen Metallfolienmaterialien besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten, die deutlich größer als die der Schichtmaterialien sind. In Abb. 4.1 ist eine

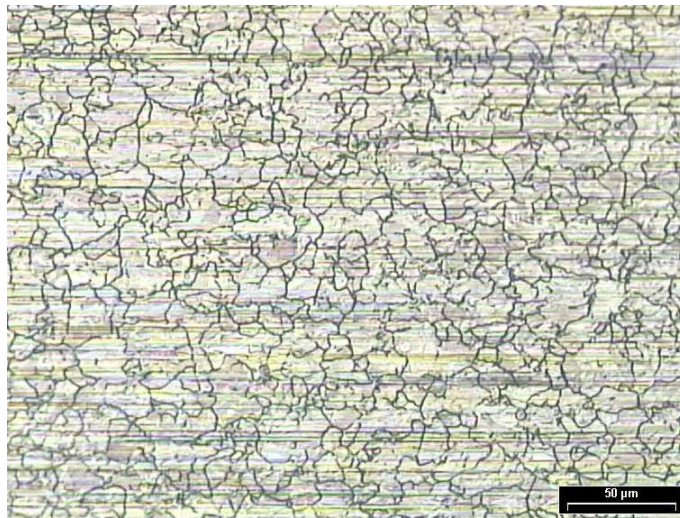


Abbildung 4.1: Ribbildung einer Quarzschicht auf einer Kovarfolie.

lichtmikroskopische Aufnahme einer $2\mu\text{m}$ Quarzschicht auf Kovar dargestellt, die unter einer Argonatmosphäre auf 600°C gegläht wurde. Deutlich ist die Ribbildung zu erkennen, die sich über das gesamte Substrat hinzieht. Durch diese Risse werden leitende Brücken vom Rückkontakt zum Substrat hergestellt, die einen Kurzschluß verursachen und die Zellen unbrauchbar machen. Die Temperaturspanne von 600°C erwies sich als zu groß, um eine stabile Isolationsschicht mit mehreren Mikrometern Stärke herzustellen. Kommt, wie in Abb. 4.1 dargestellt, eine nicht optimale Oberfläche des Substrats hinzu, bauen sich während des Wachstums schichtinterne Spannungen auf, die sich zum Temperaturstreß hinzu addieren und die Schicht zum Reißen bringen. Das Problem der Ribbildung ließ sich in die drei Einzelprobleme aufteilen:

- Reinigung der Substratoberfläche zur Vorbereitung für die Schichtabscheidung,
- Anpassen des Schicht-Substratsystems an das Temperaturfenster von 600°C und
- die Schichtdickenoptimierung, um eine rißfreie Isolation bereitstellen zu können.

| Schritt | Behandlung |
|---------|---|
| 1 | Grobes Entfetten mit acetongetränktem Tuch |
| 2 | Grobes Entfetten mit Aceton, 10 min im Ultraschallbad |
| 3 | Abblasen und Trocknen mit Stickstoffgasstrom |
| 4 | Feinreinigung mit chem. reinem Aceton, 10 min im Ultraschallbad |
| 5 | Abblasen und Trocknen mit Stickstoffgasstrom |
| 6 | Feinreinigung mit chem. reinem Methanol, 10 min im Ultraschallbad |
| 7 | Abblasen und Trocknen mit Stickstoffgasstrom |

Tabelle 4.2: Auflistung der Reinigungsschritte für eine optimierte Reinigungsprozedur der Substrate.

Die einzelnen Problemstellungen konnten getrennt gelöst und optimiert werden.

4.2 Entwicklung einer Substratvorbehandlung

Die Vorbehandlung der Substrate war Thema einer Studienarbeit und wurde dort entwickelt [61]. Neben der Beseitigung der chemischen Verunreinigungen war auch die Vorbereitung der Oberflächenmorphologie für eine anschließende Beschichtung von großem Interesse.

Mit SIMS wurden die Proben auf eine Kontamination der Oberfläche hin untersucht. Auf den Edelstahlfolien konnte ein Mineralöl nachgewiesen werden, wie es beim Walzvorgang während der Herstellung der Folie verwendet wird. Bei Titan- und Kovarfolien konnte dagegen ein Silikonöl gefunden werden, welches für den Herstellungsprozeß benötigt wird. Die Abfolge der Reinigungsschritte, die neben den chemischen Kontaminationen auch die Partikel von der Oberfläche entfernen, ist in Tab. 4.2 dargestellt. Die Reinigung mit Aceton erfolgt wegen der guten Löslichkeit von Ölen auf Kohlenwasserstoff- als auch auf Silikonbasis. Die Reinigung erfolgt schrittweise unter einer staubarmen Umgebung, wie sie durch ein Reinraummodul der Klasse 100 gegeben ist. Zwischen den Schritten wird das Substrat getrocknet, um eine Verschleppung von Verunreinigungen in die nächste Reinigungslösung zu minimieren. Die Behandlung erfolgt in einem Ultraschallbad, welches hilft, Kontaminationen zu lösen. Zwischen den Schritten wird ein scharf begrenzter Stickstoffgasstrom dazu benutzt, das Aceton und das Methanol vom Substrat herunter zu treiben und somit Schmutzpartikel zu entfernen. Der letzte Schritt erfolgt in einem

hochreinen Methanolbad, welches benötigt wird, die Oberfläche vor allem von Wasser zu befreien. Durch den hohen Dampfdruck von 223hPa verdampft Aceton sehr leicht. Die benötigte Verdampfungswärme entnimmt es dem flüssigen Lösungsmittel, welches zunehmend abkühlt. Durch die kondensierende Luftfeuchtigkeit steigt der Wassergehalt im Aceton. Nach dem Verdampfen des Acetons bilden sich so Wassertropfchen, die Verunreinigungen konzentrieren können und als Rückstand antrocknen lassen. Die Substratfolie kühlt ebenfalls ab und beschlägt durch Kondensation der Luftfeuchtigkeit. Die Vorbehandlung muß aufgrund der Einstufung der beiden Lösungsmittel in die Gefahrenstoffklasse unter besonderen Maßnahmen stattfinden [62].

In Abb. 4.2 ist der Erfolg der Substratreinigung dargestellt. In der linken Bildhälf-

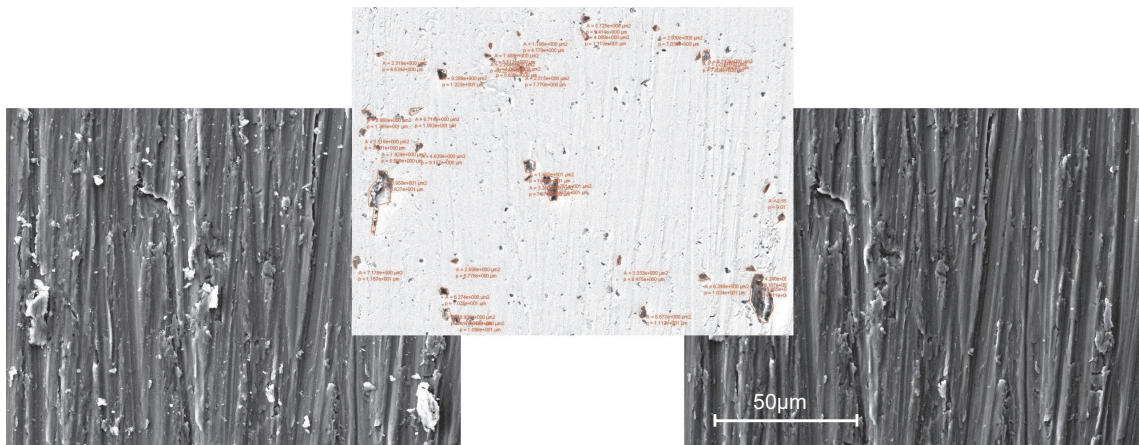


Abbildung 4.2: Die linke REM-Aufnahme zeigt die verschmutzte Oberfläche eines Titanfoliensubstrates. Das rechte Bild zeigt die gereinigte Oberfläche an derselben Stelle. Das mittlere Bild ist die Differenz zwischen dem linken und dem rechten Bild, aus der die Reinigungswirkung deutlich wird.

te ist eine REM-Aufnahme eines Titanfoliensubstrates gezeigt. Auf dem gesamten Substrat befinden sich Partikel, die teilweise lose anhaften, teilweise aber auch eine feste Verbindung mit der Oberfläche aufweisen. Die Größe der Partikel variiert sehr stark. Die größeren (über $1\mu m$) besitzen eine durchschnittliche Ausdehnung von $4,5\mu m$, können aber auch eine Ausdehnung bis zu $10\mu m$ aufweisen. Die Partikel, die kleiner als $1\mu m$ sind, wurden in der Aufnahme nicht erfaßt. Das rechte Bild der Abb. 4.2 zeigt dieselbe Oberfläche nach der Reinigungsprozedur. Das Bild in der Mitte zeigt nach Anwendung eines geeigneten Bildbearbeitungsverfahrens nur

die entfernten Partikel. Dazu wurde das linke Bild (vor der Reinigung) graustufeninvertiert und zur Aufnahme rechts (gereinigt) pixelweise addiert. Dadurch werden unveränderte Bereiche des Substrates weiß wiedergegeben. Stellen, bei denen durch die Reinigung etwas entfernt wurde, erhalten dagegen den invertierten Grauton. Da Partikel und Verunreinigungen vor allem helle Oberflächen besitzen, erscheinen sie nach der Addition der beiden Bilder in dunklen Grautönen. Im mittleren Bild ist die genaue Vermessung der Partikel dargestellt, die zur weiteren Auswertung der Reinigungsschritte erfaßt wurden. Von den großen Partikeln konnten alle abgelöst werden. Lockere Bestandteile und kleinere Partikel konnten vollständig entfernt werden.

Im Anschluß an die mechanisch-naßchemische Reinigung erfolgt eine Feinstreinigung im Plasma. Auf der gereinigten Oberfläche des Substrats können sich noch Rückstände von den Reinigungsmitteln Aceton und Methanol befinden, die bei einer Beschichtung Fehler auslösen können. Die Rückstände werden im Plasmaprozeß von den reaktiven Teilchen der Gasphase, meist Radikale, entfernt. Ein weiterer Effekt, der von einer Plasmavorbehandlung erzielt werden kann, ist, die von den Ölen und Reinigungsmitteln befreite Substratoberfläche weiter chemisch aufzubereiten. Durch den Herstellungsprozeß und die weitere Lagerung der Substrate können sich auf der Oberfläche chemische Gruppierungen gebildet haben, z.B. Silikate und Fluoride, die eine Schichtbildung stören oder sogar verhindern können. Ebenfalls kann Sauerstoffkorrosion eine Fehlerquelle darstellen. Durch einen Plasmaprozeß können solche Gruppierungen gezielt entfernt oder mit gewünschten Gruppierungen ausgetauscht werden. Beispielsweise können korrosive Stellen durch ein Wasserstoffplasma reduziert werden, indem der Verunreinigung ein Wasserstoffpartner angeboten wird und somit von der Oberfläche entfernt werden kann. Im Falle der verwendeten Metallfolien hat sich eine Vorbehandlung mit einem Sauerstoffplasma als günstig erwiesen. In Abb. 4.3 ist die TEM-Aufnahme des Querschnitts durch eine quarzbeschichtete Titanfolie gezeigt. Im oberen Bereich befindet sich die plasmapolymersierte Quarzschicht, im unteren Bereich das Titanmaterial. Bei der Schnittpräparation wurde die Probe durch ein Ionenstrahlätzverfahren keilförmig gedünnt. Die Keilform läuft in der Quarzschicht aus, so daß die Oberseite der Schicht durch den Abtrag mit dem Ionenstrahl entfernt wurde. Die Titanfolie zeigt eine rauhe Oberfläche, das Material selbst eine körnige Struktur. Die Quarzschicht besitzt eine homogene Zusammensetzung ohne Einschlüsse oder Fehler. Der Grenzbereich zeigt eine Schicht in dunklerer Färbung, die in weiterführenden Analysen als Titandioxid TiO_2 identifiziert wurde. Diese wurde in der Vorbehandlung mit einem Sauerstoffplasma auf der Oberfläche

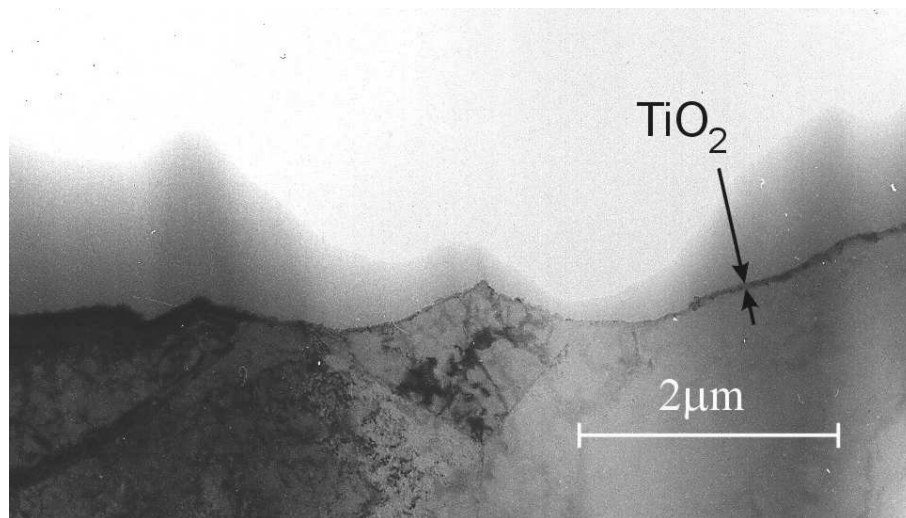


Abbildung 4.3: TEM Aufnahme einer Quarzbeschichtung auf einer Titanfolie. Im oberen Bereich befindet sich das SiO_x und im unteren das Titan. Der Grenzbereich dazwischen besteht aus einer dünnen TiO_2 -Lage.

etabliert, wodurch die Barrierschicht eine optimale Haftung erfährt. In Abb. 4.4

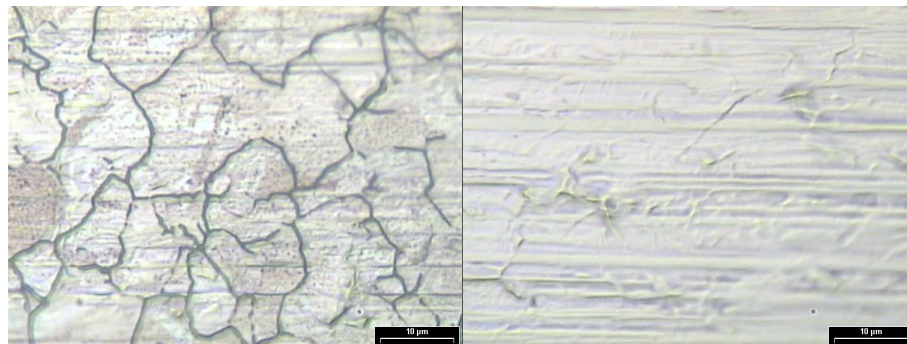


Abbildung 4.4: Der Vergleich von einem ungereinigten (links) zu einem gereinigten (rechts) Kovarsubstrat mit der gleichen Schicht zeigt die deutliche Verbesserung der Schichtstabilität.

ist das Ergebnis einer effektiven Reinigung einer Kovarfolie im Vergleich zu einer unbehandelten dargestellt. Beide Bilder zeigen die lichtmikroskopische Aufnahme einer transparenten Quarzschicht, durch die man die Oberfläche des Substrates mit den Walzspuren der Fertigung sieht. Das linke Bild zeigt neben den ausgeprägten Rissen in der Schicht ebenfalls eine durch Korrosion beschädigte Substratoberfläche. Im rechten Bild dagegen ist eine perfekte Isolation auf einem optimal vorbereiteten

Substrat abgebildet.

4.3 Anforderungen an die Schichtsysteme

Die Anforderungen an Schichtmaterialien, die als Barrierenmaterial in der Fertigung von flexiblen Solarzellenmodulen eingesetzt werden sollen, sind sehr hoch. Folgende Eigenschaften sind für ein Material zwingend notwendig, um ein Solarzellendesign, wie es in Kap.1.3 dargestellt ist, zu ermöglichen:

- Die Schicht soll in einem Prozeß als Dünnschicht darstellbar sein, um bei einer Biegung des Moduls genügend Flexibilität zu besitzen und so mechanische Belastungen unbeschadet zu überstehen.
- Die Schicht soll trotz Flexibilität genügend mechanische Stabilität aufweisen, damit die monolithische Strukturierung der Module durchgeführt werden kann.
- Im Falle der Isolationsbarriere soll sie den Molybdänrückkontakt vom Metallsubstrat elektrisch isolieren. Dazu muß sie nichtleitend sein.
- Im Falle der Diffusionsbarriere muß sie einen kleinen Diffusionskoeffizienten für Substratmaterialien, Legierungsbestandteile und Substratverunreinigungen aufweisen, damit keine Verunreinigungen in die Solarzellenstruktur gelangen können.
- Da der Absorberabscheideprozeß bei 600°C abläuft, der Betrieb der Module aber bis -50°C gewährleistet sein sollte, muß die Barrierschicht diesen Temperaturhub von $\Delta T \approx 650^\circ\text{C}$ ohne Beschädigung überstehen.
- Bei der Fertigung der Solarzellenstruktur wird die Barrierschicht äußerst aggressiven Bedingungen ausgesetzt, wie z.B. einer Selenatmosphäre, gegen die sie chemisch inert sein soll.
- Um eine lange Lebensdauer der Module gewährleisten zu können, müssen die Barrierschichten chemisch stabil sein.

Als potentielle Barrierematerialien haben sich Siliziumdioxid (Quarz) und Siliziumnitrid als geeignete Schichtsysteme bewährt. Beide Materialien werden vor allem vielseitig in der Halbleitertechnologie eingesetzt und können durch einen Plasma-prozeß dargestellt werden.

Plasmatechnologisch hergestellte Schichten besitzen nur in seltenen Fällen einen kristallinen Charakter. Durch die statistische Verteilung der Zwischenprodukte in der Gasphase werden in den meisten Fällen amorphe Schichten abgeschieden. Diese können große Anteile nano- bis mikrokristalliner Bereiche in der ungeordneten Matrix besitzen. Die Abscheidung von Schichten aus der Plasmaphase wird oft als Plasmopolymerisation bezeichnet, da die Abscheidung, in Anlehnung an die Kunststoffherstellung, aus gleichen mikroskopischen Einheiten zu einem Festkörper geschieht. Die Schicht repräsentiert noch zum Teil die ursprünglichen Ausgangsstoffe und wird aus diesem Grund auch als Plasmapolymer bezeichnet.

In den folgenden beiden Teilabschnitten werden quarzartige und Siliziumnitrid-Schichten vorgestellt und ihre Eigenschaften mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) untersucht.

4.3.1 Quarzartige Schichten

Die Abscheidung von Siliziumoxid SiO_x aus einem Plasma erzeugt eine größtenteils amorphe Struktur in der Schicht. Das Beispiel eines FTIR-Spektrums in Abb. 4.6 zeigt eine große Ähnlichkeit zum Absorptionsspektrum, welches kristallines, stöchiometrisches SiO_2 , also Quarz, erzeugt. Die Schichten werden deshalb oft als quarzartig bezeichnet und sollen hier kurz Quarzschichten genannt werden.

Zur Herstellung der dünnen Schichten aus einem Niederdruckplasma eignet sich die Umsetzung eines siliziumhaltigen Ausgangsstoffes mit einem Überschuß von Sauerstoff. Als Siliziumspender wurde Hexamethyldisiloxan (HMDSO), ein handelsübliches Silikonöl, verwendet. Die Struktur ist in Abb. 4.5 schematisch dargestellt.

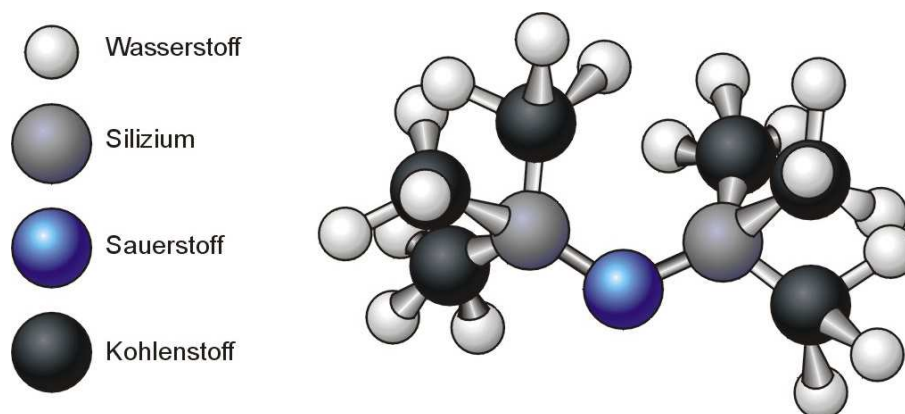
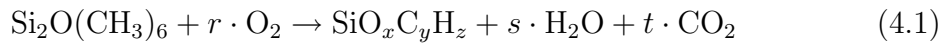
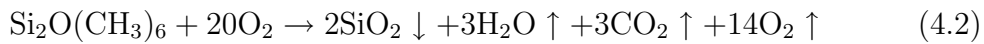


Abbildung 4.5: Struktur des Silikonöls HMDSO.

Im HMDSO sind um eine Silizium-Sauerstoff-Silizium-Gruppe sechs Methylgruppen (Kohlenstoffatom mit drei Wasserstoffatomen) angeordnet. Der Schmelzpunkt liegt bei -59°C und der Siedepunkt bei 100°C , so daß HMDSO bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit ist. Da der Dampfdruck bei Normbedingungen (1013hPa, 20°C) 20hPa beträgt, verdampft das HMDSO im Niederdruck und liegt zur Einleitung in das Plasma gasförmig vor. Erst bei großen Flüssen, bei denen große Mengen des HMDSOs benötigt werden, muß genügend Verdampfungswärme aus einer aktiven Heizung zugeführt werden. Die Reaktion findet folgendermaßen statt:



In Gl. 4.1 wird die Summenformel der zahlreichen Reaktionen im Plasma nicht stöchiometrisch wiedergegeben. Das abgeschiedene Siliziumoxid $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, welches aus den Bruchstücken des HMDSOs aufgebaut ist, besitzt immer noch Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, die an der Si_2O -Gruppe haften bleiben und durch die Erweiterung C_yH_z angezeigt werden. Die Methylgruppen CH_3 , die entfernt werden konnten, werden zu gasförmigem Wasser und Kohlendioxid oxidiert und über das Pumpsystem abgeführt. Um eine möglichst stöchiometrische Quarzschicht, also SiO_2 , mit möglichst geringem Anteil an Kohlenwasserstoffen aus den Methylgruppen zu bekommen, wird die Reaktion mit einem Überschuß an Sauerstoff betrieben. Dabei kann das „r“, welches den Sauerstoffanteil angibt, bis zu 20 betragen. Die Gleichung lautet dann:



Die Zusammensetzung der Molekülgruppen, die das Netzwerk der Schicht bilden, kann mittels der FTIR-Absorptionsspektren ermittelt werden (s. Kap. 3.1). Die Abb. 4.6 zeigt ein typisches ATR-Absorptionsspektrum einer Quarzschicht, die auf einer Aluminiumfolie als Substrat abgeschieden wurde. Die Aufnahme überspannt den typischen Wellenzahlbereich von 4000 bis 400cm^{-1} . In das Spektrum sind die Positionen der typischen Absorptionsbanden eingezeichnet. Die zugehörigen Molekülschwingungen sind durch eckige Klammern gekennzeichnet. In der Tab. 4.3 sind die auftretenden Absorptionsbanden systematisch aufgelistet. Die Schwingungsmoden und -formen, insbesondere die bildliche Darstellung der Bewegung der Atome zueinander sowie die Anordnung der Molekülgruppierungen sind in [41] dargestellt. Bei Quarz befinden sich die Wellenzahlen der Absorptionsbanden für die SiO-Hauptkomponente im Bereich zwischen 1200 und 400cm^{-1} . In Abb. 4.6 zeigt sich für das

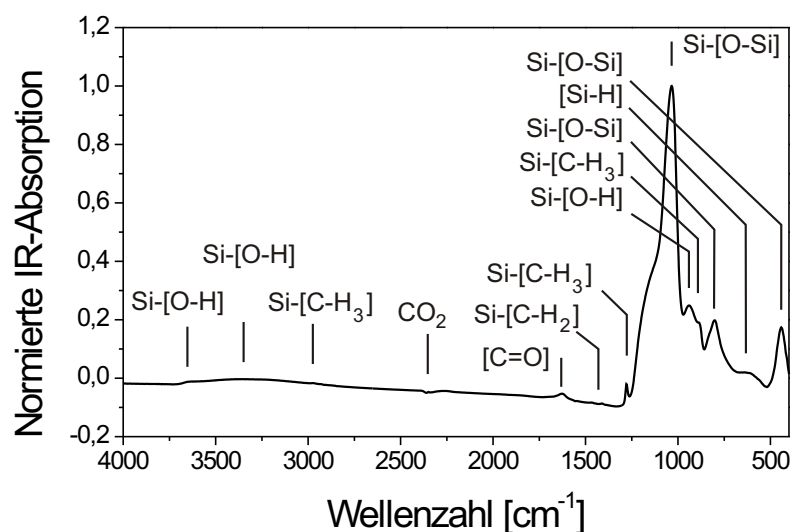


Abbildung 4.6: Absorptionsspektrum einer dünnen Plasmapolymers-Quarzsicht. Eingezeichnet sind die Wellenzahlen der auftretenden Absorptionsbanden. Die zugehörigen Molekülschwingungen sind durch eckige Klammern gekennzeichnet. Die CO_2 -Absorption stammt von der Atmosphäre im Spektrometer.

SiO -Netzwerk eine scharfe, schmale Bande bei 1050cm^{-1} , die eine Schulter zu höheren Wellenzahlen besitzt. Die Schulter beruht auf einer Unsymmetrie der Bindungen der Siliziumatome zu ihren Sauerstoffnachbarn [63]. Eine weitere Bande liegt am rechten Rand des Wellenzahlbereichs bei 450cm^{-1} . Eine dritte, schwache Si-O-Bande liegt bei 800cm^{-1} . Sie ist teilweise durch andere Absorptionsbanden verdeckt. Diese drei Banden zeigen den SiO-Anteil der Schicht. Die Breite und Form der Bande bei 1050cm^{-1} zeigt, daß es kein kristallines Material ist. Es handelt sich vielmehr um einen überwiegend amorphen Zustand des SiO_x -Netzwerkes, der eingebettete nanokristalline Bereiche enthält. Die Position des Bandenmaximums korreliert mit dem Sauerstoffgehalt in der Schicht [63]. Dabei haben einzelne Sauerstoffatome in einer amorphen Siliziumschicht eine Absorption bei 940cm^{-1} , SiO bei 1000cm^{-1} und stöchiometrisches SiO_2 bei 1075cm^{-1} . Die Position des Bandenmaximums wird linear

mit dem Sauerstoffgehalt verknüpft. Es gilt [63]:

$$x = \frac{\bar{\nu} - 940\text{cm}^{-1}}{67,5} \quad (4.3)$$

Für die Si-O-Si-Bande in Abb. 4.6 wird $\bar{\nu}=1034\text{cm}^{-1}$ ermittelt. Daraus folgt für die Zusammensetzung: $\text{SiO}_{1,4}$. Das Beispiel einer Plasmapolymere-Quarzschiicht zeigt im Gegensatz zu einem kristallinen Quarzmaterial eine unterstöchiometrische Besetzung der Sauerstoffkomponente. Daraus läßt sich schließen, daß die Si-O-Si-Struktur des HMDSOs nicht vollständig mit Sauerstoff oxidiert werden kann. Sowohl Si-Si-Bindungsstrukturen, Kohlenwasserstoffreste als auch Wasserstoffanteile reduzieren somit den Sauerstoffgehalt. Der Einfluß eines unterschiedlichen Anteils von Sauerstoff im Plasma auf den Sauerstoffgehalt in der Schicht zeigt sich am deutlichsten im FTIR-Spektrum. In Abb. 4.7 sind systematisch die Absorptionsspektren der Mischungsverhältnisse von HMDSO: $\text{O}_2=1:1$ bis hin zu $1:20$ dargestellt. Die Wellenzahl ist für den interessanten Bereich von 1500 bis 400cm^{-1} dargestellt. Auf Anhub kann ein gegensätzliches Verhalten zwischen den Banden der SiO-Gruppen und den Banden, die von CH-Gruppierungen stammen, beobachtet werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt steigen die SiO-Banden bei 1070 , 800 und 450cm^{-1} an, und die Banden bei 1260 und 840cm^{-1} werden geringer, da die Methylgruppierungen mit dem überschüssigen Sauerstoff in der Gasphase durch Oxidation entfernt werden. Bei einem Mischungsverhältnis von $1:20$ sind nahezu keine Kohlenwasserstoffe mehr in der Schicht eingebaut.

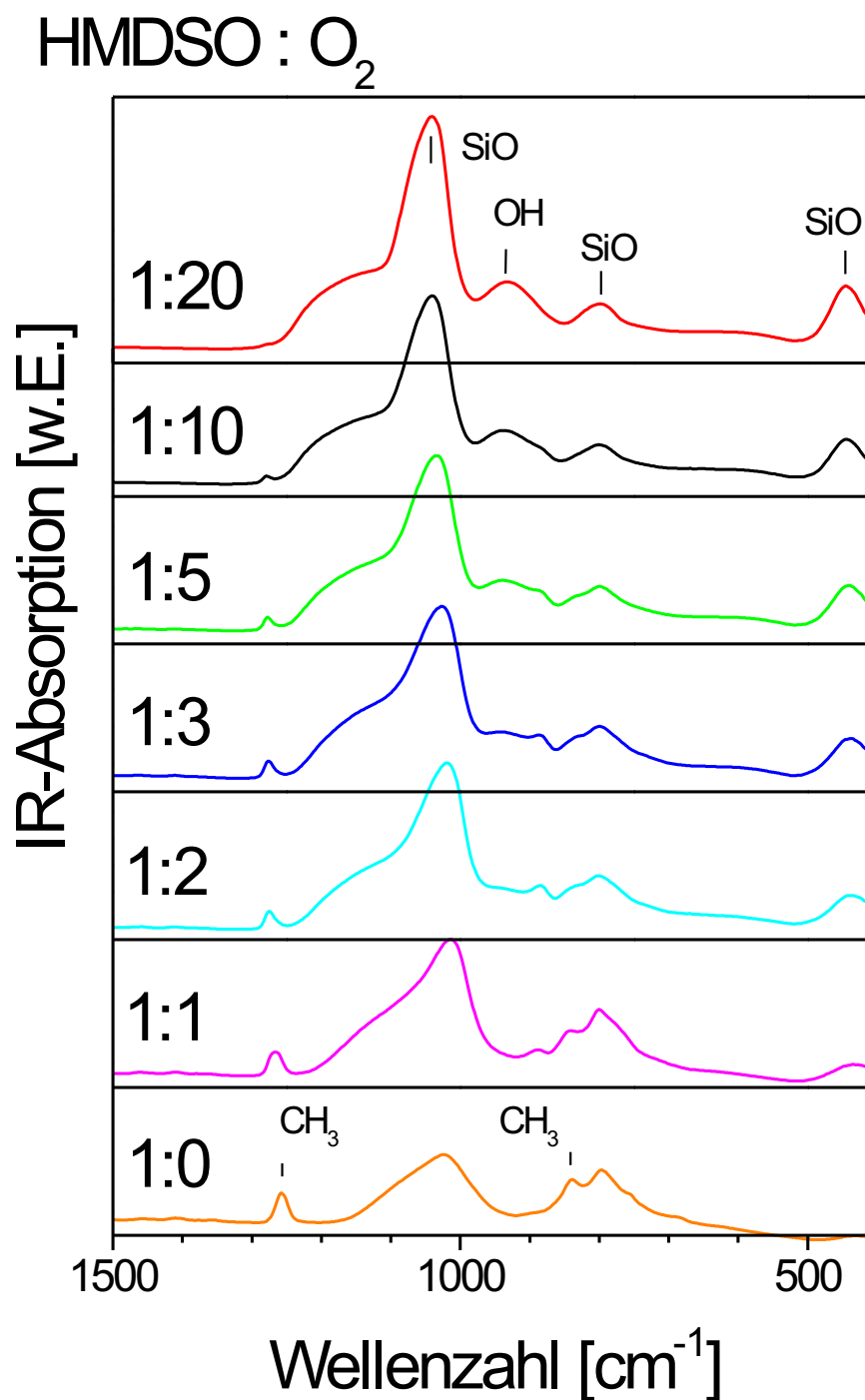


Abbildung 4.7: FTIR-Absorptionsspektren von Quarzschichten aus verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die Spektren sind in dem Wellenzahlbereich von 1500 bis 400cm⁻¹ dargestellt. Um Veränderungen an den Absorptionsbanden besser aufzeigen zu können, sind die Spektren übereinander angeordnet.

Der Sauerstoffgehalt in den Schichten variiert sehr stark. In Abb. 4.8 ist die Posi-

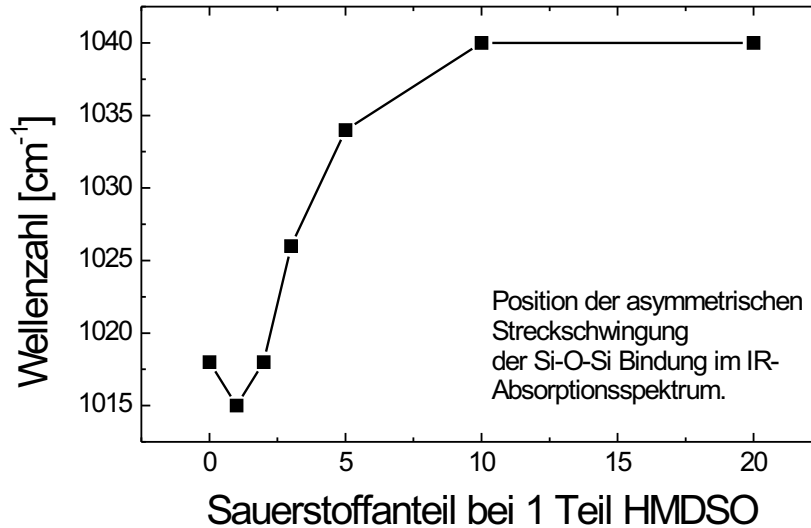


Abbildung 4.8: Positionsverschiebung der asymmetrischen Streckschwingung der Si-[O-Si]-Bindung im IR-Absorptionsspektrum in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Gasphase.

tion des Bandenmaximums der asymmetrischen SiO-Streckschwingung über dem Mischungsverhältnis dargestellt. Die Bandenposition der SiO-Bande schiebt von 1015cm^{-1} bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 hin zu 1040cm^{-1} bei einer Mischung von 1:20. Durch Gl. 4.3 kann der Sauerstoffgehalt ermittelt werden. Bei einer Mischung von 1:1 kommen auf ein Siliziumatom im Schnitt 1,1 Sauerstoffatome, also $\text{SiO}_{1,1}$. Bei 1:20 erhöht sich der eingebaute Sauerstoff auf 1,5 Atome pro Silizium.

Im Ausgangsmaterial HMDSO ist ein großer Anteil an Kohlenwasserstoffen enthalten. Diese werden zum Teil in die Schicht eingebaut. Bei den fünf Wellenzahlbereichen $\bar{\nu}=2960, 2900, 1357, 1260$ und 840cm^{-1} können die Absorptionen der CH-Anteile beobachtet werden. Eine leicht zu beobachtende Absorptionsbande ist die der symmetrischen Deformation der CH_3 -Gruppe bei 1260cm^{-1} . Die Bandenposition hängt jeweils davon ab, wieviel weitere Methylgruppen an dem Stützsiliziumatom hängen, an welchem die CH_3 -Gruppe aufgeknüpft ist [64, 65]. Die Abb. 4.9 zeigt die symmetrische Deformations-Schwingungsmode der CH_3 -Gruppe, wie sie durch die Bindung zum Schichtmaterial beeinflusst wird. Da das Kohlenstoffatom bei dieser

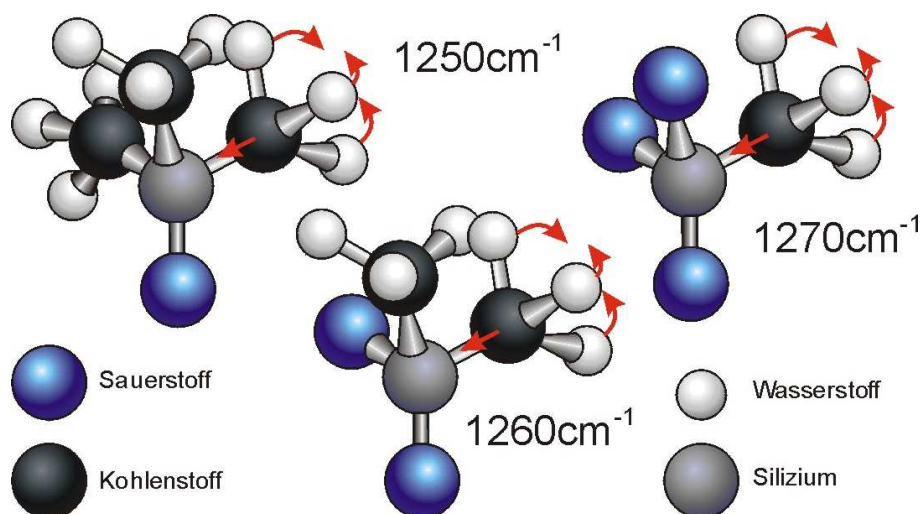


Abbildung 4.9: Einfluß der nächsten Umgebung des Siliziumatoms auf die symmetrische Deformationsschwingung der CH₃-Gruppe

Schwingungsform eine direkte Bewegung gegen das Siliziumatom ausführt, wird die Schwingung durch die Rückbindung des Siliziumatoms zum Festkörper beeinflusst. Werden zwei der drei Methylgruppen am Siliziumatom sukzessive durch Sauerstoffatome ersetzt, so findet die Schwingung bei höheren Wellenzahlen statt. Die Wellenzahl des Bandenmaximums für die symmetrische Deformationsschwingung der CH₃-Gruppe lautet [65]:

$$\bar{\nu}([CH_3] - Si - O_n - (CH_3)_{2-n}) = (1250 + n \cdot 10) cm^{-1} \quad (4.4)$$

Der Parameter „n“ kann die Werte 0, 1 und 2 annehmen. In Abb. 4.10 ist die Wellenzahl des Bandenmaximums der Absorption für verschiedene Sauerstoffanteile in der Gasmischung aufgetragen. Bei der Schicht, die aus reinem HMDSO abgeschieden wurde, befindet sich das Bandenmaximum bei 1257cm⁻¹. Die Bande ist durch die zwei Schwingungsformen mit drei und zwei Methylgruppen (siehe Abb. 4.9), die bei 1250 und 1260cm⁻¹ absorbieren, zusammengesetzt. Schon ein Mischungsverhältnis zu gleichen Teilen erzeugt eine Schichtzusammensetzung, bei der die CH₃-Bande nach 1267cm⁻¹ verschoben wird. Sie entsteht hauptsächlich aus den beiden Moden mit einer und zwei Methylgruppen. Bei einem Mischungsverhältnis von einem Teil HMDSO zu zwei Teilen Sauerstoff liegt die CH₃-Bande bei 1274cm⁻¹. Hier kommt noch eine weitere Schwingungsmode hinzu, bei der durch den zunehmenden Sauerstoffgehalt eine oder mehrere CH₃-Gruppen durch OH-Gruppen ersetzt werden [66]. Durch die zusätzlichen polaren Gruppen am Siliziumatom entsteht ein induk-

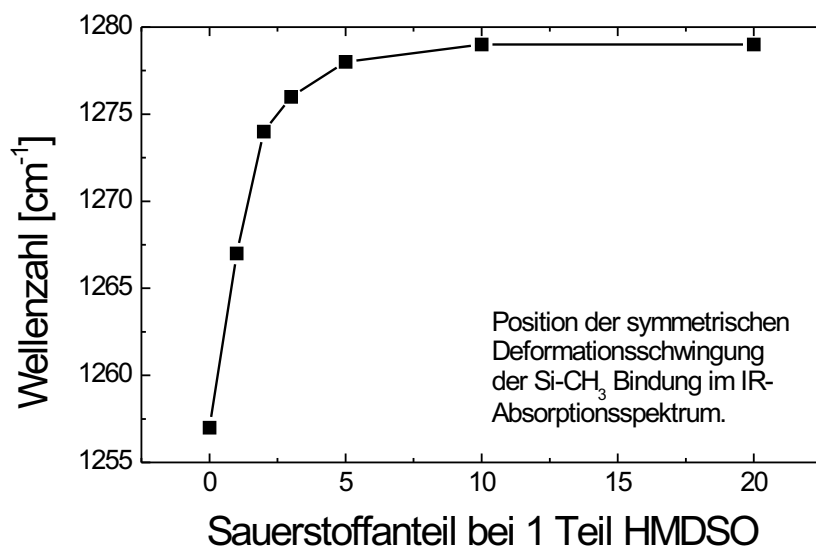


Abbildung 4.10: Bandenposition der symmetrischen Deformationsschwingung der CH₃-Gruppe für verschiedene Gasmischungen.

tiver Effekt auf die CH₃-Gruppen, der deren Absorptionsfrequenz zu noch höheren Wellenzahlen schiebt [41]. Ab etwa einem Mischungsverhältnis von HMDSO:O₂=1:5 bleibt die Bande bei der Position 1279⁻¹ auch bei höheren Sauerstoffzugaben stehen. Durch die größere Sauerstoffzugabe im Mischungsverhältnis findet neben der Verschiebung der Bande auch eine vermehrte Reaktion mit den CH₃-Gruppen statt, die sich in der abnehmenden Intensität der CH_x-Absorptionsbanden äußert. Bei einem Mischungsverhältnis von 1:20 kann die Absorptionsbande kaum noch nachgewiesen werden, so daß eine nahezu anorganische Schicht vorliegt.

Durch die Kohlenwasserstoffanteile verliert die Schicht an Festigkeit und bekommt eine Eigenschaft, die an ein typisches Kunststoffmaterial erinnert. Die CH_x-Gruppen und -Ketten an der Oberfläche erzeugen einen hydrophoben Charakter, der durch zusätzliche Wasserstoffbeimengung in der Gasphase verstärkt werden kann. Die Reduzierung der Kohlenwasserstoffe zeigt sich in der Schichtkomposition, die zunehmend anorganisch wird. Sie gewinnt damit eine immer größere Härte. Die Oberfläche wird zunehmend durch O-Gruppen (Carbonyl) und OH-Gruppen (Hydroxid) gebildet, die der Schicht einen hydrophilen Charakter verleihen. Aus den Absorptionsbanden bei 3620, 3380 und 940cm⁻¹ kann auf den Anteil an OH-Gruppen geschlossen werden, die in die Schicht eingebaut werden.

Die Abscheidung aus dem HMDSO:O₂-System ermöglicht quarzartige Schichten, die durch Einstellen des Mischungsverhältnisses unterschiedlichste Schichteigenschaften besitzen. Für die Herstellung von Barrierschichten ist vor allem die Härte und die chemische Beständigkeit von Bedeutung. Damit aber die Schicht auf dem Substrat eine gute Haftung aufweist, kann die Schichtzusammensetzung kontinuierlich angepaßt werden.

4.3.2 Siliziumnitridschichten

Ein anderes Schichtmaterial ist das Siliziumnitrid, welches ein bekanntes Material aus der Halbleitertechnik ist, wo es unter anderem als Isolator in Feldeffekt-Transistoren (FET) eingesetzt wird. In der Materialentwicklung wird Siliziumnitrid als Komponente in keramischen Werkstoffen eingesetzt. Für die plasmatechnologische Darstellung von Siliziumnitrid konnte kein geeignetes Silikonöl, welches mit Stickstoff in der Plasmaphase reagiert, gefunden werden, wie es bei Siliziumoxid der Fall ist (Kap. 4.3.1). Es wurde auf die Ausgangsstoffe, die aus der Halbleitertechnik bekannt sind, zurückgegriffen. Die Darstellung geschieht durch die Umsetzung von gasförmigem Monosilan SiH₄ mit Ammoniak NH₃. Ammoniak wird anstatt des Stickstoffs N₂ verwendet, da Stickstoff durch die 3fach-Bindung im Molekül schwer zu dissoziieren ist. Es können so höhere Ausbeuten erreicht werden, da durch einfaches Entfernen der Wasserstoffatome des Ammoniaks atomarer Stickstoff gewonnen wird. In Abb. 4.11 sind die beiden Ausgangsstoffe dargestellt. Beide Stoffe gehö-

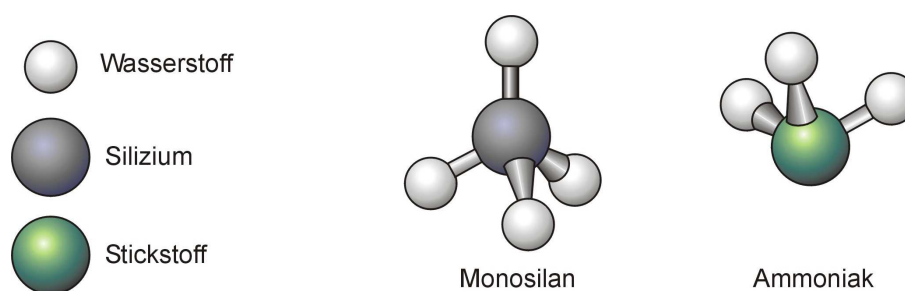
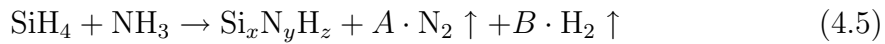


Abbildung 4.11: Struktur von Silan und Ammoniak.

ren zu den Gefahrenstoffen. Das Monosilan ist ein hochentzündliches, farbloses Gas, welches sich in Anwesenheit von Sauerstoff und sauerstoffhaltigen Stoffen spontan entzündet [67, 68, 69]. Ammoniak ist ein korrosives Gas, welches ätzend auf Augen, Atmungssystem und Haut wirkt [70, 71]. Da Silan spontan an Luft zu SiO₂ verbrennt

und Ammoniak unterhalb der maximal erlaubten Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) sehr stark riecht, können Undichtigkeiten sehr schnell detektiert werden. Bei der Reaktion im Plasma reagiert das Silan mit dem Ammoniak nach folgender Reaktionsgleichung:



Wie in der Gl. 4.5 angenommen, wird bei der Abscheidung Wasserstoff, welcher von den Ausgangsprodukten stammt, die nach Abspaltung von einem oder mehreren Wasserstoffatome noch Restatome besitzen, mit in das Siliziumnitrid eingebaut. Diese reagieren zu Zwischenprodukten, die dann auf dem Substrat die Schicht bilden. Ein Teil des Wasserstoffs in der Schicht entsteht bei der Reaktion nach Gl. 4.5 durch zusätzlich freie radikalische Bindungen. Man nennt sie auch *dangling bonds*, die durch freien Wasserstoff abgesättigt werden.

Das Siliziumnitrid besitzt einen überwiegend amorphen Charakter, da es durch ein stark verzweigtes Netzwerk aus unterschiedlichen Molekülgruppen gebildet wird. Die Zusammensetzung kann durch FTIR-Absorptionsspektroskopie an den Schichten ermittelt werden (Kap. 3.1). Ein typisches IR-Absorptionsspektrum von Siliziumnitrid zeigt Abb. 4.12, die eine ATR-Aufnahme einer dünnen SiN-Schicht auf einer Aluminiumfolie darstellt. Der typische Wellenzahlbereich erstreckt sich von 4000 bis 400cm^{-1} . Die Absorptionsbande des Si-N-Netzwerkes befindet sich im Bereich zwischen 1000 und 400cm^{-1} . Die Hauptbande der [Si-N]-Absorption liegt bei 820cm^{-1} . Da aber in dem größtenteils amorphen Netzwerk viele strukturelle Variationen vorkommen, weiten sich die Absorptionen bis in den Bereich von 1000cm^{-1} aus. Ebenso können im Si-N-Netzwerk Konfigurationen auftreten, die auch unterhalb von 820cm^{-1} Absorptionsbanden besitzen. In Tab. 4.3 sind die Banden der vorkommenden Absorptionen aufgelistet.

In diesem Netzwerk aus Silizium- und Stickstoffatomen sind vor allem noch große Wasserstoffanteile enthalten. In Abb. 4.12 können zahlreiche Banden identifiziert werden, die auf Absorptionen einer Molekülgruppe mit Wasserstoff zurückzuführen sind. Die typische Absorption für die [N-H]-Bindung liegt bei 3330cm^{-1} . Sie ist eine sehr breite Bande und dehnt sich von 3400 bis 3000cm^{-1} aus. Die Bandenform ist unsymmetrisch, d.h. das Maximum liegt bei 3300cm^{-1} und besitzt zu höheren Wellenzahlen eine steile Flanke, während sie zu kleinen Wellenzahlen sanft abfällt. Diese Bandenform ist auf die Konfiguration des Si-N-Netzwerkes, an das das Stickstoffatom gebunden ist, zurückzuführen. Dieser Netzwerk hintergrund ändert die Schwingungseigenschaft der [N-H]-Bindung. Bei der Mächtigkeit der [N-H]-Bande wird eine

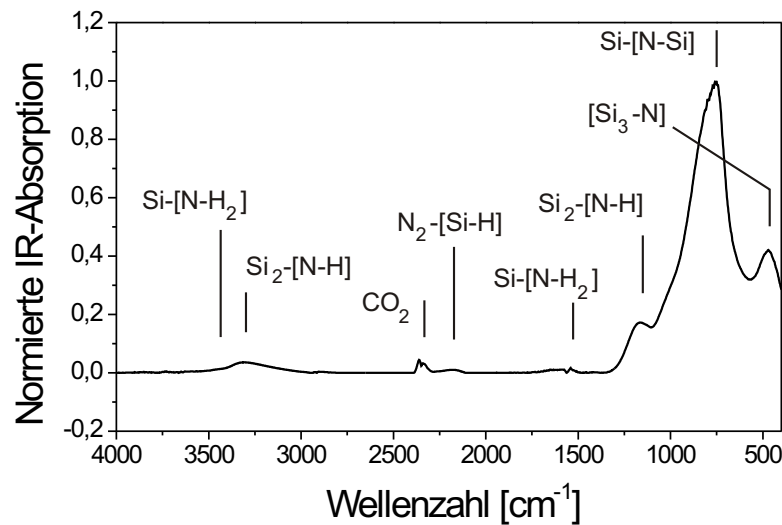


Abbildung 4.12: Typisches Absorptionsspektrum von plasmapolymersiertem Siliziumnitrid. Eingezeichnet sind die Wellenzahlen der auftretenden Absorptionsbanden. Die zugehörigen Molekülschwingungen sind durch eckige Klammern gekennzeichnet. Die CO_2 -Absorption stammt von der Gaszusammensetzung im Spektrometer.

oft sehr kleine Bande bei der Wellenzahl von etwa 3450cm^{-1} übersehen, die durch eine $[\text{N-H}_2]$ -Streckschwingung verursacht wird. Eine weitere Absorption, die einer $[\text{N-H}]$ -Schwingung zugeschrieben wird, liegt bei 1170cm^{-1} und sitzt vor den Absorptionen des Si-N-Netzwerkes. Vorgelagert vor der $[\text{N-H}]$ -Absorption liegt eine weitere, schwache $[\text{N-H}_2]$ -Absorption bei 1550cm^{-1} . Die chemische und strukturelle Zusammensetzung der SiN-Schicht und damit ihre physikalischen Eigenschaften können durch das Mischungsverhältnis von Silan zu Ammoniak gesteuert werden.

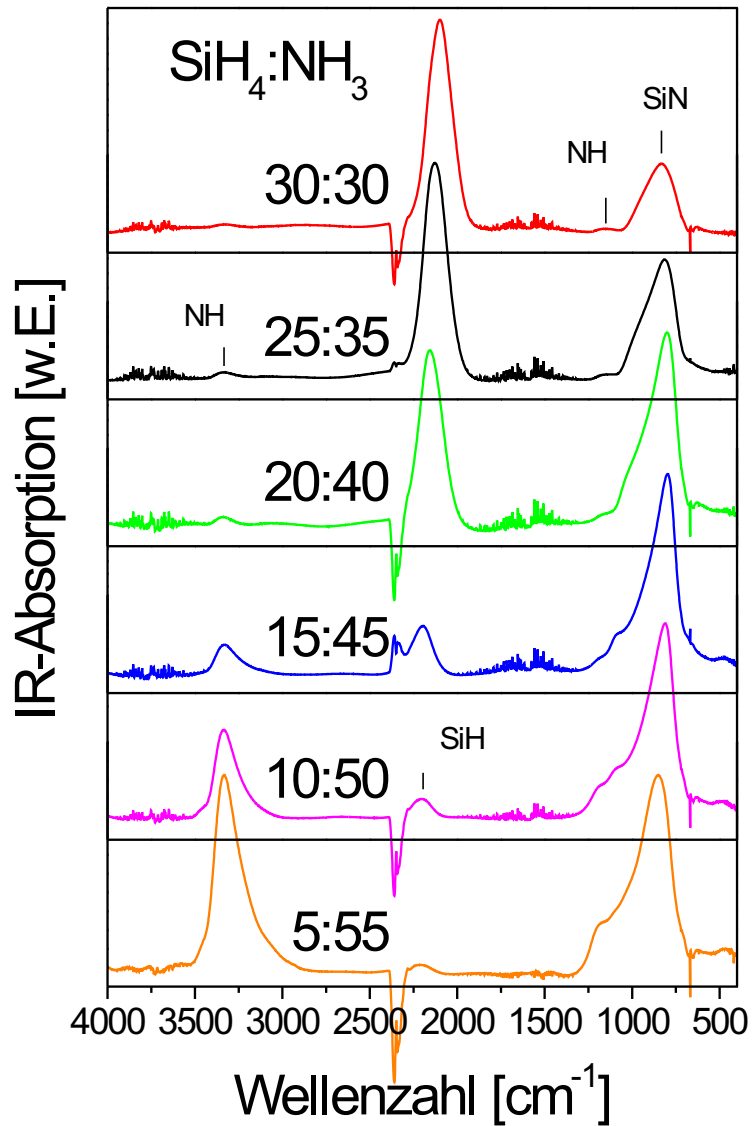


Abbildung 4.13: FTIR-Absorptionsspektren von Siliziumnitridschichten aus verschiedenen Mischungsverhältnissen. Die Spektren sind in dem Wellenzahlbereich von 4000 bis 400cm^{-1} dargestellt. Um Veränderungen an den Absorptionsbanden besser darstellen zu können, sind die Spektren übereinander angeordnet.

In Abb. 4.13 sind die FTIR-Absorptionsspektren von Siliziumnitridschichten dargestellt, die aus unterschiedlichen Mischungen abgeschieden wurden. Die Spektren reichen über den Wellenzahlbereich von 4000 bis 400cm^{-1} . Wie beschrieben, kann anhand der Banden die durch Wasserstoffschwingungen hervorgerufen werden, der große Anteil des Wasserstoffs verdeutlicht werden. Die Spektren zeigen über die Mischungen von 5:55 bis 30:30 ein gegensätzliches Verhalten der Wasserstoffbestimmten Banden SiH und NH. Aus einer ammoniakreichen Gasphase scheidet sich eine Siliziumnitridschicht ab, die nur geringste Anteile an SiH-Bindungen besitzt. Das bedeutet, daß der größte Teil der Siliziumatome als Bindungspartner nur Stickstoffatome hat. Die Stickstoffatome hingegen sind so zahlreich in diesem Netzwerk vorhanden, daß sie viele Bindungen zu Wasserstoffatomen besitzen. Wird der Anteil des Ammoniaks reduziert, können Schichten erzielt werden, die nahezu keine Anteile an NH-Bindungen besitzen. Da die Stickstoffkomponente in der Gasphase reduziert wird, gehen die Siliziumatome in zunehmendem Maße Bindungen zu Siliziumatomen ein. In Abb. 4.14 ist die SiH-Gruppe mit verschiedenen Stickstoff-

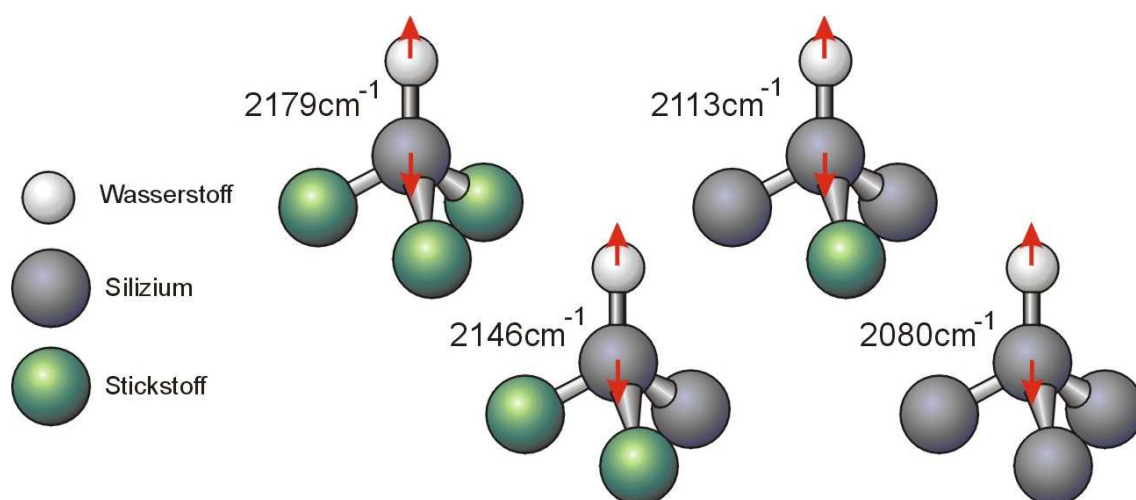


Abbildung 4.14: Einfluß der Bindungsstruktur auf die Schwingung der SiH-Bande.

konfigurationen schematisch dargestellt. Die Schwingungsform, die sie ausführt, ist eine Streckerschwingung. Das Siliziumatom wird trotz seiner 28fach größeren Masse ebenfalls eine Schwingungsbewegung relativ zum Schwerpunkt durchführen und wird deshalb von seinen anderen Bindungspartnern beeinflusst [72]. Die Wellenzahl der Schwingung mit drei Stickstoffpartnern, die zusammen eine Masse von $3 \times 14\text{u}$ besitzen, liegt bei 2179cm^{-1} , wogegen eine Umgebung von drei Siliziumatomen die Wellenzahl auf 2080cm^{-1} erniedrigt. Dazwischen liegen die Schwingungsformen, bei

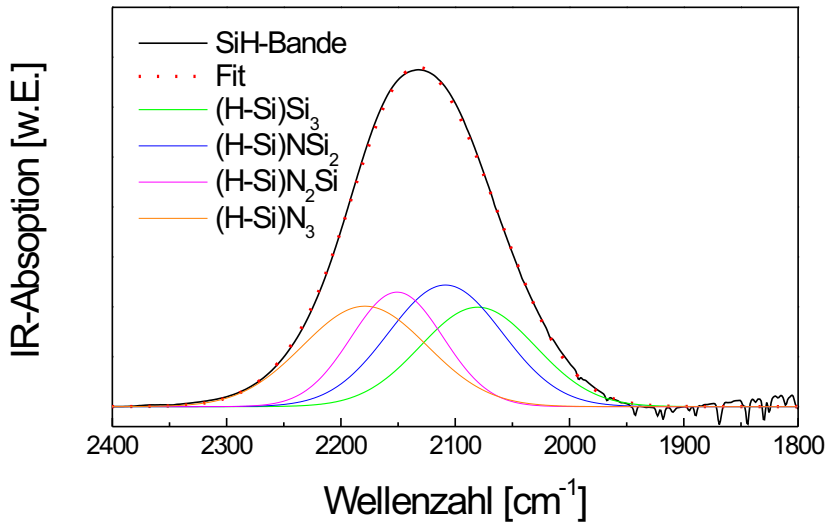


Abbildung 4.15: Simulation der SiH-Schwingungsbande.

denen jeweils ein Silizium- ein Stickstoffatom ersetzt. Die Formel für die Wellenzahl des Bandenmaximums kann folgendermaßen geschrieben werden [72].

$$\bar{\nu}([H - Si]N_nSi_{3-n}) = (2080 + n \cdot 33) \text{cm}^{-1}. \quad (4.6)$$

Dabei ist „n“ wieder eine ganze Zahl mit $0 \leq n \leq 3$. In der Siliziumnitridschicht werden je nach Abscheidebedingung die verschiedenen Gruppierungen unterschiedlich häufig vorkommen. Die Absorptionsbande setzt sich aus einer Superposition der Einzelabsorptionen zusammen. In Abb. 4.15 ist ein Beispiel für die Absorptionsbande der SiH-Schwingung gezeigt. Das Maximum liegt bei $2132,3 \text{cm}^{-1}$, also etwa in der Mitte des Wellenzahlbereichs, den die Gl. 4.6 umspannt. Die Mischung von Silan und Ammoniak, aus der die Schicht hergestellt wurde, lag bei einem Verhältnis von 25:35. In die Abbildung sind die vier simulierten Einzelschwingungen eingezeichnet. Die Summe ergibt die Fitkurve, die in die Graphik als gepunktete Kurve eingezeichnet ist und die Absorptionsbande sehr gut reproduziert. Trägt man die Bandenposition der SiH-Absorptionsbande über der Mischung auf, wie es in Abb. 4.16 dargestellt ist, so zeigt sich, daß bis zu einer 25%igen Zugabe von Silan zu Ammoniak nahezu alle Siliziumatome Stickstoffatome als Bindungspartner besitzen.

In dem Plasmapolymere des Siliziumnitrids weicht die Zusammensetzung je nach Mischungsverhältnis stark vom stöchiometrischen Si_3N_4 ab.

Für den Einsatz bei den Dünnschichtsolarmodulen sind vor allem die Siliziumnitridschichten als Isolations- und Diffusionsbarrieren interessant, bei denen die Silizium-

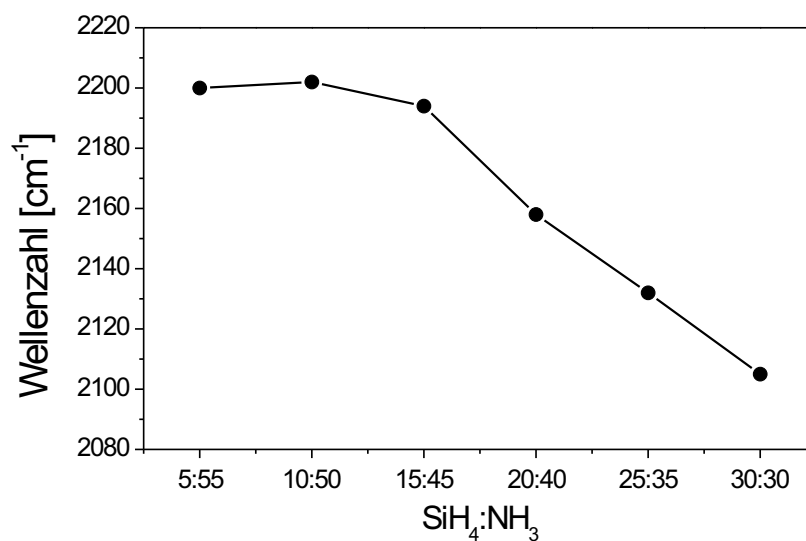


Abbildung 4.16: Position des SiH-Bandenmaximums.

atome Stickstoffatome als Partner haben, also bei Mischungsverhältnissen bis 12% Silan in der Gasphase. Sie besitzen eine ausgezeichnete Stabilität gegen Temperaturschwankungen, wie sie beim Solarzellenprozeß auftreten, und sind durch sehr gute Barriereigenschaften gekennzeichnet. Die siliziumreichen Siliziumnitridschichten aus Mischungsverhältnissen darüber werden vor allem in der kristallinen Silizium-Solarzellentechnik als Oberflächen-Passivierungsschichten eingesetzt. Die Abscheidung, Charakterisierung und Anwendung werden in [73, 74, 75] genauer beschrieben.

| Wellenzahl | Bereich | Gruppe | Schwingungsform | Struktur | Literatur |
|------------|---------------|------------------|----------------------|--|----------------------|
| 630 | | Si-H | Biege- | Si ₃ -[Si-H] | [76, 72] |
| 880 | 843-920 | Si-H | | H-[Si-H] | [41] |
| 940 | 923-965 | Si-H | | H-[Si-H] | [41] |
| 2.000 | | Si-H | Streck- | Si ₃ -[Si-H] | [76] |
| 2.100 | 2.080 - 2.180 | Si-H | Streck- | | [77, 78] |
| 2.100 | 2.080 - 2.180 | Si-H | Streck- | | [33, 72, 41] |
| 2.080 | | Si-H | Streck- | [H-Si]-Si ₃ | [72] |
| 2.113 | | Si-H | Streck- | [H-Si]-Si ₂ N | [72] |
| 2.146 | | Si-H | Streck- | [H-Si]-SiN ₂ | [72] |
| 2.179 | | Si-H | Streck- | [H-Si]-N ₃ | [72, 79] |
| 2.250 | | Si-H | | [H-Si]-O ₂ | [78] |
| 780 | | Si-N | Streck- | HSi ₂ -[Si-N]-Si ₂ | [72] |
| 820 | 830-890 | Si-N | Streck- | [N-Si]-Si ₂ H | [72, 78, 77] |
| 820 | 830-950 | Si-N | Streck- | | [41] |
| 885 | | Si-N | Streck- | [Si-N]-SiH | [72] |
| 1.000 | | Si-N | Streck- | [N-Si]-SiNH | [72] |
| 1.170 | 1.100-1.250 | Si-N | | [Si-N]-H ₂ | [41] |
| 450 | | Si-O | Antisymm. Def. (oop) | [Si-O]-Si | [33, 79, 78] |
| 800 | | Si-O | Antisymm. Def. (ip) | [Si-O]-Si | [33, 78] |
| 1.070 | 1.030-1.090 | Si-O | Streck- | [Si-O]-Si | [33, 41, 77, 79, 78] |
| 1.170 | | N-H | Schaukel- | Si ₂ -[N-H] | [79, 72, 78] |
| 1.180 | | N-H | Biege- | | [80] |
| 3.330 | 3.300 - 3.350 | N-H | Streck- | Si ₂ -[N-H] | [72, 77, 78] |
| 1.550 | | N-H ₂ | Biege- | | [72] |
| 3.450 | | N-H ₂ | Streck- | | [80] |
| 480 | 430 - 490 | Si-Si | Pump- | [Si ₃ -N] | [78] |
| 940 | 930-940 | OH | | Si-[O-H] | [33, 78] |
| 3.380 | 2.280-3.500 | OH | | | [33, 41, 79] |
| 3.620 | 3.590-3.650 | OH | | | [41, 79] |
| 840 | | CH ₃ | Schaukel- | Si-[CH ₃] | [33] |
| 1.260 | | CH ₃ | Symm. Def. | Si-[CH ₃] | [33] |
| 1.408 | | CH ₂ | Antisymm. Def. | Si ₂ -[CH ₂] | [33] |
| 2.900 | | CH ₃ | Symm. Streck. | Si-[CH ₃] | [33] |
| 1.408 | | CH ₂ | Antisymm. Streck. | Si-[CH ₃] | [33] |

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der FTIR-Absorptionsbanden

4.4 Erhöhung der Schichtstabilität gegen Temperaturbelastung

Durch die Vorbehandlung des Substrates läßt sich sowohl eine Steigerung der Haftung als auch eine Verminderung der inneren Spannung in der Schicht erzielen und somit die Stabilität der Schichten erhöhen. Dies hat zur Folge, daß das Temperaturfenster, in dem die Schicht stabil bleibt, bis etwa 600°C erhöht werden kann. Dies genügt jedoch noch nicht, um die Absorberstruktur zuverlässig abscheiden zu können. Jede Veränderung am Substrat und geringste Variationen in der Schichtdicke und -komposition erzeugen unter Umständen eine Rißstelle, die zu scheinbar zufälligen Ausfällen führt. Um eine sichere Funktion der Barriere zu gewährleisten, wird die Substrattemperatur bei der Schichtabscheidung erhöht. Die Idee dabei ist, die streßfreie Schichtabscheidung bei erhöhten Substrattemperaturen zu gestalten, um bei den hohen Temperaturen geringere Spannungen aufzubauen. Das bedeutet, daß die Schicht nach Abkühlen auf Raumtemperatur RT, unter Kompressionsspannungen steht. In Abb. 4.17 sind die relativen Längenausdehnungsdifferenzen ΔL für die beiden Substrattemperaturen über den relevanten Temperaturverlauf von 50 bis 750°C aufgezeigt. Über diesen großen Temperaturbereich darf der relative Längenausdehnungskoeffizient α nicht mehr als konstant angesehen werden [81]. Wie in Gl. 4.7 gezeigt, kann die relative Längenzunahme $\frac{\Delta L}{L_0}$ nach höheren Gliedern entwickelt werden:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \quad (4.7)$$

β ist um etwa 3 Größenordnungen kleiner als α , bringt aber bei den weiten Temperaturverläufen einen deutlichen Beitrag. Im Vergleich zu β ist jedoch γ vernachlässigbar und wird bei den Betrachtungen nicht mit einbezogen. Für die Stabilität der Barrierschicht ist die Längenausdehnung des Substrates im Vergleich zu seiner eigenen wichtig, es ist also von Bedeutung, unter welchem Streß die Schicht steht. Es gilt für die Differenz der relativen Längenausdehnung:

$$\begin{aligned} \Delta L &= \frac{\Delta L_{\text{Substrat}}}{L_0} - \frac{\Delta L_{\text{Schicht}}}{L_0} \\ &= (\alpha_{\text{Substrat}} - \alpha_{\text{Schicht}})T + (\beta_{\text{Substrat}} - \beta_{\text{Schicht}})T^2 \\ &= \Delta\alpha T + \Delta\beta T^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

In Abb. 4.17 ist an der Stelle der Abscheidetemperatur der streßfreie Punkt der beiden Kurven. Bei dieser Temperatur steht die Schicht nur unter den internen Spannungen, die durch die amorphe Struktur zustande kommen. Das Substrat wirkt von

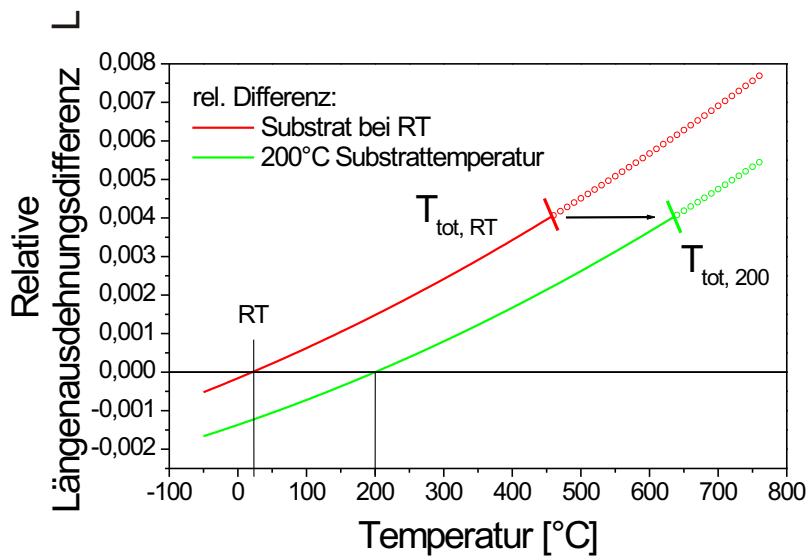


Abbildung 4.17: Darstellung der relativen Ausdehnungsdifferenz ΔL zwischen Substrat und Schicht. Im Fall der Abscheidung bei Raumtemperatur liegt die kritische Temperatur $T_{tot, RT}$, wo eine Reißbildung stattfindet, unterhalb der erforderlichen 600°C . Wird die Substrattemperatur für die Abscheidung auf 200°C erhöht, liegt die kritische Temperatur $T_{tot, 200}$ oberhalb der Grenze, so daß die Schicht stabil bleibt.

außen nicht auf die Schicht, da beide die gleiche Längenausdehnung haben. Für die Schicht, die bei RT abgeschieden wird, bedeutet die Erhöhung der Temperatur eine Erhöhung der Spannung entlang der Kurve. Dabei ist der stabile Verlauf als durchgezogener Graph dargestellt. Der kritische Bereich, an dem die Spannungen zu groß werden und die Schicht Risse bekommt, ist als Kreislinie dargestellt. Die Grenztemperatur wird mit T_{tot} bezeichnet, welche im Fall der Schicht, die bei RT abgeschieden wurde, unterhalb der erforderlichen Temperatur von 600°C liegt. In diesem Fall werden sich Risse ausbilden.

Wird die Substrattemperatur auf 200°C erhöht, so verschiebt sich der spannungsfreie Fall auf diese Temperatur. Beim Abkühlen des Substrates wird eine Kompressionsspannung in der Schicht ausgelöst, da sich das Substrat stärker verkürzt als die Schicht. Bei der Erhöhung der Temperatur für den Beschichtungsprozeß mit dem Absorber liegt die Grenztemperatur T_{tot} dafür über den geforderten 600°C , was eine

rißfreie Beschichtung ermöglicht. Die Erhöhung der Substrattemperatur kann einerseits durch eine zusätzliche Heizung erfolgen oder durch den Plasmaprozeß selbst. Die Temperaturerhöhung mittels Heizvorrichtung ist z.B. durch eine ohmsche Heizung in Form einer Substrathalterheizung oder durch einen Wärmestrahler möglich. Die Erwärmung durch das Plasma als Wärmequelle benötigt keine zusätzlichen Aufbauten und ist relativ einfach zu bewerkstelligen. Die schweren Teilchen des Plasmas, wie Ionen, Radikale und Neutrale, besitzen gegenüber der Umgebung eine höhere Temperatur, da die Elektronen durch Stöße und Rekombinationen Energie übertragen. Diese Temperatur der Gasphase beträgt je nach Leistung und Gasart etwa 1000°C [82]. Die Erhöhung der Substrattemperatur geschieht während der Plasmavorbehandlung, indem die Plasmaphase in direktem Kontakt mit dem Substrat gebracht wird.

4.5 Anpassung der Schichtdicke

Wird ein Substrat mit einer isolierenden Schicht versehen, so wird die Oberflächenbeschaffenheit des Materials einen großen Einfluß auf die Barrierenwirkung besitzen. In Tab. 4.1 sind neben den Angaben der Hersteller für die Rauhmigkeit $R_{a,l}$ die tatsächlich gemessenen Rauhmigkeiten $R_{a,m}$ aufgelistet. R_a gibt den arithmetischen Mittelwert aller Abstände von der Mittellinie an. Die gemessenen $R_{a,m}$ sind alle größer als die von den Herstellern angegebenen Werte, im Falle des Titans sogar fast doppelt so hoch. Für die Aufbringung der Schichten ist aber vor allem die maximale Rauhtiefe R_t wichtig, die ebenfalls gemessen wurde, da sie eine Aussage über die größten zu beschichtenden Unebenheiten liefert.

Die Verteilung der Oberflächenunebenheiten sind in Abb. 4.18 graphisch durch AFM-Aufnahmen dargestellt. Gezeigt sind die Oberflächenprofile einer Fläche von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ der drei Substratmaterialien. Links ist die Oberfläche einer Stahlfolie dargestellt, in der Mitte Titan und rechts Kovar. In allen drei Fällen kann das Walzprofil identifiziert werden, welches von vorne links nach rechts hinten führt. Das Stahlfoliensubstrat zeigt in den Aufnahmen die größten Rauhmigkeiten, wie auch durch die profilometrische Messung mit $R_t = 3,60 \mu\text{m}$ bestätigt wird. Die Unebenheiten scheinen willkürlich über die Fläche verteilt zu sein und ergeben ein uneinheitliches Bild. Die Titanfolienoberfläche läßt nur leicht eine Walzrichtung erkennen. Die Rauhmigkeit ist wie ein Rauschen auf der ganzen Fläche verteilt und kann mit $R_t = 2,57 \mu\text{m}$ angegeben werden. Sie liegt ein klein wenig unterhalb der Rauhtiefe

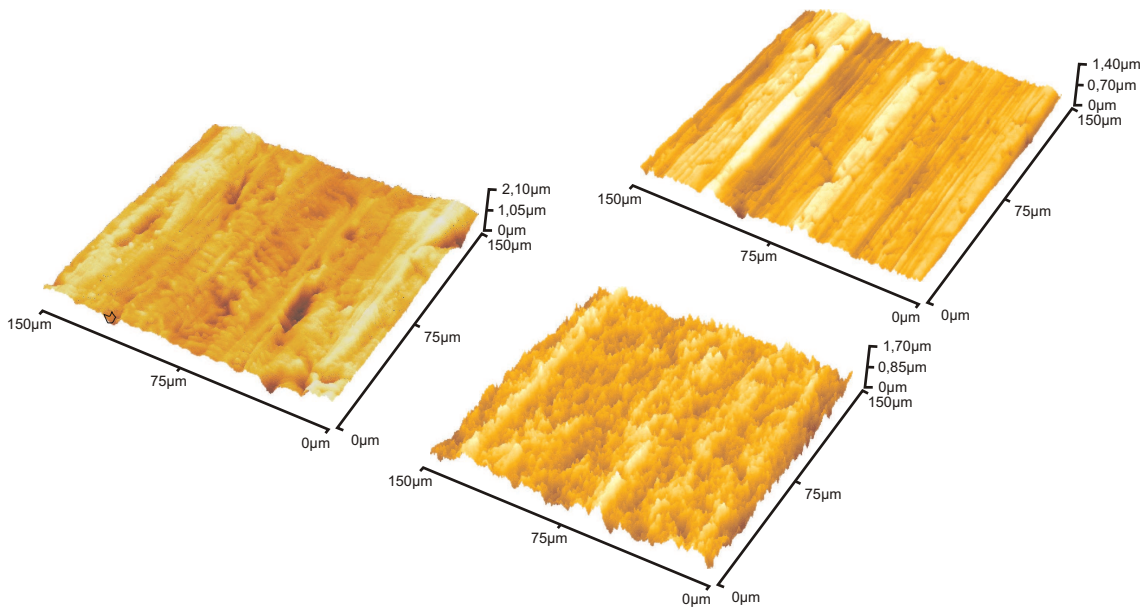


Abbildung 4.18: AFM-Oberflächenaufnahmen der Substratmaterialien.
Links: Stahlfolie, Mitte: Titanfolie, Rechts: Kovarfolie.

der Stahlfolie. Das Kovarsubstrat zeigt eine sehr ausgeprägte Walzstruktur, die aber durch die skalierte Darstellung in Abb. 4.18 ein wenig verfälscht wird. Tatsächlich besitzt das Kovar mit $R_t = 1,72\mu m$ die kleinste Rauigkeit der drei Substrate.

Die Isolationsschichten müssen die Rauigkeiten der Substrate perfekt abdecken, teilweise ausgleichen und auch bei den Strukturierungen zur Solarmodulfertigung mechanisch standhalten. Die Abb. 4.19 zeigt die Isolationstests dreier Quarzschichten auf Kovarfolien von $100 \times 100 \text{ mm}^2$, die sich nur in den Schichtdicken von 1, 2 und $3\mu m$ unterscheiden (Kap. 3.3). Die Meßgrenze liegt bei $20 M\Omega$. Die Meßwerte der gesamten Fläche wurden der Größe nach sortiert und können so einfacher bewertet werden. Die Hälfte der Isolationswerte liegen bei einer Schichtdicke von $1\mu m$ unterhalb der Meßgrenze. Aber nur wenige besitzen so schlechte Widerstandswerte, daß sie unter $1 M\Omega$ liegen. Bei der doppelten Schichtdicke von $2\mu m$ liegt nur noch ein Meßpunkt unterhalb der $1 M\Omega$ Grenze. Diese Fehlstelle würde aber zur Zerstörung eines ganzen Solarmoduls führen. Wird die Schichtdicke um nochmals $1\mu m$ auf $3\mu m$ erhöht, erreicht man eine ausreichende Isolation, so daß die Widerstandswerte oberhalb $10 M\Omega$ liegen.

Die Abb. 4.20 zeigt die Isolationstests in einer 3-D-Darstellung, welche die Verteilung der Fehlstellen auf der gesamten Fläche darstellt. Es können so Häufungen an bestimmten Bereichen des Substrats festgestellt werden, um damit eine systemati-

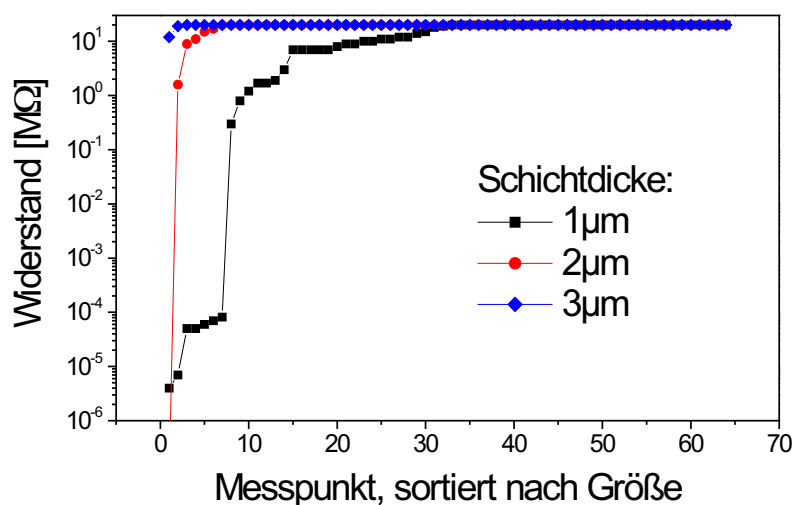


Abbildung 4.19: Darstellung der sortierten Widerstandswerte von Isolationsbarrieren aus SiO_x auf Kovar in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

sche Fehlerquelle zu identifizieren.

Die obere Graphik der Abb. 4.20 zeigt die Widerstandsverteilung der $1\mu\text{m}$ dicken Isolationsbarriere. Die Widerstandsminderungen sind über die gesamte Fläche verteilt. An den Kanten scheinen die Fehlstellen nach außen hin zuzunehmen. Die Analyse der Verteilung auf der Fläche zeigt jedoch eine gleichmäßige Verteilung der Fehlstellen in der Fläche.

In der mittleren Graphik befindet sich die einzige Fehlstelle, die einen Widerstandswert unter $1\text{M}\Omega$ besitzt, am Rand des Substrates. Die restliche Fläche zeigt bereits eine ausreichende Isolation, die den Anforderungen einer Modulfertigung genügt.

Die Erhöhung der Schichtdicke auf $3\mu\text{m}$ ermöglicht eine homogen isolierende Barrierschicht auf den gesamten $100\times 100\text{mm}^2$, welche der Fertigung eines Moduls bei hohen Temperaturen standhält.

Aus den Versuchen zur Findung der benötigten Schichtdicke für eine ausreichende Isolationsbarriere konnte gezeigt werden, daß die minimale Schichtdicke etwa in derselben Größenordnung wie die maximale Rauhtiefe R_t des Substrates sein sollte. Dadurch kann die Rauhgigkeit der Oberfläche zugedeckt werden. Für eine sichere und zuverlässige Isolationsschicht sollte zusätzlich die Schichtdicke um $1\mu\text{m}$ erhöht

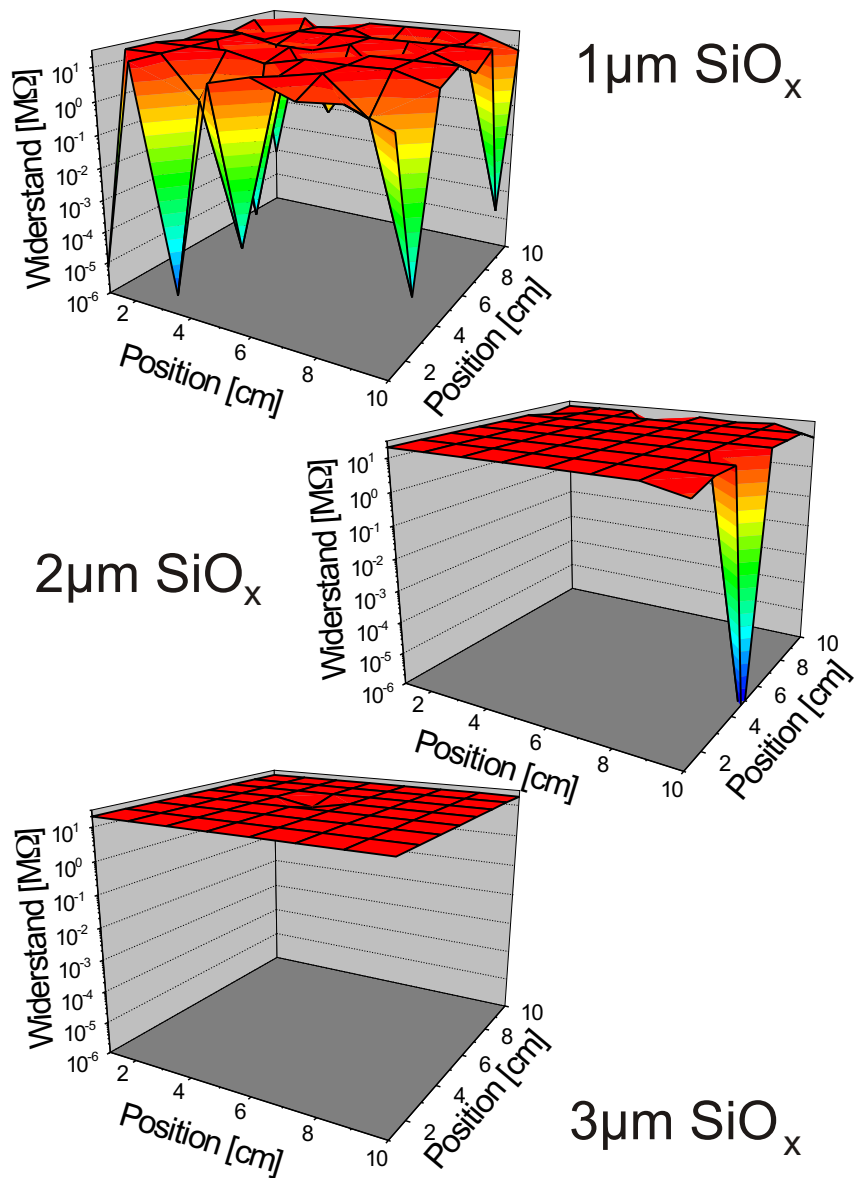


Abbildung 4.20: 3-D-Darstellung der Widerstandsverteilung von Isolationsbarrieren aus SiO_x auf Kovar in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

werden. Für die Substratmaterialien Stahlfolie, Titanfolie und Kovarfolie liegt die optimale Schichtdicke zwischen 3 und $4\mu\text{m}$.

4.6 Analyse der Schichtfehler

In vielen Versuchen und Tests sowie bei kompletten Modulen traten trotz der optimalen Schichtdicke häufig Fehler auf. Eine Erhöhung der Schichtdicke auf bis zu $6\mu\text{m}$ zeigte ebenfalls immer noch zum Teil drastische Isolationsminderungen. Die Widerstandswerte variieren dabei über den gesamten Widerstandsbereich bis zu ganz kleinen Werten, die einem Kurzschluß gleichkommen. Erstes Anzeichen für einen systematischen Fehler gab die Sortierung der Widerstandswerte aus dem Isolationstest nach der Größe, wie es in Abb. 4.19 dargestellt ist. Dort zeigen sich Häufungen bei bestimmten Widerstandswerten, welche als Anzeichen auf einen gleichartigen Fehler interpretiert werden könnten. Ein gleichartiger Fehler würde auf einen systematisch auftretenden Grund deuten, der bei der Beschichtung einen Fehler induziert. Erst nach der Entwicklung des Elektrolysetests konnten die Ursachen dafür geklärt werden (Kap. 3.4). In Abb. 4.21 ist als Beispiel die Auswertung des Elektrolysetests einer mit Quarz beschichteten Titanfolie dargestellt. In der Graphik sind die auftretenden Fehler nach ihrem Widerstand sortiert, der durch die Blasengröße ermittelt wurde. In der Graphik wurden die REM-Aufnahmen der Fehlerstellen ebenfalls dargestellt und durch Pfeile zu den zugehörigen Fehlerwerten verknüpft. Bei dieser Folie treten die Hauptfehler auf, die eine Beschädigung der Barriere verursachen. Es können fünf unterschiedliche Fehlertypen gefunden werden, die sich durch verschiedene Formen voneinander unterscheiden. In den folgenden Bildern werden die verschiedenen Fehlerfälle aufgelistet und deren Ursachen dargestellt:

Fall 1) Eine Form von Fehlstellen sind knollenförmige Hervorhebungen aus der Schicht oder Einbettungen in die Schicht, die von der Form her variieren können. In Abb. 4.22 sind als Beispiel zwei Fehlstellen dargestellt. Das linke Bild zeigt eine nahezu perfekte Kugelform, während das rechte Bild eine eher ellipsoidförmige Gestalt der Fehlstelle zeigt. Die Größen können von unter einem bis hin zu mehreren Mikrometer Durchmesser reichen. Die Form kann von kugelrund über unregelmäßig länglich bis linear ausgedehnt variieren. Einen Anhaltspunkt für die Ursache gab die REM-Aufnahme aus Abb. 4.23, die eine focussed-ion-beam-Präparation (FIB) einer solchen Fehlstelle zeigt. Die Fehlstelle wurde mittels des Ionenstrahls angeschnitten

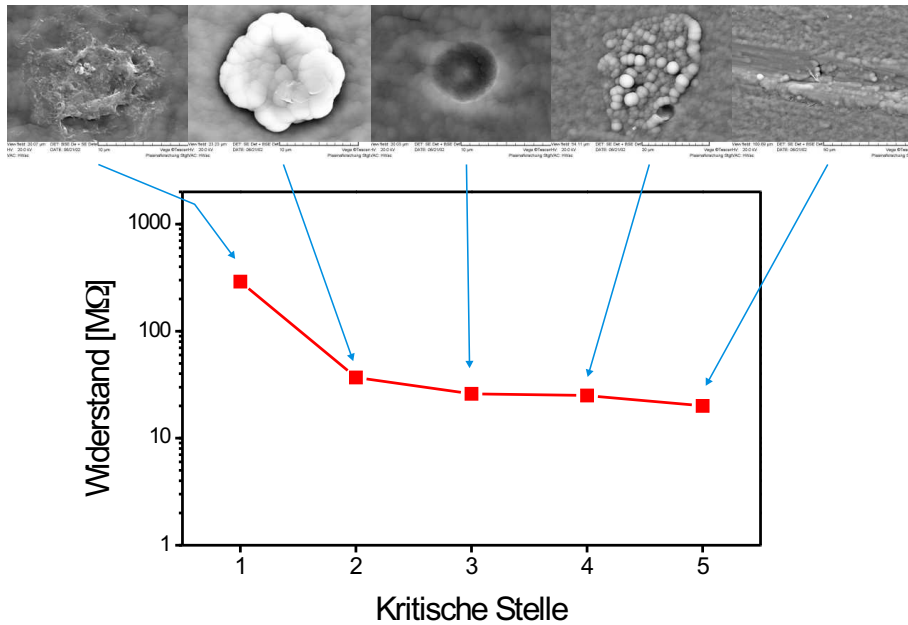


Abbildung 4.21: Beispiel für die Charakterisierung eines Titanfoliensubstrates mit dem Elektrolysetest. Die Widerstandswerte wurden aus den Bläschengrößen ermittelt. Die REM-Aufnahmen ordnen die Ursache der kritischen Stelle dem Widerstandswert zu.

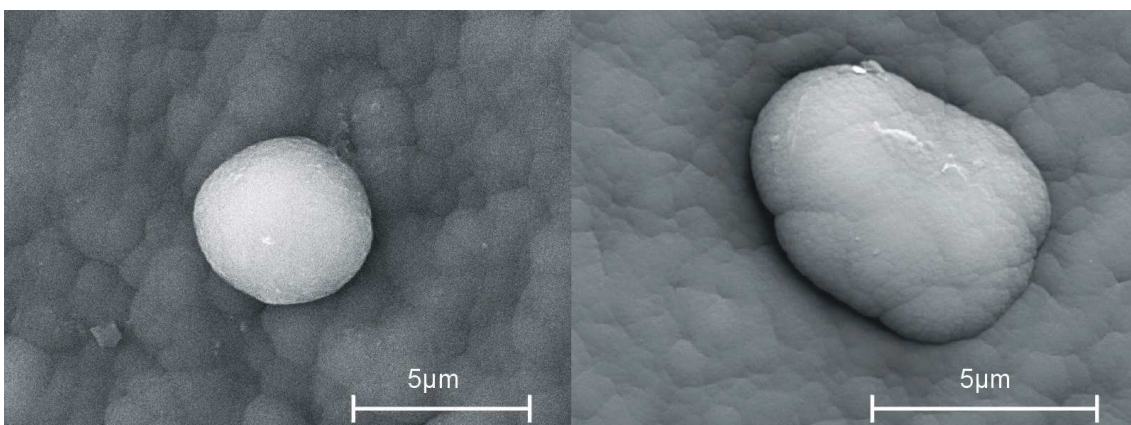


Abbildung 4.22: Knollenförmige Erhebungen aus der Schicht, die ein kugelförmiges (linkes Bild) bis ellipsoidförmiges (rechtes Bild) Erscheinungsbild besitzen können.

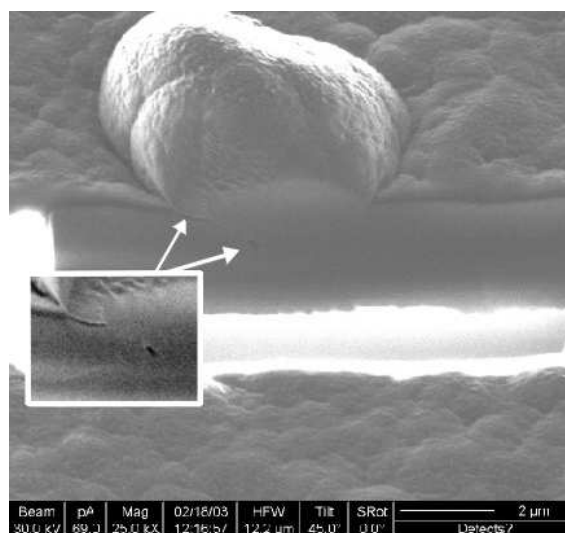


Abbildung 4.23: REM-Aufnahme eines focussed-ion-beam-präparierten (FIB) Partikels; mit dem Ionenstrahl konnte ein Segment vom Partikel abgetrennt werden.

und zeigt durch den Kontrast und durch weiterführende Diagnostiken an der Schnittkante, daß das Partikel ebenfalls aus dem Schichtmaterial Quarz besteht. Die beiden Pfeile zeigen auf weitere Merkmale, die als Hohlräume identifiziert wurden und die sich in die Tiefe der Schicht fortsetzten. Die Hohlräume sind entlang einer Grenzfläche angeordnet, die trichterförmig auf einen Ursprung auf der Substratoberfläche zustrebt. Dieses läßt sofort darauf schließen, daß zu Anfang der Beschichtung ein kleines Partikel auf dem Substrat gelegen hat, das mit der Beschichtung mitwächst. Da es aber auf der Oberfläche liegt, hat das SiO_x , das auf dem Partikel wächst, keinen Kontakt zum Schichtmaterial des Substrates, und es bildet sich die Grenzfläche mit den Hohlräumen aus. Die Form des Partikels bestimmt somit auch die Form der späteren Erhebung aus der Schicht.

Fall 2) Aus der vorigen Betrachtung kann sofort auf die Ursache der Fehlerstellen in Abb. 4.24 geschlossen werden. Dargestellt sind zwei Beispiele einer Fehlererscheinung, die kraterförmig in die Schicht eingelassen ist. Im linken Bild ist ein runder und im rechten ein unförmiger Krater abgebildet. Die beiden Bilder können sofort als der Negativabdruck zweier ähnlicher Partikel wie in Abb. 4.22 identifiziert werden. Die Entstehung der Isolationsminderung ist in beiden Fällen durch Partikel erklärbar, die sich in diesen Fall mit der sie überdeckenden Quarzschicht aus der

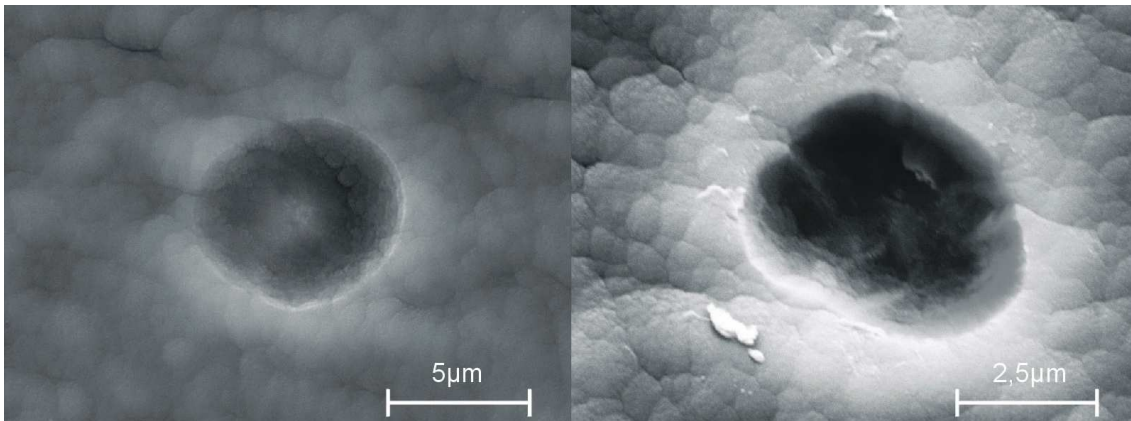


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen einer SiO_x -Schicht mit kraterförmigen Vertiefungen.

Schicht herausgelöst haben und eine kraterförmige Vertiefung zurücklassen.

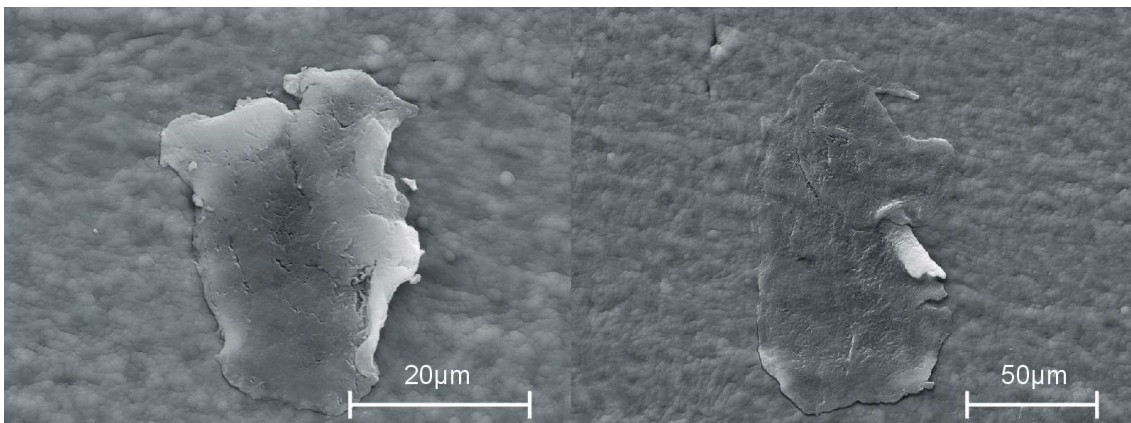


Abbildung 4.25: REM-Aufnahmen zweier großflächig beschichteter Partikel. Im linken Bild haftet das Partikel nur auf der Oberfläche; im rechten Bild ist das Partikel beim Herstellungsprozeß des Substrates in die Oberfläche eingewalzt worden.

Fall 3 a+b) In Abb. 4.25 sind zwei Fehlerstellen dargestellt, die beide auf den ersten Blick die Ursache enthüllen. In beiden Bildern sind große, mit Quarz beschichtete Partikel gezeigt. Die Größe kann von wenigen Mikrometern Durchmesser bis hin zu mehreren hundert Mikrometern reichen. Auf den zweiten Blick lassen sich aber Unterschiede bei der Form der beiden Partikeln entdecken. Das Partikel **a**, das

im linken Bild dargestellt ist, zeigt eine von der Schicht auf dem Substrat verschiedene Morphologie. Im rechten Bild **b** dagegen wird neben der gleichen Morphologie auf dem Partikel auch die Walzstruktur des Substrates fortgesetzt. Die Untersuchung der beiden Partikel zeigen die Abb. 4.26 im **Fall 3a** und Abb. 4.27 im **Fall 3b**. Beide Analysen wurden mit der FIB-Präparation durchgeführt.

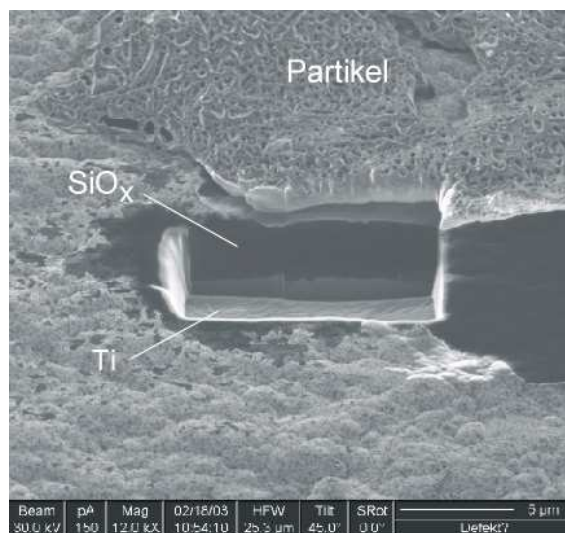


Abbildung 4.26: REM-Aufnahme eines FIB-präparierten beschichteten Schuppen-Partikels. Der Ionenstrahl hat die Kante des Partikels abgetrennt.

Fall 3 a) In Abb. 4.26 ist die REM-Aufnahme eines Partikels dargestellt, das nur locker auf dem Substrat aufliegt. Mit dem fokussierten Ionenstrahl konnte ein Teil des Partikels abgeschnitten werden. Gleichzeitig wurde mit dem Ionenstrahl in die Schicht und weiter in die Tiefe, bis in die Metallfolie hinein, Material abgetragen. Auf diese Weise entsteht eine rechteckige Vertiefung, die kastenförmig in die Oberfläche hineingetrieben wird. Die Seitenwände zeigen dann das Tiefenprofil der Metallfolie, des Schichtaufbaus und des Partikels. Die Oberfläche des Partikels ist mit dem gleichen Quarz beschichtet. Die Analyse des Partikels zeigt Kohlenwasserstoffkomponenten, die auf ein organisches Material schließen lassen. Das Partikel selber krümmt sich von der Substratoberfläche weg und erzeugt somit einen Spalt. Das Schichtmaterial, in dem Bild der dunkle Farbton, kann nur ungenügend unter das Partikel gelangen und erzeugt somit eine Lücke in der Isolationsbarriere.

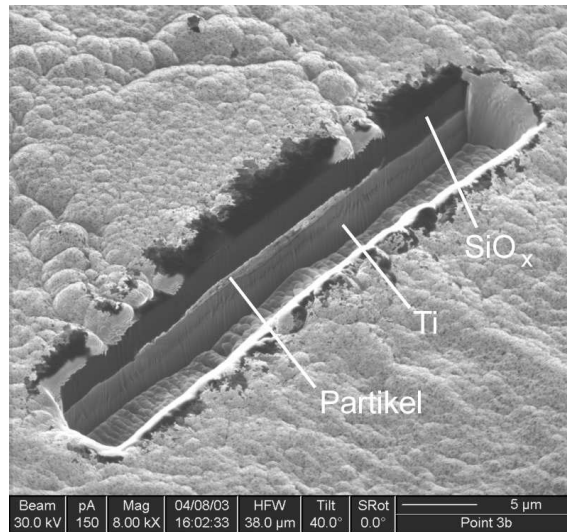


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme eines FIB-präparierten Partikels, das in die Oberfläche eingepreßt ist. Mit dem Ionenstrahl wurde ein Einschnitt durch die Schicht in das Partikel und das Substrat hineingeschnitten.

Fall 3b) Der Unterschied zu dem Partikel, das durch den Walzprozeß in die Oberfläche eingepreßt wurde, ist in Abb. 4.27 dargestellt. Hier zeigt die gesamte Stelle eine fast gleichmäßige Beschichtung, deren Oberfläche die typische Morphologie aufweist. In der Mitte des Partikels ergibt sich das übliche Erscheinungsbild der Quarzschicht, während der Rand des Partikels ein sehr ungleichmäßiges Wachstum zeigt. Am Rand des Partikels tritt vermehrt der Isolationsverlust auf. Der Ionenstrahl hat quer durch das Partikel eine Vertiefung hineingetrieben. Die seitliche Wand zeigt den Aufbau der Fehlstelle im Querschnitt. Zwischen der Quarzschicht und dem Titansubstrat zeigt sich das eingepreßte Partikel aufgrund des unterschiedlichen Materialkontrasts in einem hellen Grauton.

Fall 4) Eine weitere Fehlerquelle für den Verlust der Isolation durch Partikel zeigt die Abb. 4.28. Dargestellt sind in den beiden Bildern zwei typische Wachstumsfehler. An einer beliebigen Stelle des Substrates erscheint ein solches flächiges entartetes Wachstum, dessen Grund durch erste Analysen nicht ergründet werden konnte. Die Ausdehnung der Flächen beträgt von wenigen Mikrometern bis hin zu 100 Mikrometern. Das Wachstum kann am Rand stark ausgeprägt sein, so daß ein knolliges Wachstum auftreten kann. Die fehlerhaften Stellen sind in den meisten Fällen von

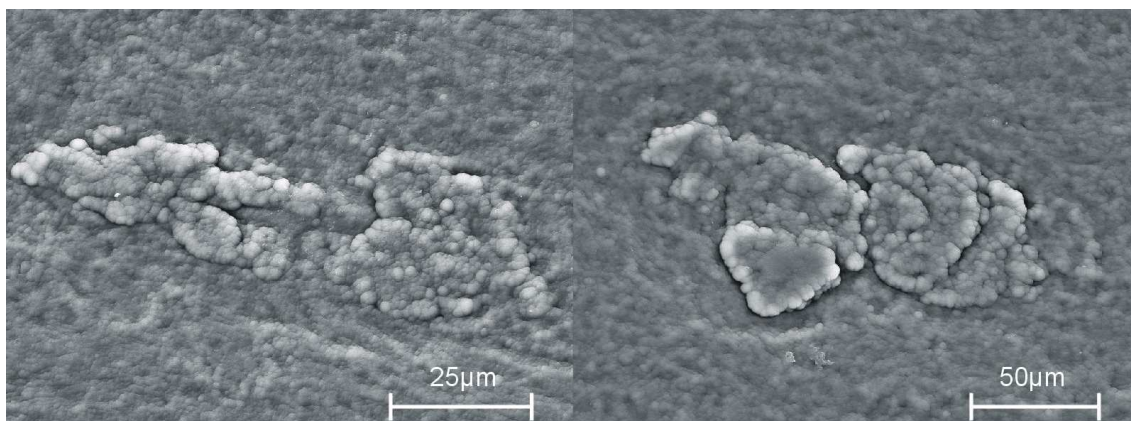


Abbildung 4.28: Die beiden REM-Aufnahmen zeigen ein stark verändertes Wachstum auf großen Flächen, welches am Rand sehr stark ausgeprägt sein kann.

länglicher Gestalt und sind ebenfalls in den meisten Fällen in Walzrichtung ausgerichtet. Die Analyse mittels FIB-Präparation ermöglicht den Blick unter die Schicht, um auf die Ursache schließen zu können. In Abb. 4.29 ist die REM-Aufnahme zweier FIB-Schnitte in die Fläche einer solchen Fehlstelle gezeigt. Unter der Quarzschicht, die in einem hellen Grauton erscheint, liegt ein Partikel, das ebenfalls in die Oberfläche eingepreßt wurde. Zwischen Partikel und Substrat haben sich Hohlräume gebildet. Das Partikel und das Substrat besitzen den gleichen Graustufenton, was auf das gleiche Material schließen läßt. Weiterführende Materialuntersuchungen an der Schnittstelle konnten das bestätigen. Daraus läßt sich schließen, daß beim Walzprozeß Partikel von der Oberfläche des Substrates herausgelöst und anschließend wieder in die Folie eingepreßt werden. Ebenso können Partikel aus Substratmaterial, die im Walzöl mitschwimmen, aufgetragen und eingepreßt werden.

Fall 5) Die fünfte Art von Fehlern werden durch Partikel, die nicht in die Schicht eingepreßt werden konnten, Unebenheiten auf den Walzen oder nachträgliche nicht spanabhebende mechanische Verletzungen erzeugt. Diese verursachen Vertiefungen in Form von Löchern und Riefen in den Substraten. Diese Substrate können im Anschluß nur schwer beschichtet werden und wirken somit nur unzulänglich isolierend. In Abb. 4.30 sind zwei typische Vertiefungen dargestellt. Die Abmessungen liegen etwa bei einigen Mikrometern, können aber, wenn sie auf einen fehlerhaften Walzvorgang zurückzuführen sind, auch bedeutend länger ausfallen. Die Auswirkung auf

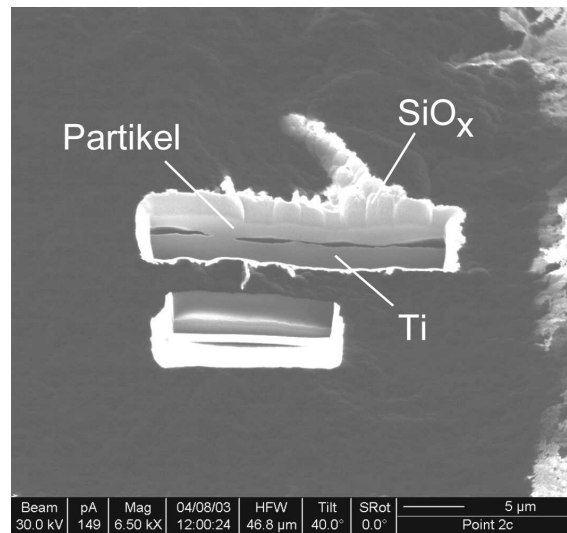


Abbildung 4.29: REM-Aufnahme einer FIB-präparierten Fehlstelle mit verändertem Wachstum. Der Ionenstrahl hat zwei Einschnitte in die Fehlstelle ausgeführt.

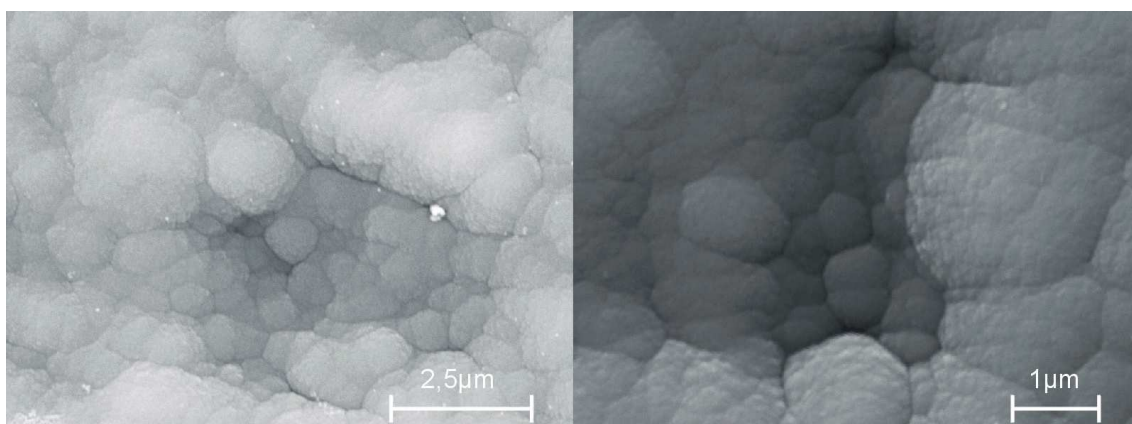


Abbildung 4.30: REM-Aufnahme zweier Fehlstellen, die auf ein vermindertes Schichtwachstum in einer Vertiefung zurückzuführen sind.

die Isolationsbarriere hängt sowohl von der Tiefe als auch von der Flankensteilheit der Vertiefung ab.

Fall 6) Ursache deutlichster Fehler, die ein komplettes Substrat zerstören, sind spanabhebende Verletzungen der Oberfläche, wie sie Kratzer und Abschabungen darstellen. Diese groben mechanischen Verletzungen besitzen neben einer großen Ausdehnung in die Tiefe von einigen Mikrometern auch eine Flankensteilheit, die bis hin zu Hinterschneidungen reichen können. Das Material kann nicht nur zur Seite gedrückt werden, sondern als Span abgehoben und anschließend wieder eingedrückt werden. In Abb. 4.31 sind Bildausschnitte zweier typischer Fehlstellen abgebildet,

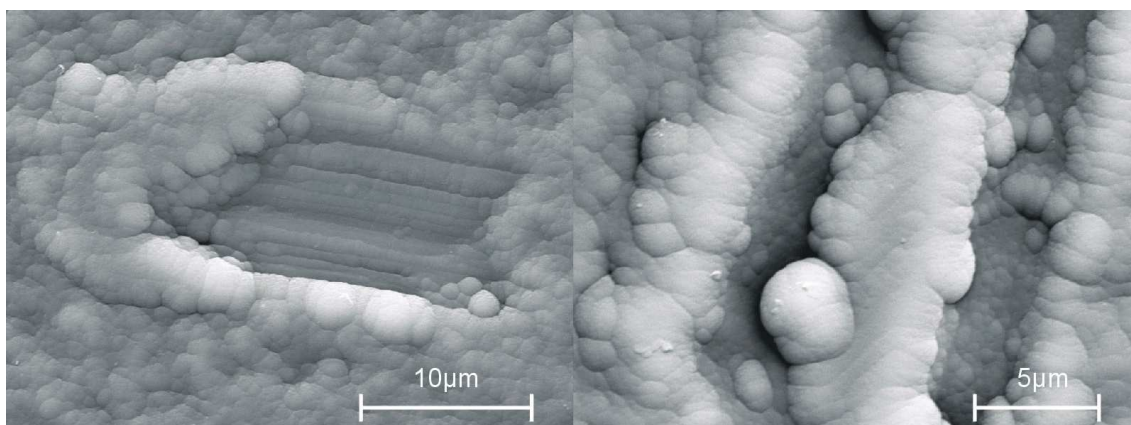


Abbildung 4.31: REM-Aufnahme zweier fehlerhafter Stellen, wo grobe mechanische Beschädigungen nur unzulänglich beschichtet werden konnten.

die auf mechanische Beschädigungen zurückzuführen sind. Das linke Bild zeigt eine mechanische Beschädigung, bei der das Material über eine Strecke von etwa $15\mu\text{m}$ schräg links verschoben wurde. Das dort angehäuften Material scheint dicht beschichtet zu sein, der untere Rand weist aber eine tiefe Kante auf, welche die Fehlstelle verursacht. Im rechten Bild ist ein tiefer Kratzer abgebildet, der sowohl Hinterschneidungen als auch kleinere Späne besitzt. Beschädigungen, die ein solches Ausmaß aufweisen, können nur ungenügend beschichtet werden und stellen im Allgemeinen einen Kurzschluß dar. Die Ursache von solch starken mechanischen Beschädigungen sind auf falsche Handhabung zurückzuführen. Werden zwei aufeinander liegende Substratfolien gegeneinander verschoben, so können durch dazwischen liegende Partikel oder rauhe Ränder Kratzer oder Schabstellen entstehen. Wird eine Folie auf

einer unsauberen Unterlage gehandhabt, muß mit den stärksten Beschädigungen gerechnet werden.

Um eine ausreichende Isolationsbarriere zu erzielen, müssen die oben aufgelisteten Fehler vermieden werden, da ein Fehler zur Zerstörung eines Solarmoduls führen kann.

- In den Fällen 1, 2 und 3a konnten die Partikel durch ein Vertikalstrom-Reinraum-Modul der Klasse 100 so stark vermindert werden, daß nahezu keine Fehlerquelle durch Partikelkontamination mehr entstand.
- In den Fällen 3b, 4 und 5 muß auf eine bessere Qualität der Folien zurückgegriffen werden oder eine aufwendige mechanische Vorbehandlung wie eine Polierung des Substrates vorweg durchgeführt werden. Beide Varianten bedeuten eine Kostenerhöhung und müssen gesondert kalkuliert und betrachtet werden.
- Die Fehlerquelle im Fall 6 kann durch Festlegung der Handhabungsprozeduren und Lagerung der Substratmaterialien vermieden werden.

Zusammenfassend kann nach dieser Analyse festgestellt werden, daß die industrielle Fertigung der Isolationsbarriere unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden muß. Gleichzeitig ist die Sicherung der Substratfolienqualität von größter Bedeutung.

4.7 Durchschlagsfestigkeit der Isolationsbarrieren

Neben der Isolationseigenschaft, die bei niedrigen Spannungen bestimmt wird, ist es ebenso wichtig, welche maximale Spannung angelegt werden kann, ohne daß die Isolation versagt und es zu einem Durchschlag kommt (Kap. 3.7.2). In Abb. 4.32 ist als Beispiel der Leckstrom einer $3,8\mu\text{m}$ dicken Quarzschicht über den dazugehörigen Spannungen aufgetragen. Gezeigt sind zwei Messungen an unterschiedlichen Stellen auf dem Substrat, die beide den gleichen Verlauf aufzeigen. Der erste steile Anstieg wird durch den Umbau von Defekten erzeugt, der den Leckstrom zuerst leicht anhebt. Im weiteren Verlauf geht die Leckstromrate in einen nahezu linearen Verlauf über, wie es ein ohmscher Widerstand von etwa $2,5\text{G}\Omega$ aufweist. Der Isolationstest besitzt nur einen begrenzten Spannungsbereich bis 1000V . Bei diesem Spannungswert erfolgt noch kein Durchbruch. Eine Spannung von $>1000\text{V}$ bei einer $3,8\mu\text{m}$ dünnen Schicht bedeutet nach Gl. 3.7.2 eine Feldstärke E von $>260 \frac{\text{MV}}{\text{m}}$ bei einem Widerstand von $2,6\text{G}\Omega$.

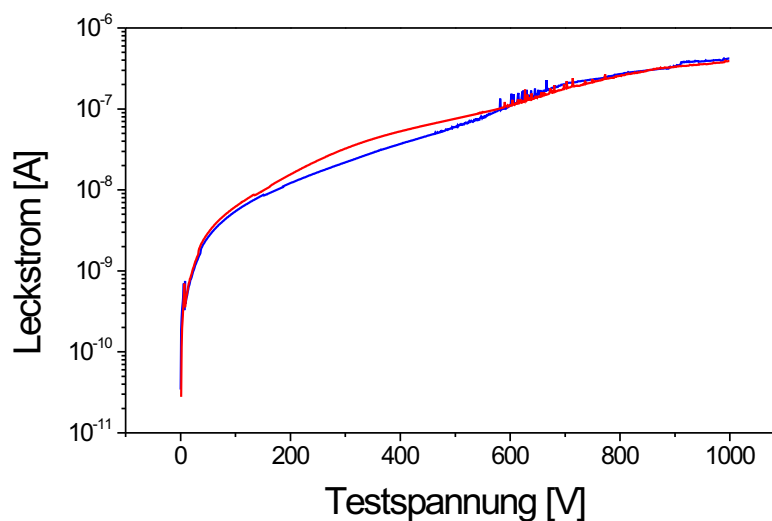


Abbildung 4.32: Durchschlagsfestigkeit einer $3,8\mu\text{m}$ dicken Quarzschicht.

4.8 Diffusionsbarrierenwirkung

Neben der nahezu perfekten Isolation, die die Schicht bereitstellen muß, ist auch die Barrierenwirkung gegenüber Substratmaterialien und -verunreinigungen von größter Bedeutung. Während der Abscheidung des Absorbers CIGS, bei der die Substrattemperatur etwa 600°C beträgt, diffundieren die Fremdatome in die Solarzellenstruktur mit ein. Die Kristallstruktur des CIGS wird durch die Verunreinigungen zerstört. Die Konzentration der Fremdatome, die nach dem Prozeß in den Absorber eindiffundiert ist, kann durch ein Tiefenprofil mittels Sekundärionen-Massenspektromeriemikroanalyse (SIMS) des Schichtaufbaus bestimmt werden (Kap. 3.7.4). In Abb. 4.33 sind die Tiefenprofile von vier Solarzellen dargestellt, die sich in der Stärke der aufgetragenen Quarzbarriere unterscheiden. Ein Exemplar dieser Solarzellen besitzt keine Barriere zwischen Stahlfoliensubstrat und Molybdänrückkontakt und dient als Referenz. Die anderen werden durch eine 1, 2 oder $3\mu\text{m}$ dicke Barriere geschützt. Zur Einordnung der Signalverläufe sind über der SIMS-Graphik schematisch die Solarzellenstrukturen dargestellt, wobei die dünne CdS-Pufferschicht zur Vereinfachung nicht mit eingezeichnet ist. Das SIMS-Signal ist in logarithmischer Darstellung über der Meßzeit wiedergegeben. Die Schichtdicken sind nicht maßstäblich, da die Zerstörungsraten für die einzelnen Materialien unterschiedlich sein können. Zur weiteren Vereinfachung sind in der Graphik nur die Eisensignale der Isotope ^{54}Fe und ^{56}Fe

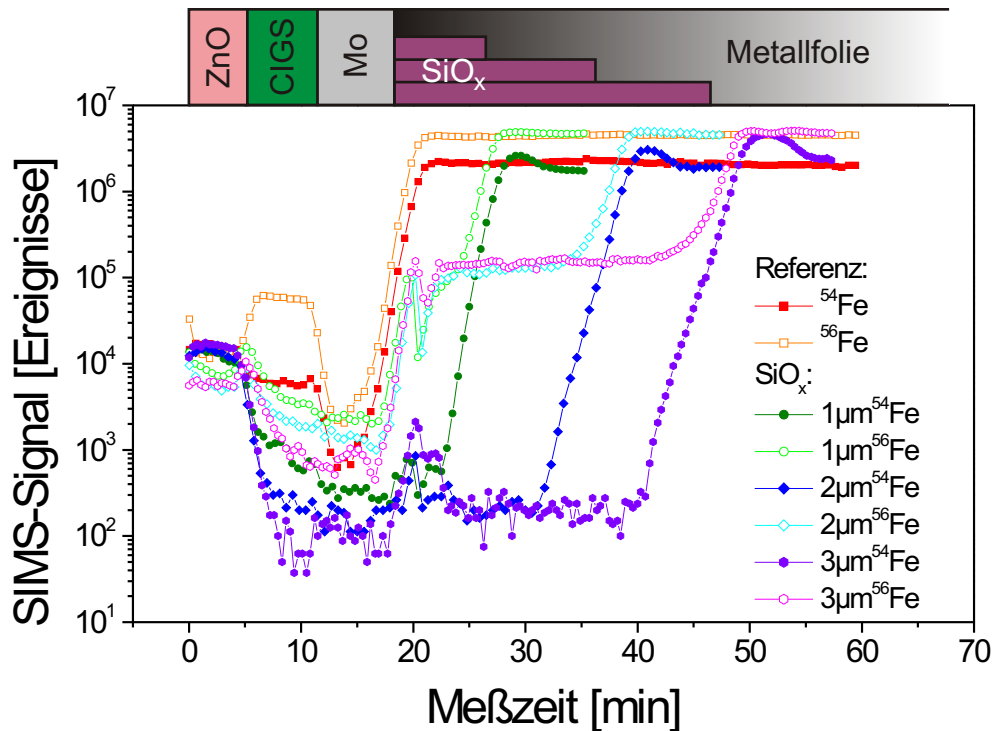


Abbildung 4.33: Sekundärionen-Massenspektrometrie-Analyse (SIMS) der Diffusionsbarrierewirkung gegenüber Eisen bei drei verschiedenen dicken Quarzbarrieren. Oberhalb der SIMS-Meßkurven sind die entsprechenden Schichten des Zellaufbaus und die unterschiedlichen Barrieren schematisch skizziert. Da es Überlagerungen mit anderen Signalen geben kann, sind die Signale von ^{54}Fe und ^{56}Fe dargestellt.

dargestellt. Im Quarz gilt das Signal des ^{54}Fe , da sich bei der Zerstäubung Siliziumdimere Si_2 mit einer Masse von 56u bilden und mit detektiert werden. Im Bereich des Frontkontaktes bilden sich Aluminiumdimere Al_2 , die aus dem aluminiumdotierten ZnO-Frontkontakt stammen. Diese besitzen die Masse 54u und verändern damit das Eisensignal ^{54}Fe . Es gilt deshalb das Signal des ^{56}Fe . Eine Solarzelle ohne Diffusionsbarriere weist einen starken Abfall beider Eisensignale beim Übergang vom Stahlsubstrat zum Molybdänrückkontakt. Im Molybdän wird nur eine geringe Konzentration nachgewiesen. Beim Übergang vom Rückkontakt zum Absorber steigt jedoch die Konzentration wieder an. Das Molybdän besitzt keine gute Barrierewirkung, obwohl die Konzentration im Material sehr gering ist. Die geringe

Konzentration wird durch die kleine Löslichkeit des Eisens im Molybdän verursacht. Dafür ist aber die Diffusionskonstante groß, womit sich die Eisenatome schnell durch das Molybdän bewegen und in den CIGS-Absorber gelangen. Dort besitzt das Eisen eine große Löslichkeit und kann sich anreichern. Schon eine $1\mu\text{m}$ dicke Barriere aus Quarz drückt die Eisenkonzentration im Absorber um mehr als eine Größenordnung nach unten. Das Quarz erzeugt durch seine hervorragende Barriereeigenschaft eine geringere Eisenkonzentration am Übergang zum Molybdänrückkontakt. Daher gelangt durch das Molybdänmaterial weniger Eisen in den Absorber. Werden die Quarzschichtdicken nochmals erhöht, von 1 auf 2 und weiter auf $3\mu\text{m}$, so wird die Eisenkonzentration im Quarz an die Nachweisgrenze von 2×10^2 Zähler gedrückt. Dadurch kann bei zunehmender Dicke der Barriere immer weniger Eisen an den Rückkontakt gelangen, worauf sich ebenfalls immer weniger im Absorber anreichert. Im Fall der $3\mu\text{m}$ dicken Barrierschicht zeigt dies eine Reduktion der Eisenkontamination mit einem Faktor von etwa 40.

Die Ergebnisse der Barrierewirkung gegenüber Eisen sind in Abb. 4.34 zusammengestellt. Die Elemente Titan, Nickel, Vanadium und Cadmium sind in der Tabelle nicht

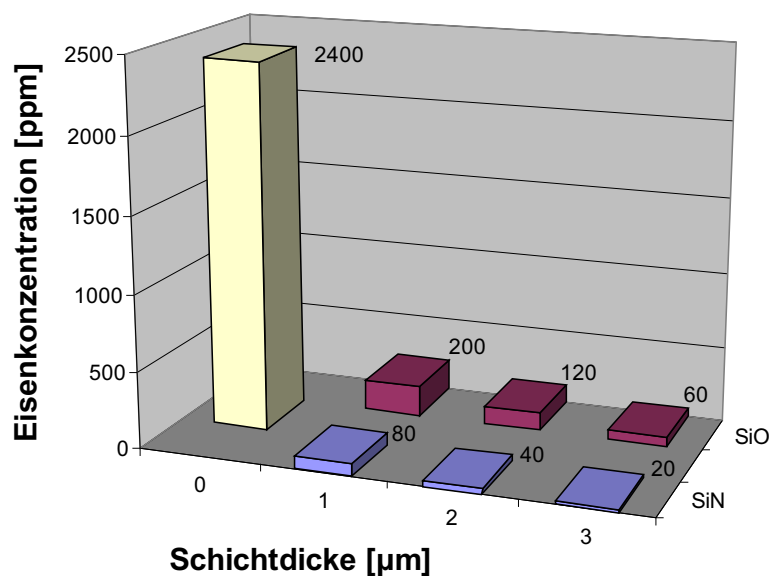


Abbildung 4.34: Das Diagramm zeigt die Wirkung der beiden Barrierematerialien Siliziumoxid und -nitrid auf den Eisengehalt im CIGS-Absorber.

aufgeführt. Sie konnten durch die SIMS-Analyse nachgewiesen werden, im Absorber

waren jedoch keine relevanten Konzentrationen nachweisbar. Als kritisch wurden anfangs die Elemente Eisen und Chrom eingestuft. Nach speziellen Untersuchungen gilt jedoch das Element Chrom als unkritisch. Dagegen wurde als weiteres kritisches Element Mangan identifiziert, welches oft als Legierungsbestandteil im Promillebereich verwendet wird. Mangan ist aber nur in Konzentrationen, die im Prozentbereich vorliegen, kritisch. Bei den verwendeten Substratmaterialien kommt dies aber nur in Spuren vor. Als kritischer Eisengehalt im Absorber wurde eine Konzentration von 80ppm identifiziert.

Eine ungeschützte Solarzelle besitzt nach der Abscheidung einen Eisengehalt von 2400ppm und ein Chromgehalt von 20ppm. Mit einer $3\mu\text{m}$ dicken Quarzbarriere kann die Eisenkonzentration unter die geforderte Grenze von 80ppm gedrückt werden. Mit dem Schichtmaterial Siliziumnitrid, welches als Diffusionsbarriere in der Halbleiterindustrie genutzt wird, gelingt dies schon bei einer Schichtdicke von $1\mu\text{m}$. Mit einer Schichtdicke von $3\mu\text{m}$ erreicht die Siliziumnitridbarriere eine Eisenreduktion um den Faktor 120. Eine Kombination aus beiden Schichtmaterialien mit je $1\mu\text{m}$ zeigt ebenfalls eine hervorragende Barrierewirkung, die eine Reduktion der Eisenkonzentration einer $2\mu\text{m}$ dicken Siliziumnitridschicht aufweist.

4.9 Erstes großflächiges und flexibles Solarmodul auf einer Titanfolie

Nachdem die Fehlerquellen, ihre Ursachen und die Möglichkeiten ihrer Vermeidung erkannt wurden, konnten die Plasmapolymerschichten soweit entwickelt werden, daß sie sowohl eine perfekte Isolations- als auch eine ausreichende Diffusionsbarriere darstellten. In Abb. 4.35 sind der Anfang und das Ergebnis der Schichtentwicklung dargestellt. Das kleine Testmodul mit 1,5cm Breite und 5cm Länge besitzt 15 getrennte Zellen. Der Solarzellenaufbau wurde in einem Prozeß auf dem Glassubstrat gefertigt und die einzelnen Zellen anschließend durch Strukturierung herauspräpariert. So konnten Barrierschichtsysteme auf ihre Kompatibilität und Wirkung zuverlässig getestet werden. Während der Entwicklung der Schichten wurde dazu übergegangen, die gleichen 15 Zellen auf $1,5 \times 5\text{cm}^2$ Metallfolienstreifen zu fertigen. Als nächster Schritt konnte dann zu Modulgrößen von $10 \times 10\text{cm}^2$ übergegangen werden. Die Demonstration für die Fertigung von zuverlässigen Barrierschichten auf großen Flächen zeigt in Abb. 4.35 das flexible Modul von $20 \times 30\text{cm}^2$ Fläche. Die Betriebsdaten sind in Tab. 4.4 aufgelistet. Das Modul in Abb. 4.35 hält den Rekord für flexible



Abbildung 4.35: Vergleich eines der ersten Testsubstrate aus Glas zur Zellwirkungsgradbestimmung mit einem flexiblen Solarmodul der Größe $20 \times 30\text{cm}^2$ auf Titanfolie. Eine $4\mu\text{m}$ dicke plasma-polymerisierte SiO_x -Schicht dient als Diffusions- und Isolationsbarriere und ermöglicht den seriellen Dünnschichtaufbau der CIGS-Solarzellen.

| | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Substratmaterial | Titanfolie |
| Barrierschicht | $4\mu\text{m}$ SiO_x |
| Größe | $20 \times 30\text{cm}^2$ |
| Effektive Fläche | 467cm^2 |
| Zellenzahl | 39 |
| Leerlaufspannung U_{oc} | 14898mV |
| Kurzschlußstromdichte j_{sc} | $24,0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ |
| Füllfaktor ff | 40,9 % |
| Wirkungsgrad | 3,8 % |

Tabelle 4.4: Daten des großflächigen flexiblen Solarmoduls.

CIGS-Solarmodule auf Metallfolien, obwohl der Modulwirkungsgrad noch entfernt von den heute üblichen Wirkungsgraden von etwa 14% auf Glasplattensubstraten ist. Um diese Betriebsdaten erreichen zu können, müssen vor allem noch die Strukturierungsmethoden für die monolithische Verschaltung modifiziert und angepaßt werden.

Die „erzeugte“ elektrische Energie des Moduls wird durch dünne Metallbändchen an der ersten und letzten Zelle abgegriffen. Diese sind standardmäßig mit Leitsilber aufgeklebt. Sie stellen gleichzeitig die Anschlußkontakte für die Implementierung in eine Photovoltaikanlage dar. Zum Schutz vor mechanischen Beschädigungen und Umwelteinflüssen ist auf der Oberseite des Moduls eine Kunststoffolie auflaminiert worden. Die Daten aus Tab. 4.4 gelten für das geschützte Modul.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch den Einsatz von Niederdruck-Mikrowellenplasmaverfahren dünne und flexible Metallfolien mit einer Isolations- und Diffusionsbarriere versehen, so daß sie als Substrate für die Fertigung flexibler Dünnschichtsolarmodule genutzt werden können.

Die Photovoltaik ist in vielerlei Hinsicht ein aussichtsreicher Ansatz, um einen Teil des Energiebedarfs mit Hilfe regenerativer Quellen zu decken. Durch den Einsatz neuer Technologien können sowohl bewährte Konzepte der Photovoltaik verbessert als auch völlig neue Ideen entwickelt und verwirklicht werden. Die herkömmlichen Einsatzbereiche und Nischenanwendungen werden dadurch erweitert und neue erst ermöglicht.

In dem einführenden Kap. 1 wurde auf die Grundlagen der Photovoltaik eingegangen, um auf die Problematik der Herstellung flexibler Solarmodule auf Basis des Kupferindiumgalliumdiselenids (CIGS) hinzuweisen. Das am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) Stuttgart etablierte Dünnschicht-CIGS zeichnet sich durch viele Vorteile aus, hat aber den Nachteil, daß es bisher etwa 600°C Substrattemperatur benötigt, um in dem Dünnschichtverfahren eine gute Qualität zu erzielen.

Es wurde gezeigt, daß Metallfolien als Substratmaterial gewählt werden mußten, da sie als einziges flexibles Substrat den hohen Temperaturen bei der Fertigung standhalten können. Die übliche monolithische Verschaltung der Solarzellen zum Modul kann durch die Leitfähigkeit des Metalls nur bei vorheriger Isolation des Substrates durchgeführt werden.

Die große Herausforderung bestand darin, mit Hilfe eines Mikrowellen-gestützten Niederdruckplasmas einen Dünnschichtprozeß zu etablieren, der die Metallfolienoberfläche so versiegelt, daß eine Fertigung der Solarzellen ermöglicht wird und trotzdem die Flexibilität erhalten bleibt. Im Kap. 2 konnten die Grundlagen der Mikrowellenplasmen und ihre Eigenschaften dargestellt werden. Es wurden das Duo-

Plasmaline-Prinzip vorgestellt und die Vorzüge aufgezeigt. Mit der Charakterisierung des Plasmas konnte eine ausgezeichnete Homogenität nachgewiesen werden, die auch bei der Skalierung der Quelle auf große Flächen im industriellen Maßstab erhalten bleibt. Es konnte weiter verdeutlicht werden, daß die Homogenität bei Beschichtungen ebenfalls eine homogene Zu- und Abführung der Gase benötigt.

Zur Entwicklung des Plasmabeschichtungsprozesses war die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten entscheidend (vgl. Kap. 3). Die Analysen der Schichtzusammensetzung und der Schichtmorphologie führten zu stabilen Beschichtungen. Ausschlaggebend für die Funktion der Barrierschichten war aber die fehlerfreie Fertigung, was eine absolute Pinhole-freie Beschichtung auf den großen Substratflächen erfordert. Im Rahmen der Fehleranalyse wurde der Elektrolysetest vorgestellt. Durch die Entwicklung des Elektrolysetests konnten erstmals Fehlerstellen in den Isolationsbarrieren identifiziert und auf den großen Flächen lokalisiert werden. Anschließende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) ermöglichten erstmals systematische Untersuchungen der Fehlerquellen.

Das Kap. 4 stellte den Weg der Entwicklung der Barrierschichten auf den Metallfoliensubstraten dar. Es wurden die Anpassungen der Parameter dargestellt, die zu einer optimalen Schichthaftung und Schichtstabilität führen. Die Ergebnisse und die Auswertung des Elektrolyseversuchs zeigten die Fehlerquellen auf, welche durch eine Vorbehandlung, eine geeignete Prozeßführung und vorsichtige Handhabung vermieden werden konnten. Die perfekte Isolationsbarriere der Beschichtung konnte demonstriert werden, wodurch auf einem dünnen und temperaturstabilen Substrat Solarzellen monolithisch verschaltet hergestellt werden können. Der Zerstörung des Solarzellenmaterials während dessen Hochtemperaturabscheidung, die durch eindringendes Substratmaterial und Verunreinigungen verursacht wurde, konnte durch die Diffusionsbarrierenwirkung der plasmatechnologischen Schicht erfolgreich Einhalt geboten werden.

Die Arbeit demonstriert mit einem großflächigen Solarmodul von 20cm x 30cm, wie durch den Einsatz der Plasmatechnologie ein neuartiges Solarmoduldesign erzielt werden kann, welches sich neben dem sparsamen Materialverbrauch der Dünnschichttechnik auch durch Flexibilität und Gewichtsreduktion auszeichnet.

Summary

In the presented work thin and flexible metal foils are provided with insulating and diffusion barrier layers by applying a low pressure microwave generated plasma technique, so that they can be used as substrates for the manufacturing of flexible thin film solar modules. In many respects photovoltaics is a promising alternative, in order to substitute part of the conventional electrical energy production by environmentally attractive regenerative energy sources. Proven concepts of the photovoltaic systems can further be improved and completely new ideas can be developed and carried out by the application of the new plasma technologies. Thus, the conventional areas and niches of application of photovoltaics are extended and improved. In the introduction the basics of photovoltaics are presented leading to the technological problems of the production of flexible solar modules based on copper indium gallium diselenide (CIGS). The thin film CIGS material established at the Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW) in Stuttgart, Germany, is featured with many advantages. One major disadvantage of the CIGS technology is the high substrate temperature of about 600°C that is needed to produce a thin CIGS film of excellent quality.

To obtain a flexible CIGS module thin metal foils must be chosen as flexible substrate material, since only this flexible substrate can withstand the high temperatures during the manufacturing process. The electrically monolithic interconnection of the solar cells to form a module can only be accomplished on the basis of an excellent isolation of the conductive metal substrate. The great challenge is to deposit a thin insulating film on the metal foil to seal the surface by using a microwave-sustained low pressure plasma that allows the manufacturing of solar cells on the foil without losing its flexibility. In chapter 2 the basics of the microwave plasmas and their characteristics are shown. The Duo-Plasmaline principle is presented and its advantages are pointed out. The characterisation of the plasma confirms an excellent homogeneity of the plasma source, that is also kept with up-scaling the source to large areas

as they are used in industrial applications. The demonstrated homogeneity could only be achieved by a homogeneous feeding of coating gases and a suitable removal of the exhaust gases.

For the development of the plasma coating process the characterisation of the deposited layers is crucial (see chapter 3). The analysis of the layer composition and of the layer morphology leads to stable coatings. Decisive for the function of the barrier layers is, however, the defect free manufacturing, which requires an absolute pinhole free coating on the large substrate areas. In the context of the pinhole detection the electrolysis test is presented. The novel electrolysis test device allows to identify defects in the isolation barriers and to locate these defects on the large surfaces. The imperfections that cause these defects can subsequently be identified for the first time by scanning electron microscopic investigations (SEM).

The chapter 4 presents the manufacturing procedure of the barrier layer on to the metal foil substrates. The set of parameters which lead to an optimum layer adhesion and layer stability are presented. The results and the evaluation of the electrolysis test pointed out the causes of defects, which can be avoided by a pre-treatment, a suitable processing and careful handling of the flexible substrates. The perfect isolation barrier property of the coating can be demonstrated by manufacturing CIGS solar cells monolithically interconnected on a coated flexible and temperature-stable substrate. The formerly observed destruction of the solar cell material during its high temperature deposition, which was caused by penetrating substrate material and impurities, can successfully be suppressed by the diffusion barrier effect of the plasma-technological deposited layer.

The work demonstrates that a flexible solar module of a size as large as 20cm x 30cm can be manufactured by using the novel plasma coating technology. The innovative module is characterised by economical materials consumption of thin-film technology and, additionally, by flexibility and weight reduction.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Scheffler, H. Elsässer; *Physik der Sterne und der Sonne*. 2. Mannheim, Wien, Zürich : BI-Wissenschaftsverlag, 1990
- [2] P. Würfel; *Physik der Solarzellen*. 2. Heidelberg : Spektrum, 2000
- [3] F. Staiß; *Jahrbuch Erneuerbare Energien 2001*. 1. Radebeul : Bieberteich, 2001
- [4] V. U. Hoffmann; *Photovoltaik - Strom aus Licht*. Stuttgart : Teubner, 1996
- [5] M. Lammer; *Präparation und Charakterisierung dynamisch abgeschiedener Cu(In,Ga)Se₂ - Schichten und Solarzellen: Einfluß von Depositionstemperatur und Natriumgehalt*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2002
- [6] H.-J. Lewerenz, H. Jungblut; *Photovoltaik*. Berlin : Springer, 1995
- [7] C. Kittel; *Einführung in die Festkörperphysik*. 10. München, Wien : Oldenbourg, 1993
- [8] H. Freyhardt, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, H. Kronmüller, M. Lambeck, P. Luger, H. Nelkowski, U. Scherz, W. Schilling, L. Thomas, H.-G. Wagemann, R. Wördenweber; *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 6: *Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Festkörper*. Berlin, New York : de Gruyter, 1992
- [9] M. Fritz; *Ergebnisse 2001*. Stuttgart : Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung (ZSW) Baden-Württemberg, 2001
- [10] F. Pfisterer, M. Schubert, T. Walter; *Wechselwirkungen, Jahrbuch 1992, Aus Lehre und Forschung der Universität Stuttgart (1992)*
- [11] W. Wettling; *Phys. Bl.* 53 (1997), 12, Nr. 12

- [12] M. Schmella; *Photon* (2000), 05-07
- [13] A. Rutscher, H. Deutsch; *Plasmatechnik: Grundlagen und Anwendungen*. Leipzig : Hanser, 1984
- [14] O. Auciello, A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca, D. L. Flamm; *Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials*. Dordrecht, Boston, London : Kluwer, 1988
- [15] D'AGOSTINO, R. (Hrsg.); *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*. San Diego, London : Academic Press, 1990
- [16] G. Janzen; *Technische Physik*. Bd. 3: *Plasmatechnik*. Heidelberg : Hütig, 1992
- [17] U. Schumacher; *Fusionsforschung*. Darmstadt : Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 1993
- [18] C. Bahr, T. Dorfmueller, H. Haberland, G. Heppke, S. Hess, H. Jockusch, K. Lüders, J. Seidel, R. Thull, H. Tscheschke, B. Wende; *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 5: *Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Vielteilchen-Systeme*. Berlin, New York : de Gruyter, 1992
- [19] N. Inagaki; *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster, Basel : Technomic, 1996
- [20] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg; *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New York : Wiley, 1994
- [21] A. Schulz; *Abscheidung von polymerartigen und diamantähnlichen Schichten aus einem durch Mikrowellen erzeugten Niederdruckplasma*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 1998
- [22] H. Gobrecht, J. H. Gobrecht, K. H. Gobrecht; *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 2: *Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Elektrizität und Magnetismus*. 7. Berlin, New York : de Gruyter, 1987
- [23] M. Moisan, J. Pelletier; *Plasma Technologie 4: Microwave Excited Plasmas*. Bd. 4. Amsterdam, London, New York, Tokyo : Elsevier, 1992
- [24] R. Winter; *SLAN II Großvolumige Plasmaquelle für den industriellen Einsatz*. Wuppertal, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Dissertation, Dezember 1997

- [25] D. Korzec, S. Kytzia, J. Engemann; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [26] T. A. Grotjohn, J. Narendra, S. Zuo, J. Asmussen; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [27] A. Rousseau, A. Dantier, A. V. Meshchanov, L. Gatilova, J. Röpcke, Y. B. Golubovskii, Y. Ionikh, R. V. Kozakov, V. A. Maiorov, I. A. Porokhova; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [28] J. Ehlbeck, A. Ohl, M. Maaß, U. Krohmann, T. Neumann; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [29] A. Eto, S. Kimura, M. Kando; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [30] J. Asmussen, T. A. Grotjohn; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [31] I. P. Ganachev; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [32] s. Kytzia, D. Korzec, J. Engemann; In: OHL, A. (Hrsg.): *Microwave Discharges: Fundamentals And Applications*. Greifswald, 2003
- [33] M. Walker; *Permeation von Toluol durch plasmapolymersierte Barrierschichten auf Polyethylen hoher Dichte*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1996
- [34] E. Räuchle; *J. Phys. IV* 8 (1998)
- [35] B. S. Tanenbaum; *Plasma Physics*. New York : McGraw-Hill, 1967
- [36] F. F. Chen; *Introduction to plasma physics*. New York : Plenum Press, 1974
- [37] F. F. Chen; *Introduction to plasma physics and controlled fusion*. New York : Plenum Press, 1984
- [38] J. Feichtinger, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher; *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), S. 564–569
- [39] K.-M. Baumgärtner, J. Schneider, A. Schulz, J. Feichtinger, M. Walker; *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2002), S. 501–506

- [40] H. Haken, H. C. Wolf; *Molekülphysik und Quantenchemie*. 2. Berlin : Springer, 1994
- [41] H. Günzler, H. Böck; *IR-Spektroskopie*. Weinheim : VCH, 1990
- [42] D. Haarer, H. W. Spiess; *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Darmstadt : Steinkopf, 1995
- [43] Bruker analytische Messtechnik GmbH; *Handbuch Opus/IR Version2.0*. 8 94
- [44] Bruker Analytik GmbH; *Benutzerhandbuch Vector22*. 11 96
- [45] Perthen GmbH; *Bedienungsanleitung für Perthometer C5D*. Perthen GmbH
- [46] P. W. Atkins, J. A. Beran; *Chemie: (einfach alles)*. Bd. XXV. VCH, 1996
- [47] A. F. Hollemann, E. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin : de Gruyter, 1964
- [48] J. Falbe, M. Regitz; *Römpf-Chemie-Lexikon*. Bd. 2. Stuttgart : Thieme, 1990
- [49] F. A. Cotton; *Grundlagen der anorganischen Chemie*. Weinheim : VCH, 1990
- [50] J. Falbe, M. Regitz; *Römpf-Chemie-Lexikon*. Bd. 4. Stuttgart : Thieme, 1991
- [51] H. R. Christen, G. Baars; *Chemie*. Aarau : Sauerländer, 1997
- [52] T. L. Brown, H. E. LeMa; *Chemie*. Weinheim : VCH, 1988
- [53] H.-J. Eichler, H. Gobrecht, M. Krystek, H. Niedrig, M. Richter, H. Schoenbeck, H. Weber, K. Weber; *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 3: *Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*. 8. Berlin, New York : de Gruyter, 1987
- [54] H. Vogel; *Gerthsen: Physik*. 18. Heidelberg : Springer, 1995
- [55] Olympus optical co. (Europa) GmbH; *Instructions BX60 System Microscope*. 9807 M 030-1
- [56] G. Ertl, J. Küppers; *Low energy electrons and surface chemistry*. 2. Weinheim : VCH, 1985
- [57] Tescan, s.r.o; *Bedienungsanleitung Vega Plus TS 5135 MM*. Brno, Tschechische Republik: Tescan, s.r.o

- [58] J. R. A. Cleaver, E. C. G. Kirk, R. J. Young, H. Ahmed; *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988), S. 1026
- [59] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder ; MUILENBERG, G. E. (Hrsg.); *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota : Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [60] H. Düsterhöft, M. Riedel, B.-K. Düsterhöft; *Einführung in die Sekundärionenmassenspektrometrie - SIMS*. Stuttgart : Teubner, 1999
- [61] F. Meermann. *Untersuchung des Aufwuchsverhaltens einer SiO_x-Schicht aus einem Niederdruck-Mikrowellenplasma auf strukturierten und rauhen Oberflächen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Studienarbeit, 2003
- [62] *Sicherheitsdatenblätter 100013, 106008, 104500*. Darmstadt, 2003 (Merck Sicherheitsdatenblätter)
- [63] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky; *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986), Nr. 3, S. 689–694
- [64] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Kaiser, A. Schulz, E. Räuchle; *Vacuum* 57 (2000), S. 387–397
- [65] P. Launer / Laboratory for Materials, Inc., Burnt Hills, New York. Bristol : United Chemical Technologies, Inc. – Forschungsbericht
- [66] F. Meermann; *Charakterisierung von plasmapolymersierten SiO_x-Schichten aus den Arbeitsgasen Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2004
- [67] *Kühn Birett: Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe*. Bd. Blatt-Nr. M40: *Mono-silan*. Landsberg am Lech,
- [68] *Linde EG-Sicherheitsdatenblatt nach TRGS 220*. Bd. SDB Nr.:107: *Silan*. Düsseldorf, 2002
- [69] *Messer Griesheim: Sicherheitsdatenblatt*. Bd. Blatt-Nr. S-003-04.89: *Silan*. Düsseldorf,
- [70] *Kühn Birett: Merkblätter Gefährliche Arbeitstoffe*. Bd. Blatt-Nr. A57: *Ammoniak*. Landsberg am Lech,

- [71] Linde EG-Sicherheitsdatenblatt nach TRGS 220. Bd. SDB Nr.: 002: Ammoniak. Düsseldorf, 2002
- [72] K.-C. Lin, S.-C. Lee; *J. Appl. Phys* 72 (1992), Nr. 11, S. 5474–5482
- [73] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, A. Schulz, E. Räuchle; In: *14th International Symposium on Plasma Chemistry*. Prague, 1999, S. 1427–1432
- [74] M. Walker, S. Quell, J. Feichtinger, K. Hirsch, J. Schneider, A. Schulz, U. Schumacher; In: *15th International Symposium on Plasma Chemistry*. Orleans, 2001, S. 1853–1858
- [75] A. Schulz; *Surface Coatings and Technology* (2001), Nr. 142-144, S. 771–775
- [76] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, W. Czubatyj; *Phys. Rev. B* 28 (1983), Nr. 6, S. 3234–3240
- [77] I. Kato, K. Numada, Y. Kiyota; *Jpn. J. App. Phys.* 27 (1988), Nr. 8, S. 1401–1405
- [78] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini; *Phys. Rev. B* 33 (1986), Nr. 10, S. 7069–7076
- [79] C. H. Ling, C. Y. Kwok, K. Prasad; *Jpn. J. App. Phys.* 24 (1988), Nr. 9, S. 1401–1405
- [80] T. Li, J. E. Tyler, W. Czubatyj; *J. Appl. Phys.* 85 (1999), jan, Nr. 1
- [81] H. Gobrecht, J. H. Gobrecht, K. H. Gobrecht; *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Bd. 1: Bergmann Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Mechanik, Akustik, Wärme*. 10. Berlin, New York : de Gruyter, 1990
- [82] S. Quell; *Spektroskopische Analyse von Mikrowellen-erzeugten Plasmen*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2001

Index

- (I-III)-VI₂-Halbleiter, 20
- Äquivalentleitfähigkeit, 71
- Äquivalentstoffmenge, 71
- Überspannung, 66

- Abscheidetemperatur, 105
- AFM, 108
- Aktivierung, 43
- Aktivierungsenthalpie, 66
- Anion, 62
- Anode, 61
- Anodenreaktion, 67
- ATR, 57
- Aufflicht, 67
- Avogadrokonstante, 68

- Bändermodell, 16
- Banddiagramm CIGS, 21
- Bandlücke, 17
- Beschädigungen, mechanische, 119
- Beweglichkeiten der Ionen, 72
- Blasenbildung, 62, 64, 67, 68, 70

- Cadmiumsulfid, 20
- CH₃ Deformationsschwingung, 95
- Chlorgasbildung, 66
- CIGS, 20
- CIGS, Banddiagramm, 21
- CIGS-Dünnschichtmodul, 23
- CIGS-Solarzelle, Aufbau, 22
- Coulombpotential, 29

- Debye-Hückel-Abschirmlänge, 29
- Diffusionsbarriere, 88, 121–123
- Down-stream, 50, 54
- Dunkelfeld, 67
- Duo-Plasmaline, 33
- Duo-Plasmaline, doppelte, 53
- Duo-Plasmalines, Array aus, 48
- Durchschlagsfestigkeit, 77, 120

- Eindringtiefe, 38
- Eisenkonzentration, 122
- Elektrodenmaterial, 65
- Elektrolyse, 61, 111
- Elektrolysereaktion, 63
- Elektrolysetest, 63
- Elektrolyt, 63
- Elektronendichte, 29
- Elektronendichteverteilung, axiale, 39
- Elektronendichteverteilung, radiale, 37
- Elementarladung, 68

- Füllfaktor, 19
- Fehlerstellen, Arten von, 111
- FIB, 77, 113, 115, 116, 118
- Fixpunkte, 73, 74
- Flexibilität, 88
- FTIR, 55, 89, 98, 104
- FTIR Quarz, 91, 93
- FTIR Siliziumnitrid, 99, 100
- FTIR-Banden, 104

- Galvanische Zelle, 62

- Gaszuführung, 43
Globalstrahlung, 15
Grenzäquivalentleitfähigkeit, 71

Halbreaktion, 65
Hittorfsche Experiment, 73
HMDSO, 89

Ionisierungsgrad, 29
Isolationsbarriere, 88
Isolationstest, 59

Kathode, 61
Kathodenreaktion, 67
Kation, 62
knollenförmige Erhebungen, 112
Kochsalz, 65
Konzentration, 65
kraterförmigen Vertiefungen, 114
kritische Dichte, 31
Kugelform, 68
Kurzschlußfall, 18
Kurzschlußstrom, 19

Längenausdehnungskoeffizient, 105
Leerlaufschlag, 18
Leerlaufspannung, 19
Leistung, maximale, 19
Leistungsbedarf, 35
Lichtmikroskop, 62, 67, 73, 75

Mikrowellenplasma, 29
molares Volumen, 68
Monolithische Verschaltung, 23

Natriumchlorid, 65
Nernstsche Gleichung, 65
Neutralteilchendichte, 29

Oberflächenrauigkeit, 58

Partikel, 113–116
Plasma, 27
Plasma, mikrowellenangeregtes, 29
Plasmafrequenz, 30
Plasmateilchen, 27
Plasmen, technische, 28
Plasmodul, 48

Quantenausbeute, 17
quarzartige Schichten, 89
Quasineutralität, 29

Rauhigkeit, 107
Reinigungseffekt, 85
Reinigungsprozedur, 84
REM, 75, 111
Rißbildung, 83
Ringelektrode, 64

Sauerstoff-Ätzrate, 42
Schichtdicke, 110
Schichtdicke, Anpassung der, 107
Schichtdickenmessung, 58
Schichtfehler, 111
Schichtmorphologie, 75
Schichtsysteme, 88
Selenstabilität, 88
SiH Streckschwingung, 101
Siliziumnitrid, 88, 97
Siliziumoxid, 88, 89
SIMS, 78, 121, 122
SiN, 88
SiO_x, 88, 89
Solarkonstante, 15
Solarmodul, flexibles, 124
Solarzelle, 16

-
- Solarzelle, Kenngrößen, 19
Solarzellendesign, flexibles, 25
Spannung, maximale, 20
Spektrum, elektromagnetisches, 56
Sputteranlage, 76
Stabilität, 88
Standard-Redoxpotentiale, 65
Strom, maximaler, 20
Stromdichte, 17
Substratmaterial, 81
- Temperaturbelastung, 105
Temperaturstabilität, 88
thermodynamische Gleichgewicht, 28
Tiefenprofil, 121
Transformationsvorschrift, 74
- Up-stream, 50, 54
- Verunreinigungen, 124
Vorbehandlung, 84, 86, 120
- Wachstum, verändertes, 117
Wachstum, vermindertes, 118
Wasserstoffgas, 67
Wasserstoffnormal, 65
Wellenzahl, 56
Wirkungsgrad, 19
Wirkungsgrad, theoretischer, 18
- XPS, 78

Danksagung

Mein erster Dank soll an Herrn Prof. Dr. U. Schumacher für die Übernahme des Hauptberichtes gehen. Mit meiner freundlichen Aufnahme am Institut für Plasmaforschung hat er die Rolle meines Doktorvaters übernommen und begleitete mich durch die Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. H. Werner vom Institut für Physikalische Elektronik möchte ich für die Übernahme des Mitberichtes danken und seinem Mitarbeiter Herrn Dr. G. Bilger für die Zusammenarbeit bei den SIMS-Analysen.

Mein Dank gilt auch den Herren Dr. F. Kessler und Dr. D. Herrmann vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung für die Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Substrate und die Erstellung zahlreicher Testsolarzellen und -module sowie deren Charakterisierung.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Plasmaforschung für die Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima bedanken. Mein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe Plasmatechnologie, in der ich meine Arbeit durchführen konnte. Herrn Dr. M. Walker danke ich für die Betreuung und Begleitung meiner Arbeit und Herrn Dipl.-Phys. J. Schneider für die Unterstützung bei den Versuchen. Für die Beiträge im Rahmen der Studien- und Diplomarbeiten möchte ich den Herren Dipl.-Ing. F. Meermann und Dipl.-Ing. U. Schweitzer danken. Herrn H. Petto möchte ich für die große Hilfe bei Fragestellungen der Anlagentechnik danken.

Ich will auch nicht vergessen, den ehemaligen Mitarbeitern Herrn Dr. K.-M. Baumgärtner und Dr. M. Kaiser zu danken und möchte ganz besonders Herrn Dr. E. Räuchle erwähnen, der mich in die Geheimnisse der Plasmatechnologie eingeweiht hat.

Meinen Kommilitonen M. Banzhaf, Dr. J. Feichtinger und Dr. L. Ulrich möchte ich sowohl für zahlreiche fachliche Diskussionen und Experimentierstunden danken, aber auch für die Zeit neben dem Studium.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern und meinen Schwestern Susanne und Heike. Nur durch die Unterstützung und Rückhalt meiner Familie konnte ich die vielen Stufen in meinem Lebensweg bewältigen.

Lebenslauf

| | |
|------------------------|--|
| Name: | Andreas Schulz |
| Geburtsdatum: | 02.03.1967 |
| Geburtsort: | Stuttgart |
| 1973 - 1978 | Albschule, Grundschule Stuttgart-Degerloch |
| 1978 - 1984 | Gerhard-Hauptmann-Schule, Realschule Leonberg Ostertag Schule, Realschule Leonberg |
| Sept. 1984 - Aug. 1986 | Ausbildung zum Elektrogerätemechaniker (1. Stufe) an der Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt |
| Sept. 1986 - Feb. 1988 | Ausbildung zum Energiegeräteelektroniker (2.Stufe) an der Universität Stuttgart, Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt |
| März 1988 - Aug. 1990 | Facharbeiter als Energiegeräteelektroniker bei der Fa. Robert Bosch GmbH |
| Sept. 1990 - Juni 1992 | Technische Oberschule, Stuttgart |
| Okt. 1992 - Sept. 1998 | Physikstudium an der Universität Stuttgart Diplomarbeit zum Thema: <i>„Abscheidung von polymerartigen und diamantähnlichen Schichten aus einem durch Mikrowellen erzeugten Niederdruckplasma“</i> |
| Okt. 1998 - Feb. 2005 | Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart |
| Seit Okt. 1998 | Dissertation zum Thema: <i>„Plasmapolymerisierte Barrierschichten aus einer skalierbaren Mikrowellen-Plasmaquelle für flexible Solarzellenmodule“</i> |