



Schlussbericht
(Öffentlicher Teil)
des
Verbundvorhabens

Funktionsschichten
für
flexible, kostengünstige
CIGS-Dünnschichtsolarzellen

Akronym: *FlexNet*

Förderkennzeichen: 03SF0321C
Laufzeit: 01.08.2006 – 31.01.2010
Gesamtvolumen: € 2.270.616,-
Berichtszeitpunkt: Juli 2010

Projektkoordination: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung
Baden-Württemberg, Stuttgart (ZSW)

Verbundpartner:

FEP: Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik Dresden

INM: Leibniz-Institut für Neue Materialien GmbH, Saarbrücken

IPF: Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart

MPI: Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

IMP: Institut für Materialphysik der Wilhelms-Universität Münster

Inhaltsverzeichnis

FLEXNET-SCHLUSSBERICHT: KURZE DARSTELLUNG	- 3 -
1. AUFGABENSTELLUNG	- 3 -
2. VORAUSSETZUNGEN, UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHGEFÜHRT WURDE	- 3 -
3. PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS.....	- 4 -
4. WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND, AN DEN ANGEKNÜPFT WURDE	- 5 -
5. ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN	- 5 -
FLEXNET-SCHLUSSBERICHT: EINGEHENDE DARSTELLUNG	- 7 -
6. VERWENDUNG DER ZUWENDUNG, ERZIELTE ERGEBNISSE UND VORGEGEBENE ZIELE	- 7 -
6.1 <i>Die Beschichtungsanlagen</i>	- 7 -
6.1.1 Die Doppelline	- 7 -
6.1.2 Das Plasmodul.....	- 9 -
6.1.2.1 Das Substratbias.....	- 11 -
6.1.2.2 Die in-situ FTIR-Spektroskopie.....	- 13 -
6.2 <i>Optimierung der SiO_x-Barrierschichten ohne Substratbias</i>	- 16 -
6.2.1 Reinigung der Substrate	- 16 -
6.2.2 Haftung der Schichten.....	- 17 -
6.2.2.1 SiO _x auf Baustahl.....	- 17 -
6.2.2.2 Molybdän auf SiO _x	- 17 -
6.2.3 Elektrische Isolation der Schichten	- 18 -
6.2.4 Verunreinigung der Substrate während des Substrateinbaus.....	- 19 -
6.2.5 Einfluss des Heizens während des CIGS-Prozesses auf die Barrierschicht	- 20 -
6.2.6 In Kooperation mit Projektpartnern hergestellte Barrierschichten.....	- 21 -
6.3 <i>Einfluss des Substratbias auf die Form der aufwachsenden Schicht</i>	- 21 -
6.3.1 Untersuchungen anhand von Modell-Substraten.....	- 22 -
6.3.1.1 SiO _x -Schichten.....	- 22 -
6.3.1.2 SiN _y -Schichten.....	- 24 -
6.3.1.3 Einfluss der Biasparameter	- 25 -
6.3.2 Untersuchungen anhand von projektrelevanten Substraten	- 26 -
6.3.2.1 Charakterisierung auf Titanfolie abgeschiedener Schichten	- 27 -
6.3.2.2 Charakterisierung auf Baustahl abgeschiedener Schichten	- 28 -
6.4 <i>Molekulare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten</i>	- 31 -
6.4.1 Der Einfluss des Mischungsverhältnisses.....	- 31 -
6.4.2 Der Einfluss des Substratbias	- 33 -
6.4.2.1 SiO _x -Schichten.....	- 33 -
6.4.2.2 SiN _y -Schichten.....	- 36 -
6.5 <i>Barrierschichten für die Herstellung von CIGS-Solarzellen</i>	- 41 -
6.6 <i>Permeationsverhalten von Sauerstoff und Wasserdampf durch Polyimidfolie</i>	- 42 -
6.7 <i>Vorgegebene Ziele und Erfüllung der Meilensteine</i>	- 44 -
Literatur	- 45 -
7. WICHTIGSTE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES	- 46 -
8. NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT	- 46 -
9. VORAUSSICHTLICHER NUTZEN UND VERWERTBARKEIT DES ERGEBNISSES IM SINNE DES FORTGESCHRIEBENEN VERWERTUNGSPANS	- 46 -
10. DEM ZUWENDUNGSEMPFÄNGER BEKANNT GEWORDENER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET DES VORHABENS BEI ANDEREN STELLEN	- 46 -
11. ERFOLGTE ODER GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN DES ERGEBNISSES	- 47 -

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger: Institut für Plasmaforschung (IPF) Universität Stuttgart	Förderkennzeichen: 03SF0321C
Vorhabenbezeichnung: Verbundvorhaben: FlexNet – Funktionsschichten für flexible, kostengünstige CIGS-Dünnschichtsolarzellen	
Laufzeit des Vorhabens 01. 08. 2006 – 31. 01. 2010	
Berichtszeitraum 01. 08. 2006 – 31. 01. 2010	

FlexNet-Schlussbericht: Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

In dem Projekt FlexNet wurden grundlegende Untersuchungen zur Abscheidung von Barrierschichten durchgeführt. Diese dienen als Barriere zwischen Substrat und CIGS-Dünnschichtsolarzellen. Als Substrat wurden aus Kostengründen sowohl Polyimidfolie als auch unpoliertes Stahlblech verwendet, so dass die Barrierschicht sowohl isolierende als auch diffusionshemmende Eigenschaften aufweisen musste.

Die Schichten wurden in einem Mikrowellen-PECVD-Prozess im Niederdruck abgeschieden. Es wurden die Abscheideparameter wie die Mikrowellenleistung, die Substratvorspannung und die Prozessgase variiert und deren Einfluss auf die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Schichten bestimmt. Dabei wurden sowohl eine Substratvorspannung als auch eine in-situ FTIR-Spektroskopie zur Beobachtung des Schichtaufbaus während des Beschichtungsvorgangs an die bestehende Beschichtungsanlage adaptiert.

Das Diffusionsverhalten der Schichten auf Polyimidfolien wurde mit Hilfe eines Sauerstoff- und Wasserdampfpermeationsmessstands bestimmt. Die Isolation der Schichten auf Metall wurde mit einem am IPF entwickelten Elektrolyseverfahren getestet. Mit diesem konnten auch Fehlstellen lokalisiert und anschließend im Raster-Elektronen-Mikroskop analysiert werden.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In der Abteilung Plasmatechnologie des Instituts für Plasmaforschung liegen langjährige Erfahrungen zur Erzeugung und Charakterisierung von großflächigen und großvolumigen mikrowellenerzeugten Niederdruckplasmen vor. Diese Plasmen werden für unterschiedliche technologische Anwendungen verwendet: Am IPF wurden damit u.a. Quarz- und Siliziumnitridschichten als Korrosionsschutz- und Verschleißschutzschichten sowie als permeationshemmende Schichten auf Metall und Polymeren als Substrat hergestellt. Ebenso wurden diese Plasmen zur

Reinigung und Oberflächenaktivierung unterschiedlicher Kunststoffe eingesetzt, so dass z.B. ein Bedrucken und Verkleben der Materialien wie Teflon oder Polyethylen möglich wird.

Eine weitere Anwendung der am IPF erzeugten Plasmen findet sich im Bereich der Sterilisation. So konnten innerhalb eines vom BMBF geförderten Projekts Testkeime mit Hilfe eines mikrowellenerzeugten Luftplasmas im Hinblick auf die Verpackungsindustrie ausreichend reduziert werden.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zu Beginn des Projekts wurde als erstes die in-situ FTIR-Spektroskopie und die Substratvorspannung an der bestehende Beschichtungsanlage installiert. Dazu musste ein neues Modul für den Aufbau konstruiert werden, an dem seitlich Spektroskopietuben angebracht sind. Zusätzlich wurde ein neuer Substrathalter entwickelt, der in der Höhe dem Spektroskopiestrahlangang angepasst wurde. An diesen wurde auch das Substratbias angeschlossen. Bei der Inbetriebnahme der Substratvorspannung traten technische Schwierigkeiten in der elektrischen Zuleitung auf, so dass sich die endgültige Inbetriebnahme über den geplanten Abschluss des Meilensteins 1 in Projektmonat 9 hinauszögerte.

Die Abscheidung und Untersuchung der SiO_x -Schichten mit unterschiedlicher Stöchiometrie auf Metall- und Polymerfolien wurde zeitgleich zum Meilenstein 1 bearbeitet, so dass der Meilenstein 2 in der Zeitvorgabe von 15 Monaten erfüllt wurde. Dabei wurden Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der FTIR-Spektren und der Morphologie bzw. den Barriereigenschaften der Schichten hergestellt.

Dieselben Untersuchungen wurden an SiN_y -Schichten durchgeführt, jedoch nicht wie im ursprünglichen Arbeitsplan vorgesehen bis Ende Projektmonat 21. Dieses Arbeitspaket wurde an das Ende der Projektlaufzeit gestellt, da es nicht möglich war zeitgleich SiO_x - und SiN_y -Schichten in derselben Beschichtungsanlage herzustellen. Es war eine komplette Reinigung der Anlage beim Wechsel zwischen den beiden Schichtsystemen notwendig. Dies wurde erst nach der Klärung der einzelnen Fragestellungen bei den SiO_x -Schichten durchgeführt.

Das Diffusionsverhalten von O_2 und H_2O durch die Polymerfolien wurde zu Beginn des Projekts bestimmt, so dass dieses Arbeitspaket vorzeitig bearbeitet war.

Nachdem seit Projektmonat 21 das Substratbias in vollem Leistungsumfang zur Verfügung stand, wurde gemäß dem Arbeitsplan der Einfluss der Substratvorspannung auf die Schichteigenschaften untersucht. Dabei wurde grundlegend der Einfluss des Substratbias auf das Aufwuchsverhalten der Schichten über Vertiefungen im Substrat sowie dessen Einfluss auf die molekulare Zusammensetzung der Schichten mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt.

Die Verzögerungen, die beim Aufbau des Substratbias, ebenso wie die Schwierigkeiten, die beim Wechsel zwischen den einzelnen Schichtsystemen auftraten, führten zu der kostenneutralen Verlängerung des Projekts um 6 Monate.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das Projekt FlexNet knüpfte an das Vorgängerprojekt BarNet an, in dem isolierende und diffusionshemmende Barrierschichten zur Herstellung von CIGS-Dünnschichtsolarzellen auf Titanfolie entwickelt wurden. Dabei wurde u.a. die Auswirkung der Morphologie und der chemischen Schichtzusammensetzung der SiO_x - und SiN_y -Schichten auf die Barriereigenschaften untersucht, ebenso wurde eine umfangreiche Analyse der auftretenden Defektstellen in der Schicht durchgeführt, so dass deren Ursache geklärt werden konnte.

Die Beschichtungen wurden in diesem Projekt, wie auch schon in BarNet, in der Beschichtungsanlage „Plasmodul“ durchgeführt. Dieser modular gestaltete Aufbau wurde im Vorfeld des Projekts ständig den Anforderungen entsprechend erweitert und verbessert. Innerhalb dieses Projekts wurde eine Reaktionskammer mit angebrachten Spektroskopietuben zur Durchführung der in-situ FTIR-Spektroskopie und angeschlossenem Substratbias als Erweiterung entwickelt.

Vorausgehende und verwendete Fachliteratur:

- A. Schulz: Plasmapolymersierte Barrierschichten aus einer skalierbaren Mikrowellen-Plasmaquelle für flexible Solarzellenmodule, Doktorarbeit, Institut für Plasmaforschung, Universität Stuttgart, 2005
- A. Schulz, J. Feichtinger, J. Krüger, M. Walker, U. Schumacher: Spectroscopic investigations on silicon nitride deposition with the Plasmodul, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003), 947-951
- M. Walker, K.-M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Kaiser, A. Schulz, E. Rächle: Silicon oxide films from the Plasmodul, Vacuum 57 (2000), 387-397

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- **Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg (ZSW)**
*Industriestraße 6
70565 Stuttgart*

Am ZSW wurden die Schichten des IPF auf ihre Barriereigenschaften und ihre Eignung für den CIGS-Prozess untersucht. Dabei wurden als Schwerpunkt die Isolationswerte und die Haftung der Schichten vor und nach dem CIGS-Prozess betrachtet.

- **Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH (INM)**
*Im Stadtwald, Gebäude 43A
66123 Saarbrücken*

In Kooperation mit dem INM sind testweise Doppelschichten auf dem Metallsubstrat hergestellt worden, die danach vom ZSW im Hinblick auf ihre Barriereigenschaften untersucht wurden. Die Doppelschichten wurden in einer Kombination aus einer SolGel-Schicht (INM) und einer in einem PECVD-Prozess abgeschiedenen Schicht (IPF) hergestellt. Dabei wurden sowohl die SolGel-Schicht als auch die PECVD-Schicht als Haftvermittlerschicht auf dem Substrat eingesetzt.

Ebenso wurden vom IPF Polyimidfolien in einem Sauerstoffplasma vorbehandelt bzw. eine dünne SiO_x-Haftvermittlerschicht auf dieses Substrat aufgebracht, um eine bessere Haftung der vom INM hergestellten SolGel-Schichten zu erzielen.

- **Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmaphysik (FEP)**
Winterbergstraße 28
01277 Dresden

Mit dem FEP sind ebenfalls Kombinationsschichten hergestellt worden. Es wurde sowohl zuerst vom IPF eine PECVD-Schicht auf dem Metallsubstrat abgeschieden, auf die vom FEP testweise Schichten bei unterschiedlichen Prozessparametern aufgebracht wurden. Ebenfalls wurden Schichten in umgekehrter Kombination hergestellt. Diese Schichten wurden vom ZSW auf ihre Eignung als Barrierschichten untersucht.

Es wurden vom IPF von unterschiedlichen Schichten, die das FEP hergestellt hatte, IR-Spektren gemessen und ausgewertet, so dass deren molekulare Zusammensetzung verglichen werden konnte.

- **Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart (MPI), Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie (StEM)**
Heisenbergstraße 3
70569 Stuttgart

Am MPI wurden die vom IPF abgeschiedenen Schichten bezüglich ihrer Morphologie und ihres Aufwuchsverhaltens mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) charakterisiert. Dabei wurde speziell der Vergleich zwischen Schichten, die ohne und mit Substratbias hergestellt wurden, hervorgehoben.

- **Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Institut für Materialphysik (IMP-WWU)**
Wilhelm-Klemm-Straße 10
48149 Münster

Das IMP untersuchte das Diffusionsverhalten von grundlegenden Einfachschichten des IPF, die in Kombination als Barrierschicht verwendet wurden. Diese Untersuchung wurde durch die Auswertung der IR-Spektren der Schichten vor und nach dem Heizprozess, der zur Bestimmung des Diffusionsverhaltens notwendig ist, von Seiten des IPF ergänzt.

FlexNet-Schlussbericht: Eingehende Darstellung

6. Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse und vorgegebene Ziele

Innerhalb dieses Projekts wurden Siliziumoxid- (SiO_x) und Siliziumnitridschichten (SiN_y) in einem PECVD - (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) Prozess abgeschieden, die als Diffusions- und Isolationsbarriere zwischen dem Substrat (Metall- und Polyimidfolien) und CIGS- ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden. Diese Schichten wurden in einem Mikrowellenplasma im Niederdruck in einem Gasgemisch aus HMDSO (Hexamethyldisiloxan) und Sauerstoff (O_2) bzw. Silan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3) abgeschieden.

Als Substrat wurde unpoliertes, niedrig legiertes kohlenstoffarmes Stahlblech verwendet, das eine sehr glatte Oberfläche mit einer mittleren Rauheit von $R_a = 18$ nm besaß. Um die Bildung von Fehlstellen in der Barriere an Stellen von Unebenheiten im Substrat zu reduzieren, wurde an die bestehende Beschichtungsanlage ein Substratbias adaptiert, so dass das Aufwuchsverhalten der Schicht beeinflusst werden konnte. Ebenso wurde an dieser Anlage eine in-situ FTIR-Spektroskopie angebracht, womit die molekulare Zusammensetzung der Schichten während des Beschichtungsprozesses überwacht wurde.

Im Folgenden werden die Ergebnisse, die im Rahmen des Projekts erzielt wurden, vorgestellt.

6.1 Die Beschichtungsanlagen

Sämtliche Beschichtungen wurden im Niederdruck in einem Mikrowellenplasma hergestellt. Als Plasmaquelle dient hierbei die Duo-Plasmaline [1]. Die ersten Untersuchungen zu Beginn der Projektlaufzeit wurden in einer Anlage durchgeführt, mit der eine großflächig homogene Beschichtung möglich ist – die Doppelline. Das im Rahmen des Projekts aufgebaute Substratbias und die in-situ FTIR-Spektroskopie wurden an eine kleinere Laboranlage adaptiert, die im Zuge dessen aufgebaut wurde – das Plasmodul [2]. Beide Anlagen mussten vor Beginn der eigentlichen Arbeiten bezüglich ihrer Abscheidecharakteristik, v.a. der Homogenität der abgeschiedenen Schichten, eingestellt werden. Die Beschichtungsanlagen und diese Vorabuntersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

6.1.1 Die Doppelline

Die Doppelline besteht aus zwei parallel angeordneten Duo-Plasmalines, über denen ein senkrecht zu den Lines verfahrbarer Substrathalter angebracht ist, so dass in dieser Anlage über Kopf beschichtet wird (s. Abbildung 1.1). Dies verhindert während des Beschichtungsvorgangs ein Verunreinigen des Substrats durch herabfallende Schichtflitter, die wiederum zu möglichen Defektstellen in der hergestellten Barrierschicht führen können. Über die Positionierungseinrichtung des Substrathalters kann eine homogene Schichtabscheidung auf einer Fläche von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ gewährleistet werden. Dies ist vor allem für den Projektpartner ZSW von Interesse, da die in dieser Anlage beschichteten Substrate für die Herstellung von Solarzellenmodulen verwendet werden können.

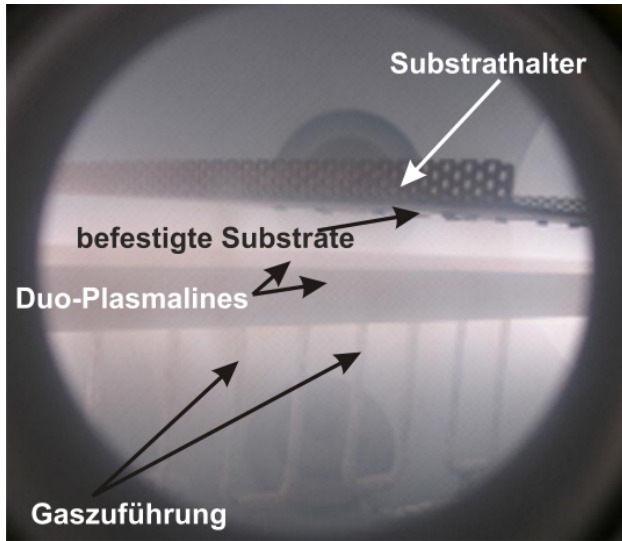


Abbildung 1.1: Anordnung in der Doppellinie

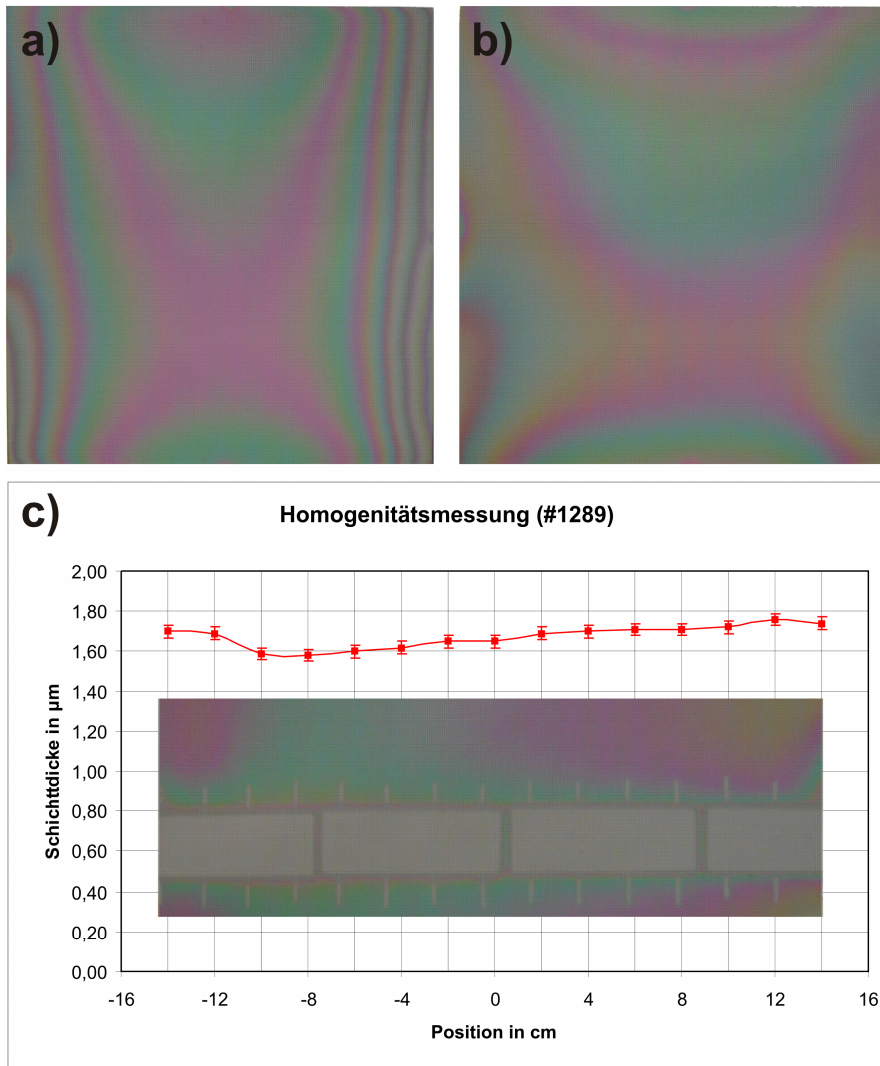


Abbildung 1.2: Messung der Schichtdickenhomogenität in der Doppellinie. a) erste Testbeschichtung, es ist eine starke Inhomogenität anhand der auftretenden Interferenzen erkennbar, b) nach Justierung der Positionierungseinrichtung, Schicht ist sehr homogen, c) Bestimmung der Schichtdicke über die gesamte Länge des Substrats.

Erste Testbeschichtungen auf 30x30 cm²-Substraten zeigten eine starke Inhomogenität, wie sie in Abbildung 1.2.a zu sehen ist. Diese lässt sich anhand der auftretenden Interferenzen erkennen, die durch die variierende Schichtdicke zustande kommen. Nach erneuter Justierung der Substrat-Verfahreinheit konnten die Inhomogenitäten deutlich reduziert werden (s. Abbildung 1.2.b). Es wurde über die gesamte Länge dieses Substrats in 2 cm Schritten die Schichtdicke bestimmt (Abbildung 1.2.c), wobei sich eine relative Abweichung von nur 6 % in den Randbereichen ergab, so dass diese Schicht als homogen angesehen wurde.

6.1.2 Das Plasmodul

Das Plasmodul ist wie die Doppellinie eine Beschichtungsanlage, in der die Substrate über Kopf angebracht werden. Da diese Anlage deutlich kleiner und aufgrund ihrer modularen Bauweise, die in Abbildung 1.3 dargestellt ist, flexibler zu handhaben ist, eignet sie sich hervorragend sowohl zum Testen neuer Diagnostiken als auch zum Integrieren neuer Abscheidetechniken, so dass an dieser Anlage das im Rahmen dieses Projekts eingeführte Substratbias wie auch die in-situ FTIR-Spektroskopie installiert wurde.

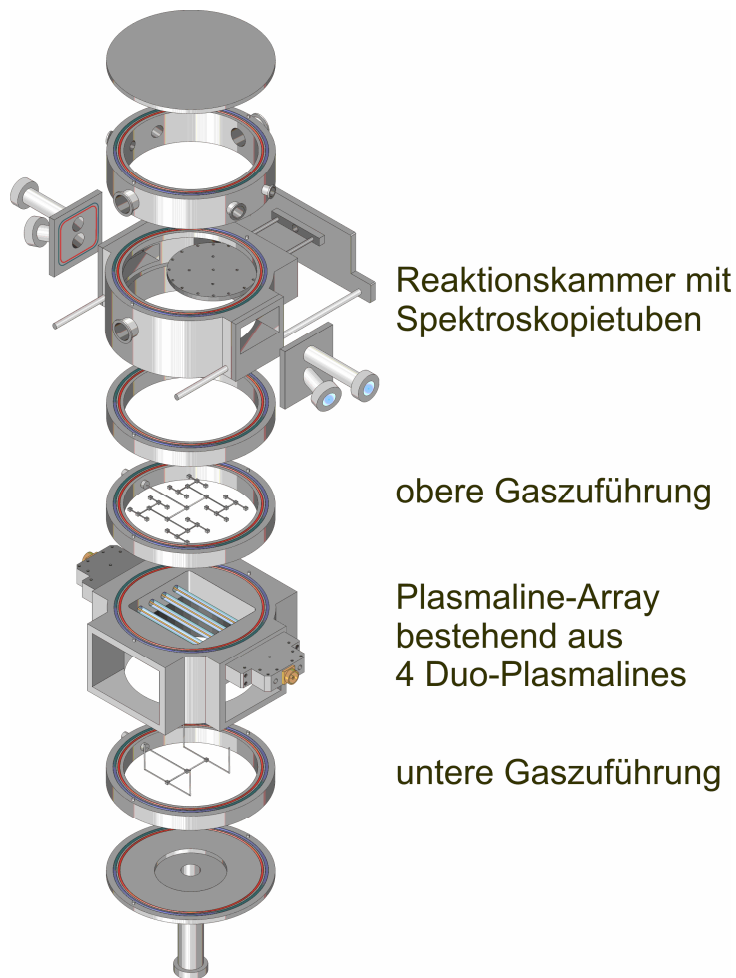


Abbildung 1.3: Schematischer Aufbau des Plasmoduls

Die Plasmaquelle besteht aus einem Array von vier parallel angeordneten Duo-Plasmalines. Diese werden von beiden Seiten von je einem Magnetron mit einer Frequenz von 2,45 GHz gespeist, wobei die maximal ausgegebene Leistung der Magnetrons jeweils 1,2 kW beträgt. Als Standardeinstellung wurden 2x600 W

gewählt. Durch diese Anordnung ist eine weitgehend homogene Abscheidung auf einer Fläche von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ möglich. Die Gaszuführung erfolgt ober- und unterhalb der Plasmaquelle: Über die untere wird – je nach abzuscheidender Schicht – Sauerstoff bzw. Ammoniak mit einem maximalen Fluss von 100 sccm eingespeist. Durch die obere Gaszuführung wird HMDSO bzw. Silan zugegeben. Dabei beträgt der maximale Fluss 30 sccm. Durch die Remote-Zuführung der Prozessgase und des Abpumpens oberhalb des Substrathalters wird ein schnelles Beschichten der Quarzrohre der Duo-Plasmalines verhindert.

In der Reaktionskammer ist der Substrathalter integriert, an dem die Substrate von unten mit Klammern befestigt werden. Zur Adaption der im Rahmen dieses Projekts nötigen neuen Abscheideoptionen war eine Neukonstruktion dieses Substrathalters nötig: Um eine konstante Substrattemperatur während des Beschichtungsvorgangs zu gewährleisten, wurde in den Halter eine Substratheizung mit einer maximal erreichbaren Temperatur von 600 °C eingebaut. Die Temperatur wird mit einem ebenfalls in den Halter implementierten Temperatursensor überwacht. Der Anschluss des Substratbias (Abschnitt 1.1.2.1) erfolgte über eine hochspannungsfeste, elektrische Vakuumdurchführung, die an der Frontplatte der Reaktionskammer angebracht wurde. Aufgrund der am Substrathalter anliegenden Spannung musste dieser gegenüber dem Gehäuse der Anlage vollständig isoliert werden. Dies erfolgte über Keramikstäbe, die zu dessen Aufhängung dienen. Ebenso wurde der Temperatursensor über eine Keramikhülse gegenüber dem Substrathalter isoliert, so dass das Auskoppeln des Biassignals aus der Anlage verhindert wird. Bei der Konstruktion musste darauf geachtet werden, dass sich die eingebauten Substrate auf passender Höhe für den Strahlengang der adaptierten in-situ FTIR-Spektroskopie (Abschnitt 1.1.2.2) befinden.

Ebenso wie in der Doppellinie wurden in dieser Anlage Tests zur Homogenität der abgeschiedenen Schichten durchgeführt. Nachdem diese in der Anfangszeit sehr starke Inhomogenitäten aufwiesen, verbesserte sich die Abscheidecharakteristik nach dem Austausch der beiden Magnetrons, die sich als defekt herausstellten, so dass sich die in Abbildung 1.4 gezeigte Schichtdickenverteilung auf der abzuscheidenden Fläche ergab.

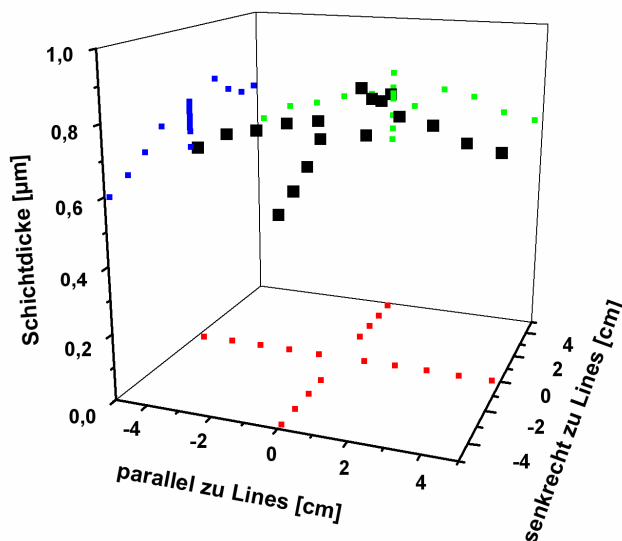


Abbildung 1.4: Homogenität der im Plasmodul abgeschiedenen Schicht

Auf der für die am häufigsten verwendeten Testsubstrate relevanten Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ zeigt sich eine relative Abweichung von 15 %. Dieser Wert ist für die an diesen Substraten durchgeführten Untersuchungen ausreichend. Jedoch wurden von dem Partner ZSW zur Herstellung von Solarzellen mindestens eine Substratgröße von $5 \times 10 \text{ cm}^2$ benötigt. Auf dieser Fläche ergibt sich eine Abweichung von 23 % in der Schichtdicke, wodurch sich Schwierigkeiten bei der Zellherstellung ergaben. Jedoch ließ sich die Homogenität auf der größeren Fläche nicht weiter verbessern.

6.1.2.1 Das Substratbias

Als Spannungsquelle für die Substratvorspannung wurde für dieses Projekt ein Bipolarpulser angeschafft, der ein asymmetrisches Rechtecksignal ausgibt. Diese Pulsform wurde gewählt, damit eine möglichst hohe Effektivität des Biasvorgangs erreicht wird: Um das Schichtwachstum zu beeinflussen, müssen die Ionen aus dem Plasma auf das Substrat angezogen werden. Dies wird über eine am Substrathalter anliegende negative Spannung erreicht. Da jedoch isolierende Schichten abgeschieden werden, können die auftreffenden Ladungsträger nicht über den Substrathalter abfließen. Dies führt zu einer positiven Aufladung der Schichtoberfläche. Hierdurch wird ein weiteres Auftreffen der Ionen verhindert. Um den Biasvorgang dauerhaft aufrecht zu erhalten, muss eine Ladungsneutralisation auf der Schichtoberfläche stattfinden. Dies wird durch das Anlegen eines positiven Spannungspulses erreicht, da hierdurch Elektronen aus dem Plasma angezogen werden. Der resultierende Spannungspuls ist eine Wechselspannung. Die Asymmetrie dieses Pulses berücksichtigt die aus den unterschiedlichen Massen der Ladungsträger resultierende Trägheit der Ionen und Elektronen. Der Biasvorgang und dessen Auswirkung auf die geladenen Teilchen des Plasmas sind in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt.

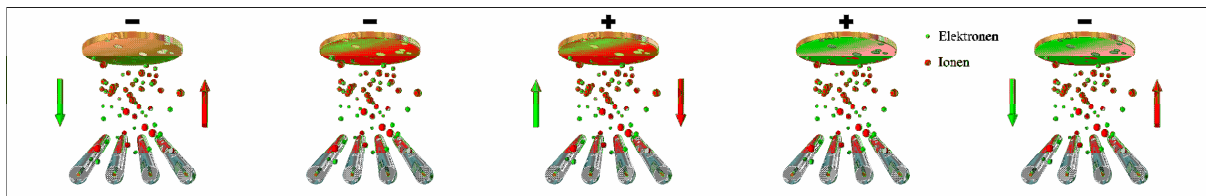


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Biasvorgangs

Durch die Beschleunigung der Ionen auf die Schichtoberfläche soll die Entstehung von Pinholes in der Barrierschicht verhindert werden. Aus der Theorie ist bekannt, dass diese bevorzugt an Stellen entstehen, an denen das verwendete Substrat Unebenheiten aufweist, da sich hier während des Schichtwachstums Hohlräume ausbilden können. Ebenso können Unebenheiten auf der Schichtoberfläche, die von eingelagerten Fremdmaterialien stammen, zu Defektstellen führen. Da die Oberfläche der in diesem Projekt verwendeten RPG-Baustahlsubstrate nicht poliert sondern nur gewalzt ist, weist diese Unebenheiten in Form von Rissen und Schuppen auf. Dies ist in Abbildung 1.6 gezeigt.

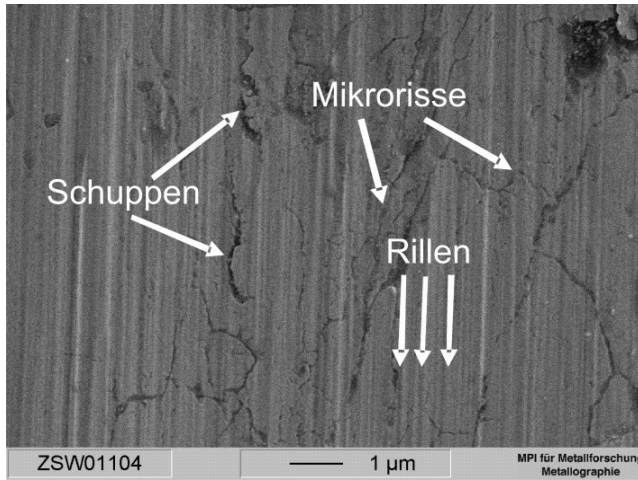


Abbildung 1.6: Oberfläche der im Projekt verwendeten RPG-Baustahlsubstrate (StEM – Stuttgarter Zentrum für Elektronenstrahl-Mikroskopie, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart)

Um die Entstehung solcher Defektstellen zu erklären, ist in Abbildung 1.7 auf der linken Seite der Beschichtungsprozess in einem Mikrowellenplasma schematisch dargestellt. Dabei wird exemplarisch eine rillenförmige Vertiefung im Substrat betrachtet. Durch das ungerichtete Auftreffen der Ionen und der schichtbildenden Radikale scheidet sich die Schicht kugelförmig über den Erhöhungen des Substrats ab, so dass sich die Schicht über der Vertiefung schließt und sich darunter ein Hohlraum ausbildet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es keine Verbindung zwischen den beiden „Schichtkugeln“ gibt, diese legen sich aneinander, wobei sich ein Spalt zwischen ihnen bildet. Es ist offensichtlich, dass dies eine mögliche Defektstelle in der Barriere darstellt. Werden nun durch das Anlegen eines Substratbias die Ionen senkrecht auf die Schichtoberfläche beschleunigt, so erhöht sich durch den zusätzlichen Energieeintrag die Oberflächenmobilität aller Teilchen, auch die der schichtbildenden Radikale. Hierdurch können schon bestehende chemische Verbindungen auf der Schichtoberfläche aufgebrochen werden, so dass neue – auch energetisch höhere – Bindungen entstehen. Idealerweise scheidet sich die Schicht in der auf der rechten Seite der Abbildung 1.7 gezeigten Form ab, d.h. es entsteht eine homogene Auskleidung der Vertiefungen mit der abgeschiedenen Schicht, so dass keine Fehlstellen entstehen können. Der tatsächliche Einfluss des Substratbias auf die Form der abgeschiedenen Schicht wird in Abschnitt 1.3 beschrieben.

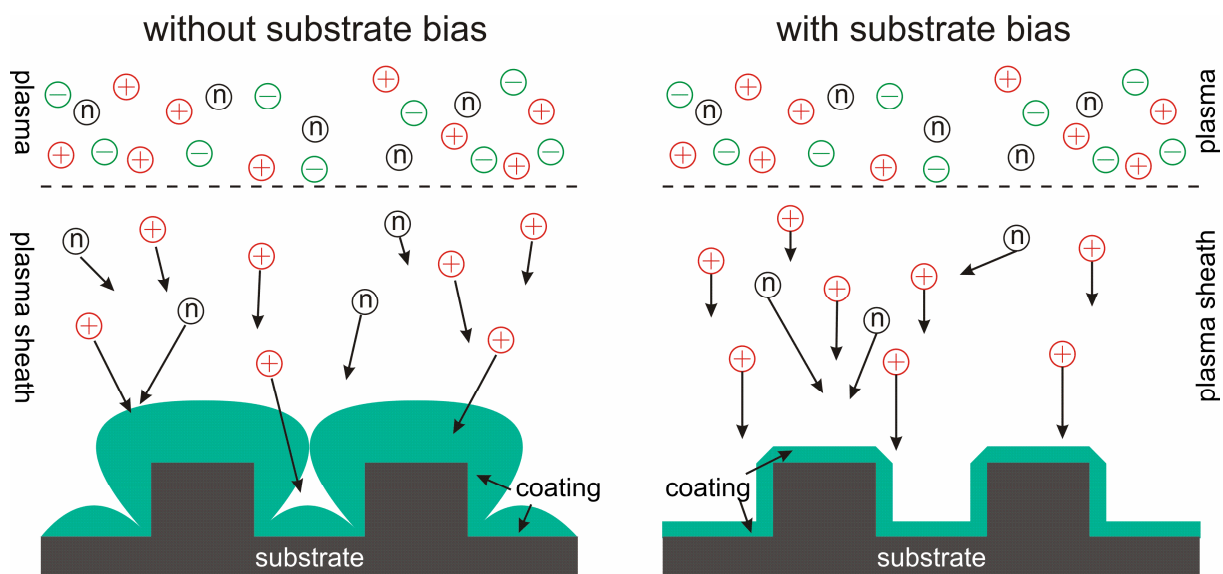


Abbildung 1.7: Schematischer Beschichtungsprozess mit und ohne Substratbias

Der von dem Bipolarpulser ausgegebene Spannungspuls ist innerhalb eines bestimmten Bereichs variabel: Die Parameter Spannung U , Frequenz f und Pulsweite pw (Breite des positiven Pulses) sind veränderbar, wobei der einzustellende Spannungswert dem Mittelwert des zeitlichen Spannungsverlaufs entspricht. Als Parameterbereich gilt: $U \leq 500$ V, $f = 50$ -250 kHz und $pw = 496$ -8000 ns. Der vom Pulser ausgegebene Spannungspuls und der über den Substrathalter fließende zeitliche Strom ist in Abbildung 1.8 für die Biasparameter $U = 500$ V, $f = 250$ kHz und $pw = 1400$ ns (Standardeinstellung, die in Abschnitt 1.3 erläutert wird) dargestellt.

Der positive Wert des Spannungspulses beträgt 37 V und ist nicht regelbar. Vom Gerät wird dieser Gleichspannung ein negativer Puls überlagert, was zu der gezeigten Wechselfrequenz führt. Die Anlaufzeit des negativen Spannungspulses ist größer als dessen eigentliche Dauer, so dass bei den standardmäßig verwendeten Parametersätzen die negative Sättigungsspannung nicht erreicht wird. Dies führt zu dem dreieckförmigen zeitlichen Verlauf der Spannung. Die ausgegebene Spannungsform ist also kein idealer Rechteckpuls. Der Stromverlauf korreliert mit dem anliegenden Spannungspuls: Liegt die positive Spannung am Substrathalter an, so ist zeitgleich der Elektronenstrom, der aus dem Plasma auf das Substrat trifft, erkennbar. Dieser zeigt sich im Gegensatz zu dem während des negativen Spannungspulses auftretenden Ionenstroms als scharfer Peak, da die Elektronen eine deutlich geringere Masse als die Ionen aufweisen und somit weitgehend instantan auf die anliegende Spannung reagieren. Demgegenüber ist der Verlauf des Ionenstroms aufgrund der größeren Trägheit der Ionen langgezogener und flacher. Dabei ist keine zeitliche Verschiebung zwischen dem Spannungs- und dem Strompuls erkennbar.

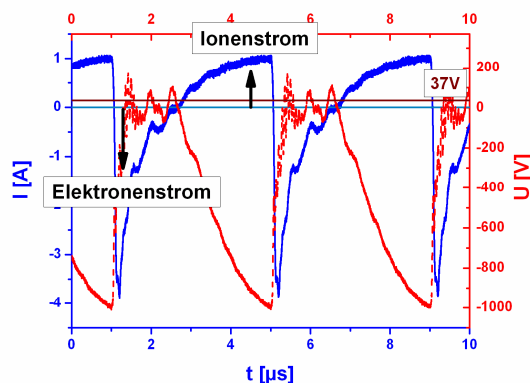


Abbildung 1.8: zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf am Substrathalter bei angelegter Biasspannung

Die Schwankungen in den beiden Pulsen lassen sich über nichtlineare Randschichtoszillationen [3] erklären. Sie sind somit ein vom Plasma selber verursachter Effekt und stammen nicht aus dem Messaufbau.

6.1.2.2 Die in-situ FTIR-Spektroskopie

Ein wichtiger Teilaspekt zur Entwicklung von Barrierschichten ist die Beobachtung des Schichtwachstums während der Beschichtung. Für das FlexNet-Projekt wurde die spektroskopische in-situ Untersuchung mittels Infrarotlicht gewählt. Der Aufbau der Schichten geschieht während des Wachstums durch Ausbildung spezifischer Molekülbindungen, deren charakteristische Schwingungen im Frequenzbereich der

Infrarotstrahlung liegen. Ein eingestrahktes, breites IR-Kontinuum regt diese Schwingungen der Strukturen selektiv an. Dabei wird Energie aus der IR-Strahlung aufgenommen. Ein Vergleich von der unbeschichteten Probe zur Probe an Beschichtungszeitpunkten zeigt die Zunahme von charakteristischen Absorptionen. Durch Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Schichtstrukturen entsteht ein genaues Bild der Schichtzusammensetzung während des gesamten Beschichtungsprozesses.

Für die Adaption des FTIR-Spektrometers (Fourier Transform Infrarot) an das Plasmodul wurde ein neues Substrathalter-Modul konstruiert und gefertigt. Die Abbildung 1.9 zeigt schematisch den Strahlengang. Der Infrarotstrahl wird unter einem Winkel von 72° in die Reaktionskammer eingekoppelt und auf das Substrat fokussiert. Danach verlässt er das Plasmodul wieder, um mit einem Detektor erfasst zu werden. Da bei einem Beschichtungsprozess ebenfalls die IR-transparenten Ein- und Austrittsfenster beschichtet würden, wurden diese durch Spektroskopietuben weit entfernt angeordnet.

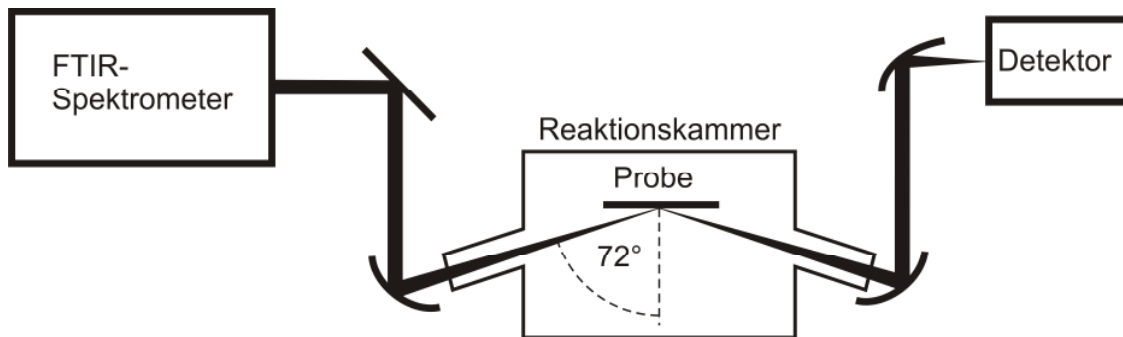


Abbildung 1.9: Schematischer Strahlengang der in-situ FTIR-Spektroskopie

Ein Vergleich von der ex-situ zur in-situ Schichtanalyse zeigt eine gute Übereinstimmung, aber auch ungewöhnliche zeitliche Absorptionsverläufe. In Abbildung 1.10 ist das ex-situ Spektrum einer Schicht im Vergleich zu der in-situ Messung bei einer Beschichtungszeit von 30 Minuten dargestellt. Die ex-situ Messung wurde ebenfalls bei einem Einfallswinkel von 72° ermittelt und zeigt sich bis auf die zusätzlichen H_2O - und OH-Absorptionen durch die Luftatmosphäre als identisch mit der in-situ Messung. Ferner zeigen sich aus der Literatur bekannten SiOSi-Absorptionen der asymmetrischen Streckschwingung bei ca. 1000 cm^{-1} und der asymmetrischen Deformationsschwingung bei 800 cm^{-1} . Die Spektren unterschiedlicher SiO_x -Schichten werden in Abschnitt 1.4 analysiert.

Es stellte sich heraus, dass die auftretende Absorption bei ca. 1300 cm^{-1} nicht auf einer Absorption von Molekülgruppen beruht. Die in-situ Messungen zu den Zeitpunkten 2 und 6 Minuten zeigen das Entstehen der Absorption, die bei dieser Schichtdicke nicht in der gezeigten Stärke auftreten dürfte. Ein weiterer Effekt ist die Abnahme dieser Absorption nach Durchlaufen eines Maximums. Sie schiebt dabei im zeitlichen Verlauf zu höheren Wellenzahlen. Nach aufwändiger Literaturrecherche konnte dieses Verhalten dem Berreman-Effekt [4] zugeschrieben werden. Dieser tritt auf, wenn Licht in der p-Polarisation streifend auf eine dünne Schicht einfällt.

Der Berreman-Effekt entsteht nahe der Wellenzahl der (longitudinal optischen) LO-Mode, bei welcher der Realteil der dielektrischen Funktion ϵ einen Nulldurchgang besitzt. Dort ist es möglich eine Oberflächenwelle anzuregen, die auch bei geringen Schichtdicken eine starke Absorption hervorruft. Dies geschieht nur bei anorganischen Materialien, bei denen ϵ zwischen der (transversal optischen) TO-

Mode und der LO-Mode negative Werte annimmt. Die Abbildung 1.11 zeigt den berechneten Verlauf der dielektrischen Funktion für ein quarzartiges Material. Die TO-Mode der SiOSi-Gruppe besitzt, wie die Literatur beschreibt [5], ihre Absorption bei 1075 cm^{-1} . Hinzu kommen die LO-Mode bei 1265 cm^{-1} und eine Absorption, die geringfügig zu größeren Wellenzahlen verschoben ist, wenn die dielektrische Funktion schon wieder positive Werte angenommen hat.

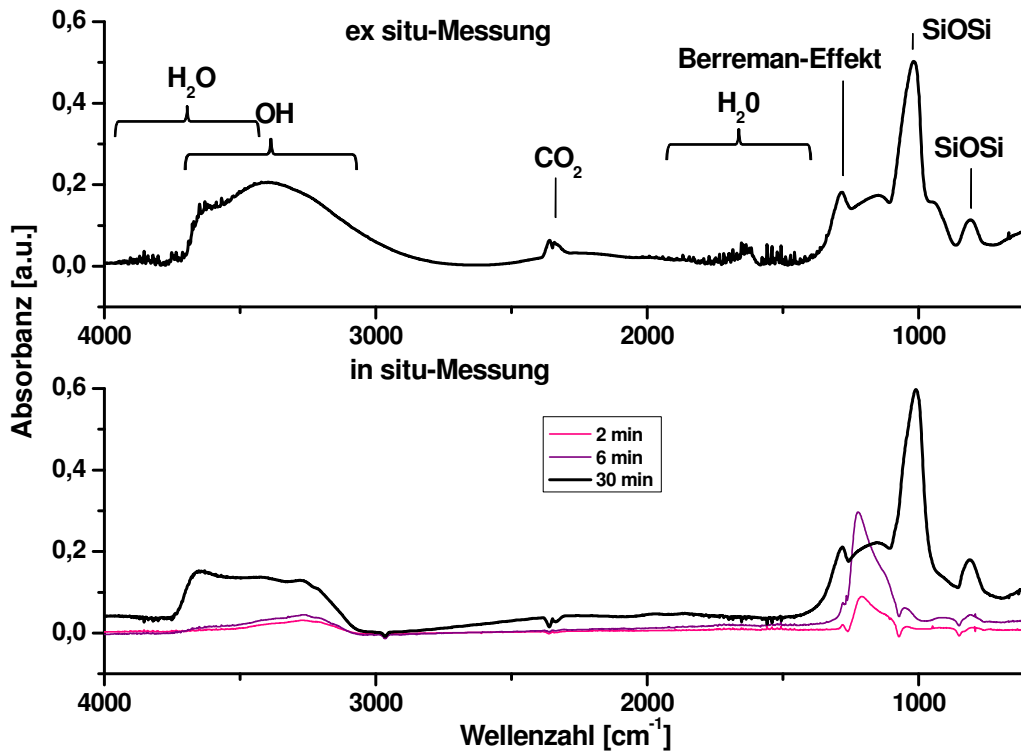


Abbildung 1.10: Ein ex-situ gemessenes FTIR-Spektrum im Vergleich zu einer in-situ Aufnahme. Ebenfalls dargestellt ist die zeitliche Entwicklung des Berreman-Peaks bei ca. 1300 cm^{-1} .

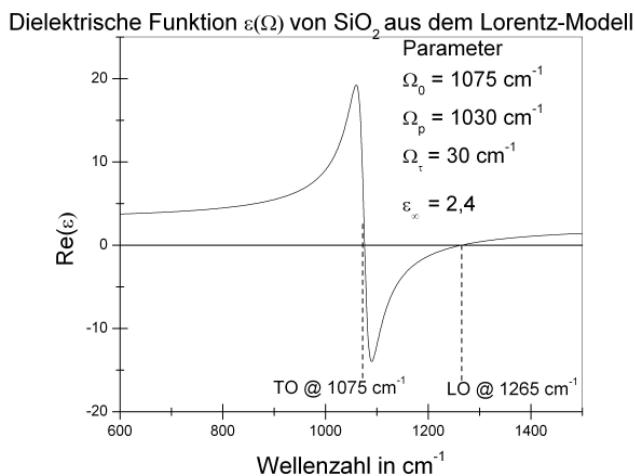


Abbildung 1.11: Berechneter Verlauf der dielektrischen Funktion für ein quarzartiges Material.

So ermöglicht die starke Absorption durch den Berreman-Effekt die Beobachtung des Wachstums schon bei geringen Schichtdicken, wenn beim einfachen Durchstrahlen der Schicht eine Anregung der Schwingungen noch nicht möglich ist.

6.2 Optimierung der SiO_x -Barrierschichten ohne Substratbias

Da zu Projektbeginn der Substratbias zuerst in das Plasmodul implementiert wurde und anschließend technische Probleme in der elektrischen Zuleitung behoben werden mussten, wurde in den ersten Projektmonaten die Qualität der ohne Substratbias abgeschiedenen SiO_x -Barrierschichten auf den Baustahl-Substraten optimiert. Als erste Schwierigkeit stellte sich dabei die Vorabreinigung der Substrate heraus. Nach deren Optimierung wurden die abgeschiedenen Schichten hinsichtlich ihrer Haftung und Isolation verbessert, dabei wurde hauptsächlich das Mischungsverhältnis der Gase variiert. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Ergebnisse ließen sich anschließend auf die gebiasteten SiO_x -Schichten ebenso wie auf die SiN_y -Schichten übertragen.

6.2.1 Reinigung der Substrate

Eine Grundlage für eine Optimierung der Barrierschicht stellt die Reinheit der Substrate dar. Es war eine Reinigung nötig, da der Baustahl zur Lagerung mit einer Ölschicht überzogen war, die die Rostbildung auf den Substraten bei Kontakt mit Feuchtigkeit verhindern sollte. Eine geeignete Reinigungsprozedur mit dem Reinigungsmittel Galvex wurde von dem Projektpartner FEP vorgeschlagen. Dabei werden die Substrate in einem Ultraschallbad mit dem stark basischen Reinigungsmittel gesäubert. Da dies ein Spülen der Substrate mit Wasser beinhaltetete, begünstigte diese Reinigungsmethode eine starke Rostbildung auf den Substraten, sobald sie nach dem Ultraschallbad mit Luft in Kontakt kamen. Diese ist in Abbildung 2.1.a deutlich zu erkennen. Abbildung 2.1.b zeigt ein nur von Hand mit Aceton entfettetes Substrat. Bei dieser Methode zeigten sich an einigen Stellen auf der Substratoberfläche Ölrückstände, so dass diese Reinigung durch ein Aceton-Ultraschallbad ergänzt wurde. In Abbildung 2.1.c ist ein solches Stahlblech gezeigt. Zum Trocknen wurde es sofort nach der Entnahme aus dem Acetonbad mit Stickstoff abgeblasen. Nach dieser Reinigungsmethode wurden auf den Substraten kein Rost oder weitere Rückstände festgestellt, so dass diese die Standardreinigungsmethode für die Stahlbleche darstellte.

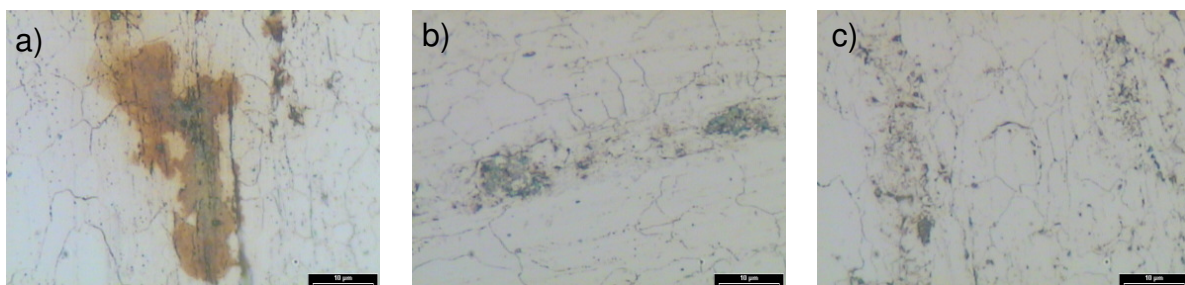


Abbildung 2.1: Vergleich der unterschiedlichen Reinigungsmethoden der Baustahl-Substrate: a) mit Galvex-Ultraschallbad, b) von Hand mit Aceton, c) von Hand mit Aceton und anschließendem Aceton-Ultraschallbad

6.2.2 Haftung der Schichten

Zu Beginn wurde die Haftung der abgeschiedenen SiO_x -Schicht auf dem Substrat untersucht. Es stellte sich jedoch schon bei den ersten Versuchen, CIGS-Zellen auf den Barrierschichten herzustellen, heraus, dass die Haftung der Molybdänschicht auf den SiO_x -Schichten ebenso verbessert werden muss. Somit wurde die Herstellung der Schichten bezüglich deren Haftungseigenschaften an ihren beiden Grenzflächen angepasst.

6.2.2.1 SiO_x auf Baustahl

Als erster Test wurden direkt auf dem Substrat SiO_x -Schichten im Mischungsverhältnis $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:10$ und $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$ abgeschieden. Dabei zeigte sich eine sehr schlechte Haftung der Schichten auf dem Substrat, so dass diese sich stellenweise direkt nach der Beschichtung vom Stahlblech lösten. Durch das Einführen einer Sauerstoffplasma-Vorbehandlung der Substrate direkt vor der eigentlichen Beschichtung wurde die Haftung der Schicht auf dem Stahlblech deutlich verbessert.

Bei dem nun möglichen direkten Vergleich der beiden abgeschiedenen Schichten wies die Schicht, die in einem Plasma mit dem Mischungsverhältnis $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:10$ abgeschieden wurde, eine zwei- bis dreimal höhere Haftung auf als Schichten aus einem Plasma mit dem Mischungsverhältnis $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$. Der gegenüber dem HMDSO geringere Anteil an Sauerstoff in dem Plasma bewirkt eine Erhöhung der organischen Anteile in der abgeschiedenen Schicht (s. Abschnitt 1.4), so dass die Schicht aufgrund der an den CH_x -Gruppierungen endender Molekülketten „weicher“ wird. Somit ist diese elastischer, weshalb sie die verbesserte Haftung zeigt. Die Messungen wurden mittels eines Adhäsionstest durchgeführt. Dazu werden Aluminiumstempel mit einem Zwei-Komponentenklebstoff auf der Schichtoberfläche befestigt, die mit Hilfe einer Messvorrichtung inklusive der anhaftenden Schicht vom Substrat abgerissen werden. Als Messwert wird dabei die Kraft pro mm^2 angegeben, die benötigt wird um die Schicht vom Substrat zu trennen.

6.2.2.2 Molybdän auf SiO_x

Da bei dem Übergang Substrat – Barrierschicht die Haftung deutlich durch eine Sauerstoffplasma-Behandlung verbessert werden konnte, wurde dies auch zur besseren Haftung des Molybdäns auf der Schichtoberfläche angewandt. Ebenso wurde das Aufbringen einer dünnen Schicht im Verhältnis $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:30$ und $1:40$ getestet. Dabei zeigten sich die besten Resultate bei einer reinen Sauerstoffplasma-Nachbehandlung mit einer Dauer von 10 Minuten. Dies führt zu einer äußerst harten Oberfläche der Schicht, da auf der Schicht verbleibende HMDSO-Restbestandteile, die durch das Plasma nicht vollständig aufgespalten wurden und freie Bindungen aufweisen, oxidiert werden, so dass an der Schichtoberfläche eine reine SiOSi -Struktur entsteht.

6.2.3 Elektrische Isolation der Schichten

Die Isolation der abgeschiedenen Schichten ist unter anderem durch deren Pinholedichte bestimmt. Diese kann mit Hilfe eines Elektrolysetests qualitativ analysiert werden, da sich durch die bestehende leitende Verbindung zwischen Substrat und Elektrolytlösung an den Defektstellen Gasblasen entwickeln. Dieser Vorgang kann in dem zur Verfügung stehenden Aufbau direkt mit einem Mikroskop beobachtet werden, s. Abbildung 2.2.

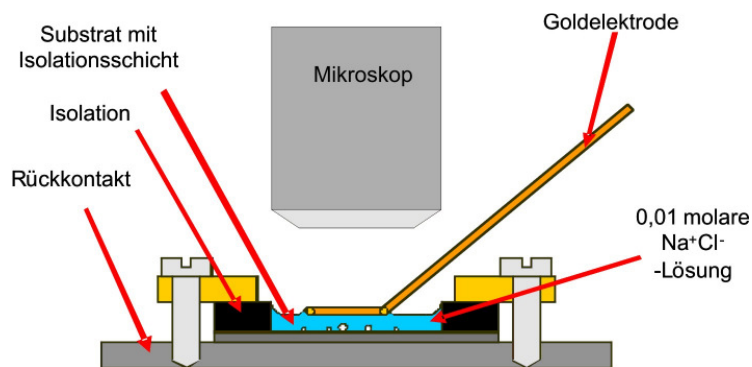


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des Elektrolysetests

Die ersten untersuchten Schichten bei einem Mischungsverhältnis von HMDSO:O₂ = 1:10 und 1:20 zeigten sehr viele Defekte (Abbildung 2.3.a), die sich über das gesamte Substrat erstreckten. Stellenweise platzte die Schicht nach der Elektrolyse in der Umgebung der Defektstellen auf (s. Abbildung 2.3.b), so dass sich bei genügend großer Pinholedichte das SiO_x gänzlich vom Substrat löste. Vermutlich drang hier die Elektrolytlösung in die Defektstellen ein und korrodierte das darunter liegende Stahlsubstrat und löste somit die SiO_x-Schicht ab.

Verbesserungen wurden erst durch den Einsatz von Mehrschichten erzielt. Zu deren Herstellung wurden Schichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von HMDSO und O₂ im Plasma übereinander abgeschieden. Konkret wurden erste Verbesserungen mit einem Schichtsystem aus einer Schicht mit 1 µm Dicke im Verhältnis HMDSO:O₂ = 1:10, dann 2 µm HMDSO:O₂ = 1:20 und wiederum 1 µm HMDSO:O₂ = 1:10 erzielt. Die geringeren Mischungsverhältnisse an der Ober- und Unterseite der Schicht gewährleisteten eine bessere Haftung auf dem Substrat (s. Abschnitt 1.2.2.1) und auf der Schichtoberfläche. Die mittlere Schicht bewirkt eine Verbesserung in der Diffusionshemmung und eine bessere Isolation. Bei diesen Schichten wurde zusätzlich eine Sauerstoffplasma-Vor- und Nachbehandlung durchgeführt.

Im Laufe weiterer Untersuchungen stellte sich heraus, dass die besten Isolationswerte bei einer Gradientenschicht erreicht werden. Dazu wurde nach einer Sauerstoff-Vorbehandlung von 2 Minuten als erstes eine sehr dünne weiche Schicht (HMDSO:O₂ = 1:10) als Haftvermittlerschicht aufgebracht (2 Minuten). Um den Übergang zu der harten Schicht (HMDSO:O₂ = 1:20) fließender zu gestalten, wird eine weitere dünne Zwischenschicht mit einer Beschichtungsdauer von ebenfalls 2 Minuten mit einem Mischungsverhältnis von HMDSO:O₂ = 1:15 abgeschieden. Nach der Hälfte der Beschichtungsdauer wird eine zusätzliche Aceton-Ultraschall-Zwischenreinigung durchgeführt. Die Gradientenschicht, die im Folgenden als „Standardschicht“ gilt, hat eine Dicke von 3 µm und sie wurde im O₂-Plasma 10 Minuten nachbehandelt, um die Haftung des Molybdäns zu verbessern.

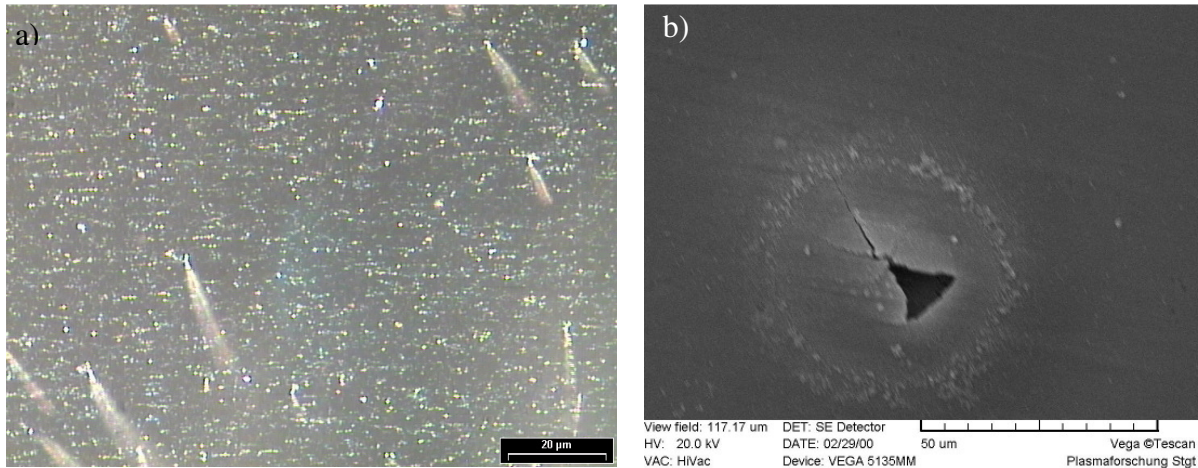


Abbildung 2.3: a) Elektrolysetest einer HMDSO:O₂ = 1:20-Schicht, b) Defektstelle nach Elektrolysetest: Das Abplatzen der Schicht ist deutlich zu erkennen.

6.2.4 Verunreinigung der Substrate während des Substrateinbaus

Bei der Herstellung der ersten Schichten konnte zu Beginn der Beschichtung eine Verunreinigung der Substrate beobachtet werden. Diese zeigte sich in Form von am Substrat haftenden Teilchen. Diese Verunreinigungen sind die Hauptursache von später in der Schicht auftretenden Pinholes, so dass diese möglichst verhindert werden sollten. Es war zuerst nicht zu klären woher sie stammen. Durch eine EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie)-Analyse der auf dem Substrat haftenden Flitter konnte festgestellt werden, dass sie sich aus Silizium und Sauerstoff zusammensetzen (Abbildung 2.4), so dass es sich dabei um Teile der SiO_x-Schicht handelt. Diese löste sich beim Einbau der Substrate von der Substrathalterung und blieb teilweise auf dem Substrat haften.

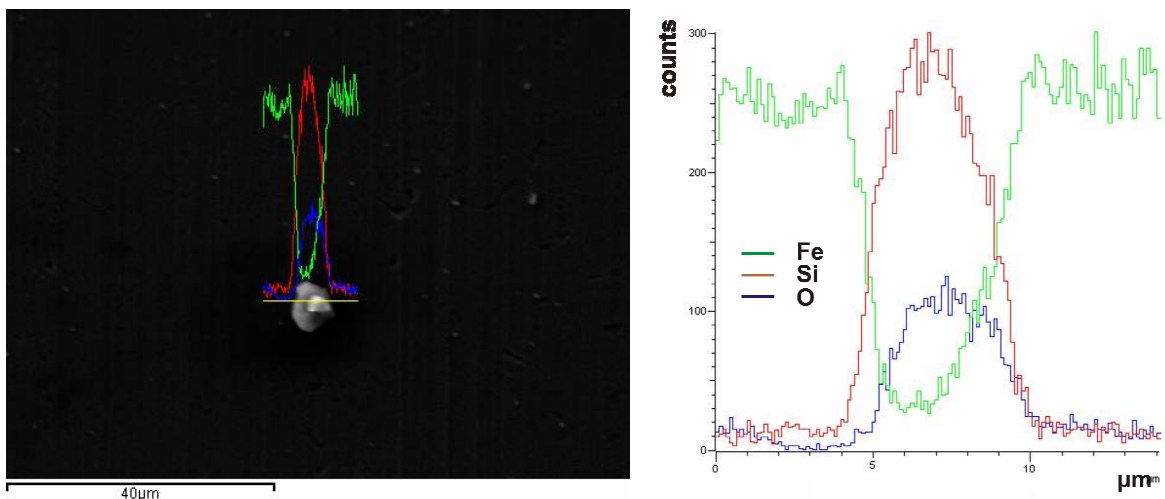


Abbildung 2.4: Analyse der auf dem Substrat vorhandenen Verunreinigungen mittels EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie)

Um dies zukünftig zu verhindern, wurden die Substrate im Plasmodul über eine „Maske“ befestigt. Dadurch kam das Substrat beim Einbau nicht mehr direkt mit den eigentlichen Halterungen, die dauerhaft in der Anlage eingebaut waren und somit mit der SiO_x-Schicht überzogen waren, in Kontakt. Nachteilig zeigte sich jedoch dabei,

dass die aufgetragenen Schichten, vor allem im Randbereich der Substrate, starke Inhomogenitäten aufwiesen.

6.2.5 Einfluss des Heizens während des CIGS-Prozesses auf die Barrierschicht

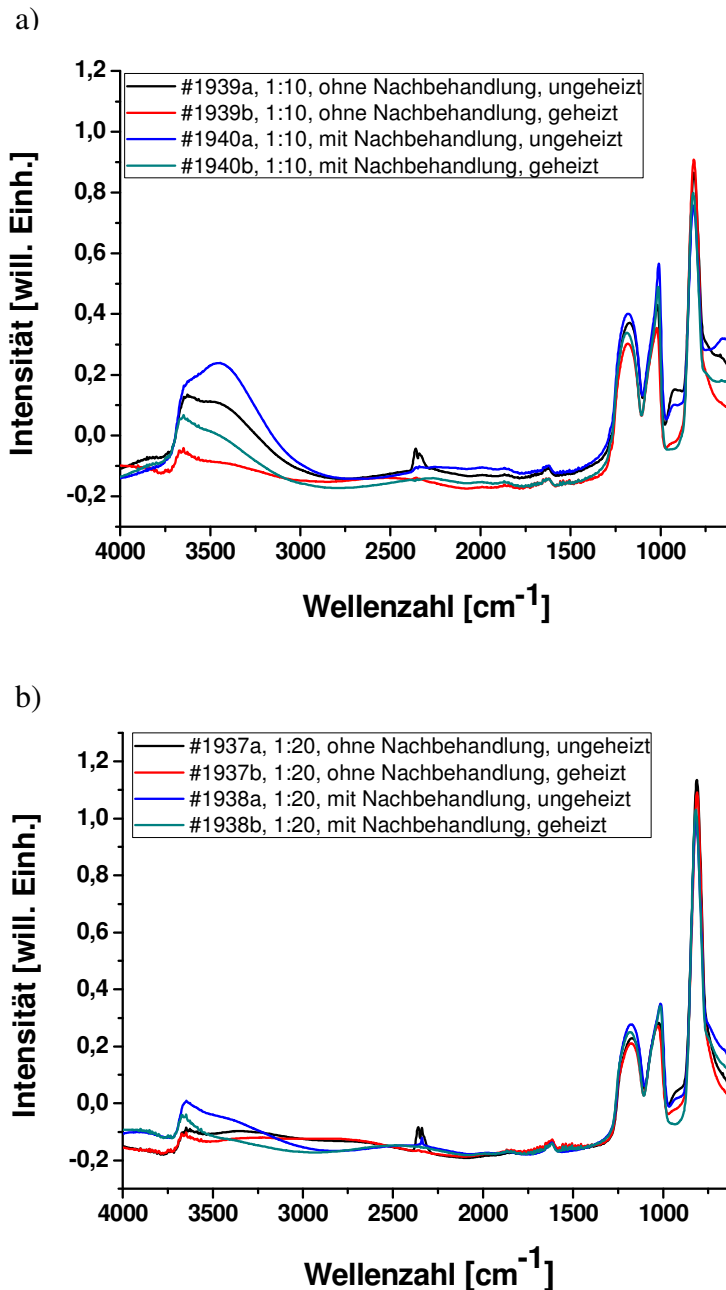


Abbildung 2.5: Einfluss des Ausheizens der SiO_x -Barrierschichten in Abhängigkeit der O_2 -Plasma-Nachbehandlung für unterschiedliche Gasmischungsverhältnisse: a) $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:10$, b) $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$

Da die ohne Substratbias hergestellten Barrierschichten während des CIGS-Prozesses oftmals Risse bildeten oder sich die Mo/CIGS-Schicht von der SiO_x -Schicht löste, sollte untersucht werden inwieweit der Heizprozess während des CIGS-Prozesses einen Einfluss auf die aufgetragene SiO_x -Schicht hat. Dazu wurde

die chemische Zusammensetzung von Schichten, abgeschieden mit einem Mischungsverhältnis von $\text{HMDSO} : \text{O}_2 = 1 : 10$ und $\text{HMDSO} : \text{O}_2 = 1 : 20$ sowohl mit als auch ohne einer Sauerstoffplasma-Nachbehandlung, mittels FTIR-Spektroskopie vor und nach dem Ausheizprozess ermittelt. Die Spektren der einzelnen Schichten sind in Abbildung 2.5 zu sehen.

Die Schichten beider Mischungsverhältnisse verhalten sich vollständig äquivalent: In den Schichten, die im Sauerstoffplasma nachbehandelt wurden, ist ein höherer Anteil an OH-Banden zu erkennen als in den Schichten ohne diese Nachbehandlung. Ebenso ist eine deutliche Abnahme der OH-Banden durch das Ausheizen zu verzeichnen, da das Wasser beim Erhitzen aus der Schicht entweicht. Da OH-Bindungen immer einen Abschluss in dem molekularen Gerüst der Schicht darstellen, ist ihre Anzahl ein Maß für die Härte der Schicht: Je weniger OH-Bindungen vorhanden sind, desto besser vernetzt ist das Schichtgerüst und desto härter ist die Schicht. Nimmt also der Wassergehalt in der Schicht durch das Ausheizen ab, so wird die Schicht härter und somit spröder, was zu Rissen in der Schicht führen kann.

6.2.6 In Kooperation mit Projektpartnern hergestellte Barrierschichten

Aufgrund der anhaltenden Problemen mit den Isolationswerten der ohne Substratbias hergestellten Barrierschichten nach dem CIGS-Prozess, wie auch mit der Haftung des Molybdäns auf deren Oberfläche wurden testweise Kombinationsschichten mit anderen Projektpartnern hergestellt. Dabei wurden unterschiedliche Möglichkeiten getestet:

- Es wurden Stahlbleche mit einer 50 bis 200 nm dicken Haftvermittlerschicht (SiO_x) beschichtet. Auf diese wurde vom INM als eigentliche Barriere eine SolGel-Schicht aufgebracht. Dabei wurden für die SiO_x -Schicht Mischungsverhältnisse von $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:10$ und $1:20$ verwendet. Mit einer Haftvermittlungsschicht von 200 nm Dicke konnten gute Ergebnisse bezüglich der Isolationswerte erzielt werden.
- Es wurden in Kooperation mit dem FEP Kombinationsschichten hergestellt. Dafür wurden auf vom FEP vorbeschichteten Blechen (variierende Schichtdicke und unterschiedliche Abscheideparameter) eine $2\ \mu\text{m}$ SiO_x -Schicht im Mischungsverhältnis $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$ aufgebracht.
- Ebenso wurden vom IPF Bleche zum einen mit einer Standard-Gradientenschicht, zum anderen mit einer reinen $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$ -Schicht beschichtet (Dicke $3\ \mu\text{m}$) und ans FEP versendet.

Sämtliche Beschichtungen seitens des IPF wurden mit einer O_2 -Plasma-Vor- und Nachbehandlung durchgeführt.

6.3 Einfluss des Substratbias auf die Form der aufwachsenden Schicht

Durch einen zusätzlich während der Beschichtung angelegten Substratbias soll die Form der aufwachsenden Schicht über Vertiefungen im Substrat beeinflusst und somit die Barrierewirkung der Schichten verbessert werden. Der Einfluss des Substratbias auf die schichtbildenden Komponenten aus dem Plasma ist in Abschnitt 1.1.2.1 beschrieben.

6.3.1 Untersuchungen anhand von Modell-Substraten

Für einen zuverlässigen Vergleich der Form der aufwachsenden Schichten über Vertiefungen im Substrat bei unterschiedlichen Bias- und Plasmaparametern wird ein Silizium-Wafer mit einer definiert strukturierten Oberfläche als Modell-Substrat verwendet. Als Oberflächenstruktur ist ein Rillenmuster im μm -Bereich aufgebracht. Dabei variiert die Breite der Rillen zwischen $0,6$ und $4,4 \mu\text{m}$, deren Höhe liegt weitgehend konstant bei $3-4 \mu\text{m}$, so dass sich ein Aspektverhältnis a (Quotient aus der Höhe zu der Breite) von $0,8-5$ ergibt, s. Abbildung 3.1. Zur Auswertung kann die Bruchkante eines solchen beschichteten Wafers im REM (Raster-Elektronen-Mikroskop) betrachtet werden, so dass die Schichtabscheidung in den Vertiefungen analysiert werden kann.

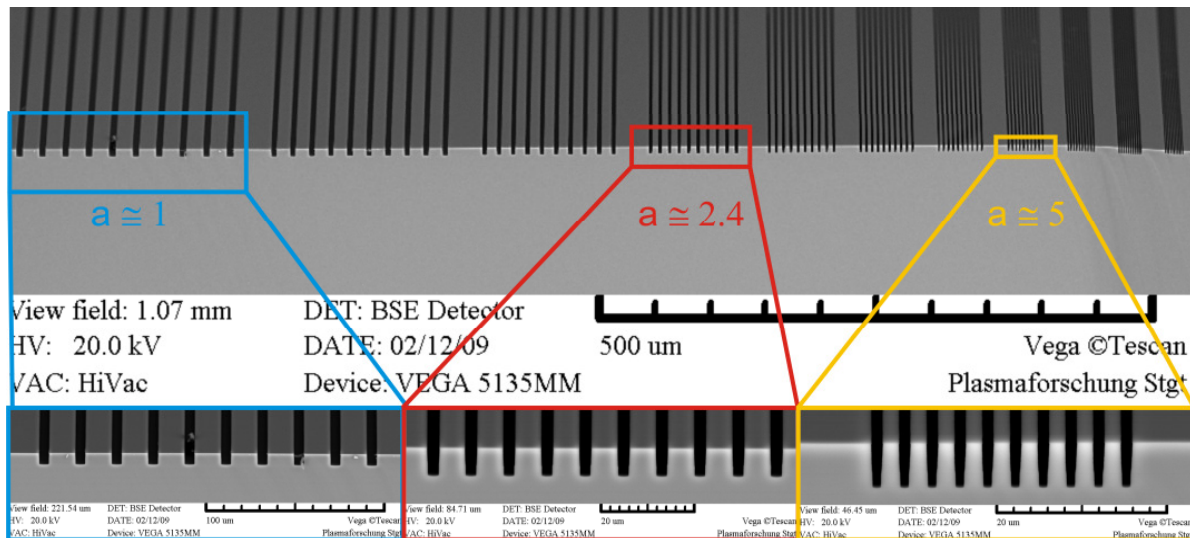


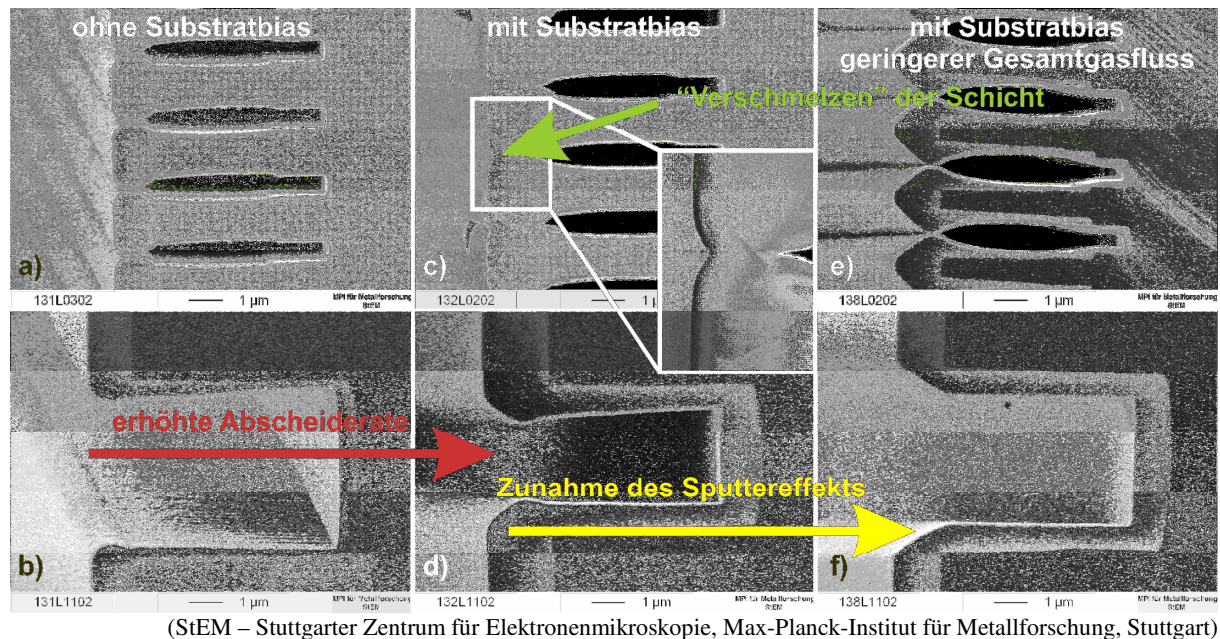
Abbildung 3.1: REM-Aufnahme der Bruchkante eines unbeschichteten Si-Wafers

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden jeweils getrennt für SiO_x - und SiN_y -Schichten durchgeführt. Dabei wurde die Form der Schicht über den Vertiefungen qualitativ beschrieben. Um die optimalen Biasparameter des Bipolarpulsers zu bestimmen wurde deren Einfluss auf die Schichtabscheidung quantitativ untersucht. Betrachtet wurden SiO_x -Schichten, die in einem Gasmischungsverhältnis $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$ abgeschieden wurden, bei den SiN_y -Schichten betrug das Mischungsverhältnis $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 3:22$. Dies stellen die Schichten dar, für die die beste Barrierewirkung erzielt wurde.

6.3.1.1 SiO_x -Schichten

Als Referenz wurde ein Si-Wafer mit einer SiO_x -Schicht ohne angelegtes Substratbias beschichtet. Die Bruchkante dieses Wafers ist in Abbildung 3.2.a,b an Stellen zweier unterschiedlicher Rillengrößen ($a = 1$ und $a = 5$) zu sehen. Dabei ist für die schmälere Rillen deutlich ein kugelförmiges Schichtwachstum über den Stegen zu erkennen, so dass sich die Schicht bei länger andauernder Beschichtung über den Vertiefungen schließt und somit das Eindringen der schichtbildenden Teilchen in die Rillen verhindert wird. Aus diesem Grund ist keine Schichtabscheidung in diesen Vertiefungen zu erkennen. In den breiteren Rillen bildet sich dagegen eine Schicht (Abbildung 3.2.b). Dabei ist jedoch keine homogene

Auskleidung erkennbar, die Schicht nimmt entlang der Stege keilförmig nach unten ab.



(StEM – Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart)

Abbildung 3.2: Vergleich von unterschiedlichen Parametern mit SiO_x beschichteten strukturierten Si-Wafer. a) $a = 5$, ohne Substratbias, b) $a = 1$, ohne Substratbias, c) $a = 5$, mit Substratbias, d) $a = 1$, mit Substratbias, e) $a = 5$, mit Substratbias und geringerem Gesamtgasfluss, f) $a = 1$, mit Substratbias und geringerem Gesamtgasfluss.

Dieser Beschichtung ist in Abbildung 3.2.c,d eine mit anliegendem Substratbias abgeschiedene Schicht gegenübergestellt. Die Biasparameter betragen dabei $f = 250 \text{ kHz}$, $U = 500 \text{ V}$ und $pw = 1400 \text{ ns}$. Es ist auch weiterhin in den Vertiefungen der schmalen Rillen trotz einer allgemein höheren Abscheiderate keine Schichtbildung zu erkennen. Das kann dadurch erklärt werden, dass die höhere Wachstumsrate zu einem schnelleren Schließen der Schicht über den Vertiefungen führt. Bei genauerer Betrachtung dieser „Schließstellen“ ist im Unterschied zu der ungebiasen Schicht ein Verschmelzen der beiden Schichtteile zu erkennen. Im Fall der ohne Substratbias abgeschiedenen Schicht bleibt ein Spalt zwischen diesen beiden Schichtteilen bestehen, so dass keine Verbindung zwischen ihnen besteht. Die Verschmelzung hat ihre Ursache in der Oberflächenmobilität der schichtbildenden Teilchen. Die durch die Substratvorspannung auf das Substrat beschleunigten Sauerstoffionen führen zu einem erhöhten Energieeintrag auf der Schichtoberfläche, so dass schon bestehende chemische Bindungen aufgebrochen werden und sich somit die Teilchen umlagern können (siehe auch Abschnitt 1.4). Durch die Homogenität der – auch über den Unebenheiten im Substrat – geschlossene Schicht dürfte an diesen Stellen trotz der weiterhin bestehenden Hohlräumen in der Barrierschicht keine Diffusion oder elektrische Leitung auftreten, so dass dies – im Gegensatz zu ungebiasen Schichten – keine möglichen Defektstellen darstellen. In Abbildung 3.2.d ist eine deutlich bessere Auskleidung der Vertiefung gegenüber der ohne Substratbias abgeschiedenen Schicht zu erkennen. Dies begründet sich in der allgemein höheren Abscheiderate bei der gebiasen Beschichtung, da hier die Beschichtungsdauer für ein Schließen der Schicht über den Vertiefungen zu gering ist. Es ist weiterhin die keilförmige Abnahme der Schichtdicke entlang der Stege erkennbar, so dass die Auskleidung der Vertiefungen nicht homogen ist. Zusätzlich ist an den Kanten ein Sputtereffekt erkennbar, d.h. die

Energie der auftreffenden Ionen ist ausreichend, um die Oberfläche der aufwachsenden Schicht teilweise abzutragen. Diese Kantenabflachung trägt auch zur Verhinderung des Schließens der Schicht über den Rillen bei.

Wird der Gesamtgasfluss bei ansonsten unveränderten Abscheideparametern verringert (Abbildung 3.2.e,f), so reduziert sich auch die Abscheiderate. Dies führt zu einem vermehrten Einfluss des Sputtereffekts bei der Schichtbildung. In Abbildung 3.2.e ist deutlich eine Ausbildung der Schicht in den engen Vertiefungen zu erkennen, das durch diesen Effekt möglich ist. Ebenso wächst in den breiten Rillen die Schicht homogen auf (Abbildung 3.2.f). Es bildet sich nicht die keilförmige Struktur wie sie bei hohem Gesamtgasfluss zu erkennen ist.

6.3.1.2 SiN_y-Schichten

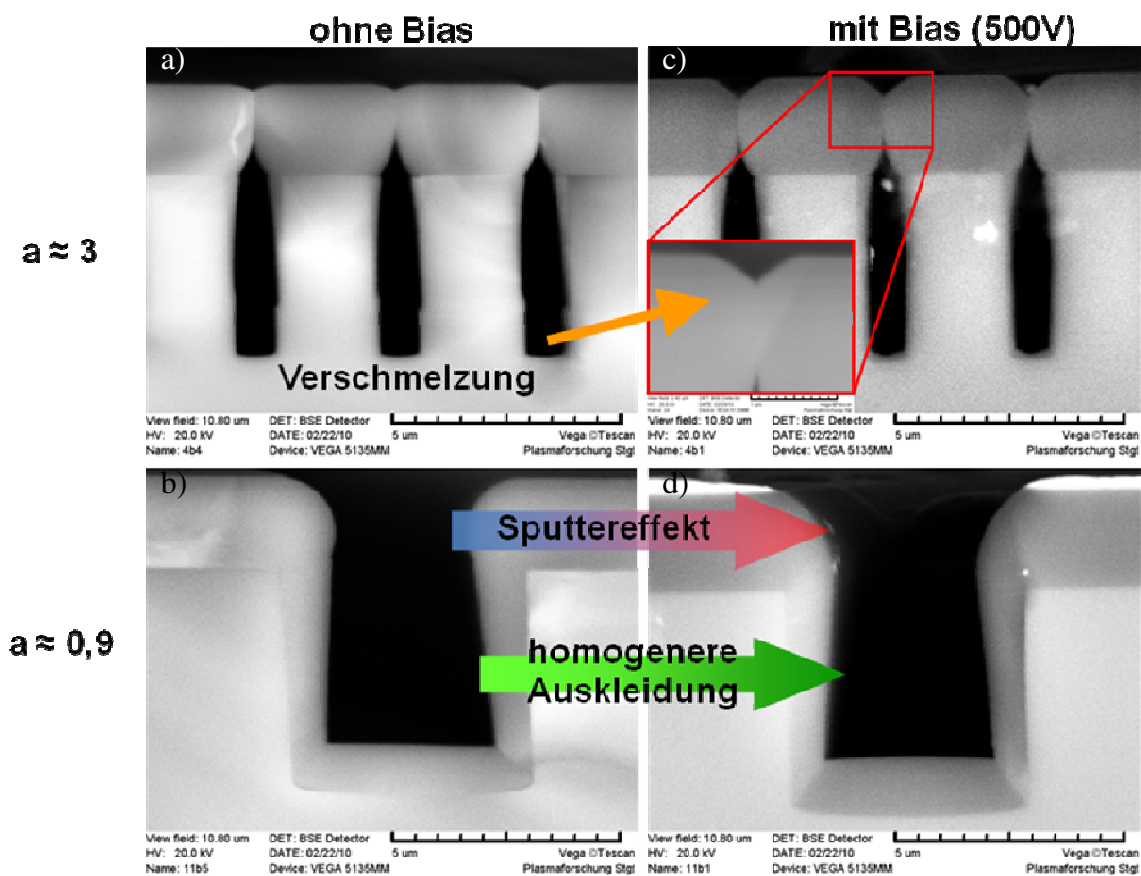


Abbildung 3.3: Vergleich des Aufwachsverhaltens einer ungebiasteten mit einer gebiasteten SiN_y-Schicht. a) $a = 3$, ohne Substratbias, b) $a = 0,9$, ohne Substratbias, c) $a = 3$, mit Substratbias, d) $a = 0,9$, mit Substratbias

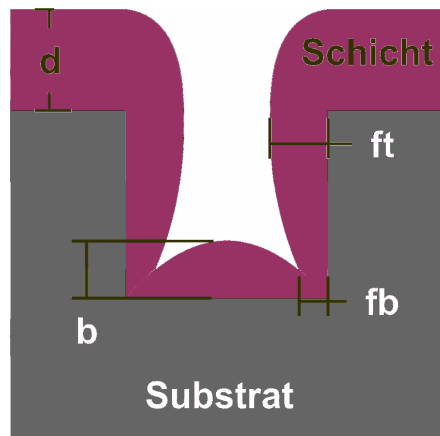
Exakt analog lässt sich der Einfluss des Substratbias auf die SiN_y-Schichten übertragen. Diese sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Dabei wurden wieder zwei unterschiedliche Rillen mit vergleichbarem Aspektverhältnis zu Abbildung 3.2 betrachtet. Es wurde eine ungebiastete Schicht (Abbildung 3.3.a,b) einer mit angelegtem Substratbias abgeschiedenen Schicht (Abbildung 3.3.c,d) gegenübergestellt. Das Aufwachsverhalten der Schichten zeigt sich vollkommen äquivalent zu dem der SiO_x-Schichten. Jedoch ist der Einfluss des Substratbias, vor allem der Sputtereffekt, bei den quarzähnlichen Schichten ausgeprägter: In dem Silan – Ammoniak Plasma sind aufgrund des verwendeten Mischungsverhältnisses

im Verhältnis zu den aus dem Precursor (SiH_4) entstehenden schichtbildenden Radikalen weniger Stickstoffionen vorhanden als in dem HMDSO – Sauerstoff Plasma. Somit stehen für das Abtragen der Schicht im Vergleich weniger Ionen zur Verfügung. Diese besitzen zusätzlich noch eine geringere Masse als die Sauerstoffionen, so dass deren Energie beim Auftreffen auf der Schichtoberfläche etwas geringer ist. Das für die Barrierewirkung wichtige Verschmelzen der Schichtoberfläche kann jedoch auch bei den SiN_y -Schichten beobachtet werden, so dass eine zu den SiO_x -Schichten vergleichbare Auswirkung des Substratbias auf die Isolation der SiN_y -Schichten zu erwarten ist.

Zusammenfassend ergibt sich die beste Auskleidung der Vertiefungen im Substrat bei einem geringen Gesamtgasfluss. Ein erheblicher Nachteil hierbei ist jedoch die geringe Abscheiderate, durch die die Prozesszeiten stark verlängert werden. Für eine homogene Barrierewirkung reicht jedoch ein zuverlässiges Verschmelzen der Schichtoberfläche aus, das durch die anliegende Biasspannung auch bei hohem Gesamtgasfluss für beide Schichtsysteme (SiO_x und SiN_y) erreicht wird.

6.3.1.3 Einfluss der Biasparameter

Um den Einfluss der einzelnen am Bipolarpulser einstellbaren Biasparameter auf die Schichtabscheidung zu untersuchen und somit die für eine bessere Auskleidung der Vertiefungen mit Schicht optimalen Parameter festzulegen, muss eine für die sich bildende Form der Schicht in den Rillen charakteristische Größe definiert werden. Dazu wurden die dimensionslosen Größen Δ (relative Schichtdicke) und Φ (relative Flankenbedeckung) eingeführt, s. Abbildung 3.4. Die Vertiefung wird gleichmäßig mit Schicht aufgefüllt, wenn $\Delta = \Phi = 1$ ist.



$$\Delta = \frac{b}{d}$$

$$\Phi = \frac{fb}{ft}$$

Abbildung 3.4: Definition der dimensionslosen Größen Δ und Φ als Maß für die Auskleidung der Rillen mit Schicht

Die Abhängigkeit dieser beiden Größen von den Biasparametern ist in Abbildung 3.5 sowohl für die SiO_x - (Abbildung 3.5.a-c) als auch für die SiN_y - (Abbildung 3.5.d-f) Schichten dargestellt. Hier lassen sich die oben beschriebenen Beobachtungen quantitativ belegen: Bei allen drei Parametern ist das Aufwuchsverhalten der beiden Schichten vergleichbar, jedoch ist der Einfluss der einzelnen Parametern auf die relative Schichtdicke und die relative Bedeckung der Flanken bei den SiN_y -Schichten deutlich geringer als für die SiO_x -Schichten. Nachfolgend wird der Einfluss der Biasparameter anhand der quarzartigen Schichten dargestellt, jedoch gelten sämtliche Aussagen in abgeschwächter Form ebenso für die Siliziumnitrid-Schichten.

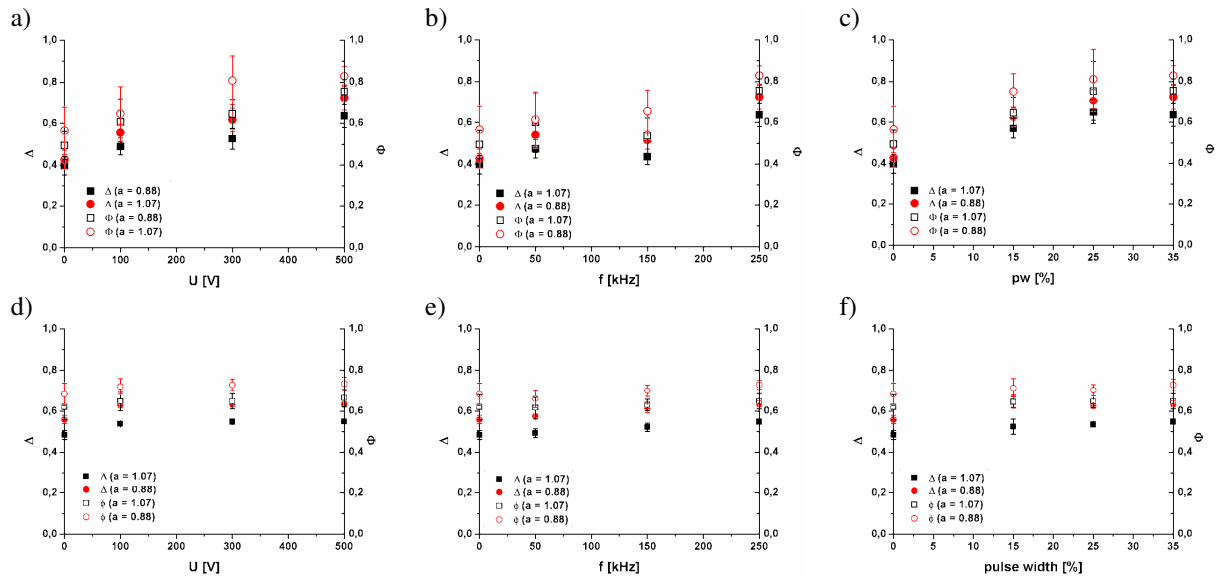


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Form der abgeschiedenen Schicht in den Rillen von den Biasparametern für a) SiO_x, Spannungsabhängigkeit, b) SiO_x, Frequenzabhängigkeit, c) SiO_x, Pulsweitenabhängigkeit, d) SiN_y, Spannungsabhängigkeit, e) SiN_y, Frequenzabhängigkeit, f) SiN_y, Pulsweitenabhängigkeit

In Abbildung 3.5 ist die Abhängigkeit von Δ und Φ von den drei Biasparametern (Spannung U , Frequenz f und Pulsweite pw) jeweils für zwei Rillen unterschiedlicher Aspektverhältnisse ($a = 0,88$ und $a = 1,07$) aufgetragen. Bei dieser Untersuchung muss beachtet werden, dass diese Größen nur für solche Rillen sinnvoll ausgewertet werden können, über denen das Schließen der Schicht noch keinen nennenswerten Einfluss auf die Schichtabscheidung in der Vertiefung hat. Die Auskleidung der Rillen steigt sowohl mit zunehmender Biasspannung (Abbildung 3.5.a) als auch mit steigender Frequenz (Abbildung 3.5.b). Je höher die anliegende Spannung ist, desto größer ist die Energie der auf der Schichtoberfläche auftreffenden Ionen, so dass der Sputtereffekt einen vermehrten Einfluss gewinnt und somit wie oben beschrieben das Schließen der Schicht über den Vertiefungen länger verhindert wird. Hierdurch steigt der Wert von Δ und Φ an. Der Einfluss der Frequenz lässt sich über die Ionenplasmafrequenz erklären: Sie beträgt für O⁺-Ionen in dem verwendeten Plasma 104 MHz und wird somit bei dem verwendeten Biasfrequenzbereich (50-250 kHz) nicht erreicht. Dies führt zu einer größeren Effektivität des Biasvorgangs bei Erhöhung der angelegten Frequenz, wodurch die Auskleidung der Rillen verbessert wird. Die Pulsweite hat hierauf keinen klaren Einfluss, da mit den am Gerät einstellbaren Verhältnissen zwischen dem positiven und negativen Puls das Verhältnis zwischen der Ionen- zur Elektronenmasse nicht erreicht wird. Als Standard-Biasparameter lassen sich somit – sowohl für SiO_x- als auch für SiN_y-Schichten – $f = 250$ kHz, $U = 500$ V und $pw = 1400$ ns festlegen.

6.3.2 Untersuchungen anhand von projektrelevanten Substraten

Um den im Abschnitt 1.3.1 anhand von Modellsubstraten vorgestellten Einfluss des Substratbias auf die Schichtabscheidung auf für das Projekt relevante Substrate zu verifizieren und gleichzeitig die Auswirkung unterschiedlicher Oberflächenrauheiten der Substrate auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten zu untersuchen, wurden Substrate mit unterschiedlichen R_a -Werten (R_a = mittlere Rauheit) mit und

ohne Substratbias beschichtet. Die abgeschiedene Schicht wurde sowohl bezüglich ihrer Oberflächenbeschaffenheit als auch ihrer Isolationseigenschaften charakterisiert. Die für diese Untersuchungen abgeschiedenen Schichten waren SiO_x -Gradientenschichten, wie sie in Abschnitt 1.2.3 als Standardschicht vorgestellt wurden.

Als erstes untersuchtes Substrat diente Titanfolie mit einem R_a -Wert von 75 nm und 354 nm, da zu Beginn kein Baustahl mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit zur Verfügung stand. Die Untersuchungen wurden jedoch zu einem späteren Zeitpunkt auf Baustahl mit einem R_a -Wert von 30 nm und 182 nm wiederholt.

6.3.2.1 Charakterisierung auf Titanfolie abgeschiedener Schichten

Es wurde Titanfolie unterschiedlicher Oberflächenrauheit (glatt mit $R_a = 75$ nm und rau mit $R_a = 354$ nm) und Baustahl mit einem R_a -Wert von 18 nm (ursprünglich im Projekt vorgesehenes Substrat) mit und ohne Substratbias beschichtet. Um den Einfluss des Substratbias auf die aufwachsende Schicht zu charakterisieren, wurden im REM Aufnahmen der Schichtoberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass auf der Oberfläche der ungebiasteten Schichten die Oberflächenstruktur des Substrats, z.B. Walzspuren, Risse und Schuppen, abgebildet wird. Ebenso ist auf der raueren Titanfolie und dem Baustahl ein ausgeprägtes blumenkohlartiges Wachstum der Schicht zu sehen.

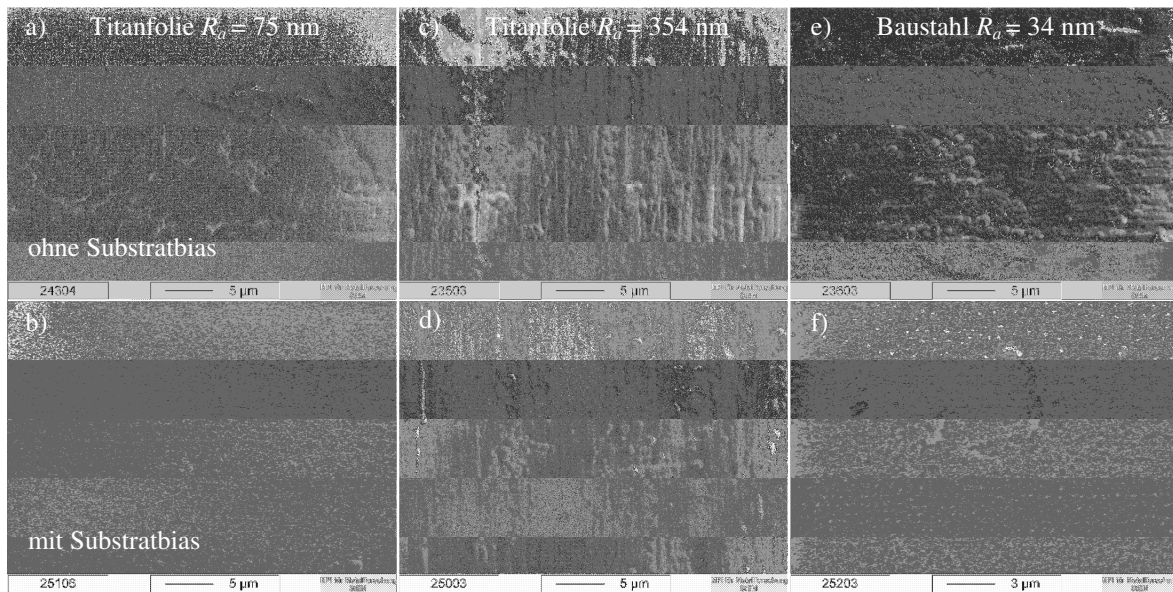


Abbildung 3.6: Vergleich der Schichtoberfläche von ungebiasteten und gebiasteten SiO_x -Schichten auf Substraten unterschiedlicher Oberflächenrauheit. a) Titanfolie ($R_a = 75$ nm), ohne Substratbias, b) Titanfolie ($R_a = 75$ nm), mit Substratbias, c) Titanfolie ($R_a = 354$ nm), ohne Substratbias, d) Titanfolie ($R_a = 354$ nm), mit Substratbias, e) Baustahl ($R_a = 18$ nm), ohne Substratbias, f) Baustahl ($R_a = 18$ nm), mit Substratbias (StEM – Stuttgarter Zentrum für Elektronenstrahl-Mikroskopie, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart)

Im Vergleich hierzu ist in allen drei Fällen eine deutliche Glättung der Schichtoberfläche bei der Abscheidung mit angelegtem Substratbias zu erkennen, wobei sowohl die Abbildung der Substrat- auf die Schichtoberfläche weitgehend verhindert wird als auch das blumenkohlartige Aufwachsen der Schicht. Dieses ist nur noch auf der raueren Titanfolie zu sehen, wobei auch hier eine Verbesserung der Schichtoberfläche in Form einer Glättung erkennbar ist. Es scheint, dass die

Schichtoberfläche miteinander verschmilzt, was auch anhand der Si-Wafer im Abschnitt 1.3.1 gezeigt werden konnte. Durch dieses Verschmelzen werden mögliche Defektstellen in der Barrierschicht geschlossen. Die schwarzen Flecken in Abbildung 3.6.f sind auf die Probenpräparation für das REM zurückzuführen, so dass sie kein Effekt der Schichtoberfläche sind.

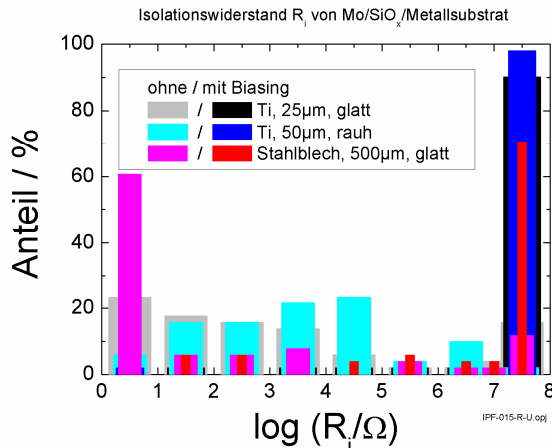


Abbildung 3.7: Isolationswiderstände der auf Substraten unterschiedlicher Oberflächenrauheit aufgetragenen ungebiasteten und gebiasteten SiO_x -Schichten.

(Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW))

Die Verbesserung der Barrierewirkung der mit Substratbias abgeschiedenen Schichten gegenüber den ohne Vorspannung hergestellten Schichten zeigt sich auch beim Vergleich deren Isolationswiderstände. Dieser wird über einzelne Messkissen, die auf die Schicht aufgebracht werden, an unterschiedlichen Stellen gemessen. Aufgetragen wird dann der prozentuale Anteil dieser Messkissen für einen bestimmten Widerstandswert (s. Abbildung 3.7). Hier ist auf allen drei Substraten ein deutlicher Anstieg des elektrischen Widerstands beim Übergang zu gebiasteten Schichten zu beobachten. Die mit Substratbias auf den beiden Titanfolien abgeschiedene Schicht weist sehr gute Isolationswerte auf: Auf der glatten Folie wurden für 90 % der Messkissen der höchste Isolationswert gemessen, auf der raueren Folie wurde nur auf einem Messkissen nicht der Höchstwert erreicht.

6.3.2.2 Charakterisierung auf Baustahl abgeschiedener Schichten

Um eine möglichst gute Aussagekraft über die Auswirkung des Substratbias auf die für dieses Projekt abgeschiedenen Schichten zu erhalten, wurden die in Abschnitt 6.3.2.1 dargestellten Versuche auf Baustahl unterschiedlicher Oberflächenrauheit wiederholt. Die R_a -Werte der beiden untersuchten Bleche betragen 30 nm und 182 nm, somit liegt die Oberflächenrauheit des glatteren Blechs nahe der des ursprünglich verwendeten Substrats (Abbildung 3.6.e,f). Die Ergebnisse der Oberflächenstruktur auf den beschichteten Blechen sind in Abbildung 3.8 abgebildet. Auch hier ist im ungebiasteten Fall das blumenkohlartige Wachstum wie in Abbildung 3.6 zu erkennen, das hier bei angelegtem Substratbias vollständig verschwindet. Ebenso wird die Abbildung der Substratoberflächenstruktur auf die Schichtoberfläche durch die Substratvorspannung nahezu verhindert. Besonders gut zu erkennen ist dies im Vergleich von Abbildung 3.8.c und d: Im oberen Bild ist eine Defektstelle in der Barriere in Form eines Risses zu erkennen, der im unteren Bild fast vollständig verschmolzen ist. Ebenso ist in Abbildung 3.8.b die Auskleidung einer Riefe, die durch das Walzen des Blechs entstanden ist, mit der abgeschiedenen Schicht zu beobachten.

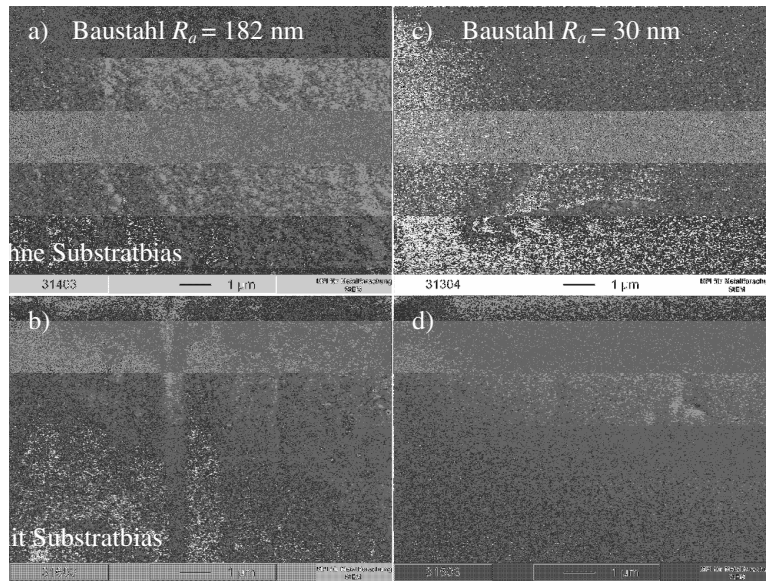


Abbildung 3.8: Vergleich von gebiasteten und ungebasteten Schichten auf Baustahl unterschiedlicher Oberflächenrauheit. a) $R_a = 182$ nm, ohne Bias, b) $R_a = 182$ nm, mit Bias, c) $R_a = 30$ nm, ohne Bias, d) $R_a = 30$ nm, mit Bias

(StEM – Stuttgarter Zentrum für Elektronenstrahl-Mikroskopie, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart)

Auch diese Untersuchungen wurden wie im Fall der Titanfolie mit Messungen zum Isolationswiderstand ergänzt, wobei in diesem Fall der Widerstand sowohl vor (Abbildung 3.9.a)) als auch nach (Abbildung 3.9.b)) dem CIGS-Prozess bestimmt wurde. In beiden Fällen wird für beide Substrate ein deutlicher Anstieg der Isolationswerte der mit Substratbias abgeschiedenen Schichten gegenüber der ohne Vorspannung hergestellten Schichten festgestellt. Dabei ist der Einfluss des Substratbias auf die Isolationseigenschaften der Barrierschichten nach dem CIGS-Prozess deutlicher: Ohne die Substratvorspannung liegt der Widerstandswert aller Messkissen im unteren Bereich der Skala, wohingegen die Werte der mit Substratbias abgeschiedenen Schichten weitgehend im oberen Teil liegen. Erwartungsgemäß weisen die Schichten, die auf dem glatteren Substrat aufgebracht wurden, eine bessere Isolation gegenüber denen auf dem raueren Substrat auf. An ihnen konnte an 88 % der Messkissen der Höchstwert für die Isolation gemessen werden.

In Ergänzung zu den Isolationswiderständen wurde die Durchbruchspannung an den einzelnen Messkissen, wiederum vor und nach dem CIGS-Prozess, bestimmt. Deren Werte sind in Abbildung 3.10 zu sehen. Es zeigt sich ein vergleichbares Verhalten wie bei den Isolationswerten: Die Durchbruchspannungen der gebiasteten Schichten liegen deutlich höher als die der ungebasteten und es zeigen sich wiederum höhere Werte auf dem Substrat mit geringerer Oberflächenrauheit.

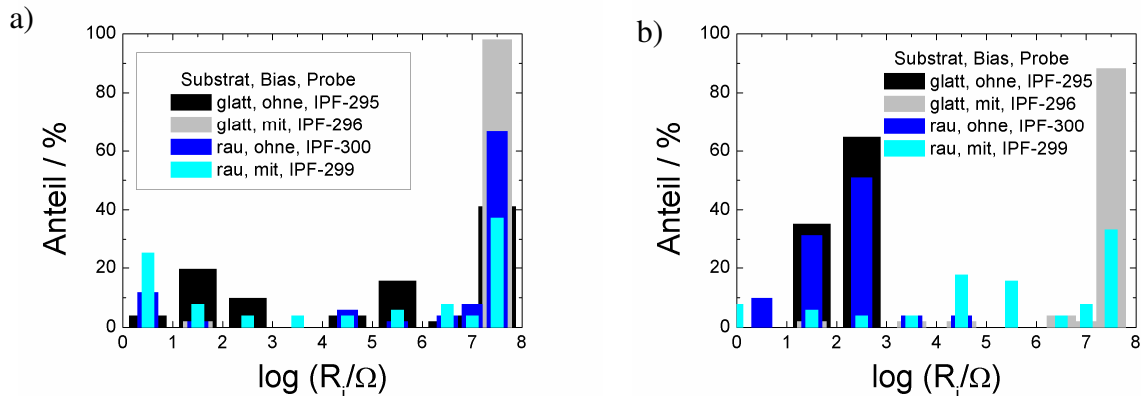


Abbildung 3.9: Isolationswiderstände der ungebiasen und der gebiasen Schichten auf Baustahl unterschiedlicher Oberflächenrauheit a) vor dem CIGS-Prozess, b) nach dem CIGS-Prozess (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW))

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass durch das Substratbias die Eigenschaften der Barrierschichten bezüglich ihrer elektrischen Isolation stark verbessert werden konnten. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, dass alle Werte der einzelnen Messkissen in dem geforderten Bereich von $R_i > 30 \text{ M}\Omega$ liegen. Ebenso ist festzuhalten, dass trotz des Substratbias die Oberflächenrauheit des Substrats einen großen Einfluss bezüglich der Isolation der Barrierschichten zeigt: Je rauer dessen Oberfläche, desto schlechter ist die elektrische Barrierewirkung der aufgetragenen Schicht. Auch ist zu erkennen, dass die Barriere durch das starke Aufheizen des Substrats während des CIGS-Prozesses beeinträchtigt wird. Die Isolationswerte sämtlicher Schichten waren nach dem Aufbringen der CIGS-Schicht schlechter als vor dem Prozess.

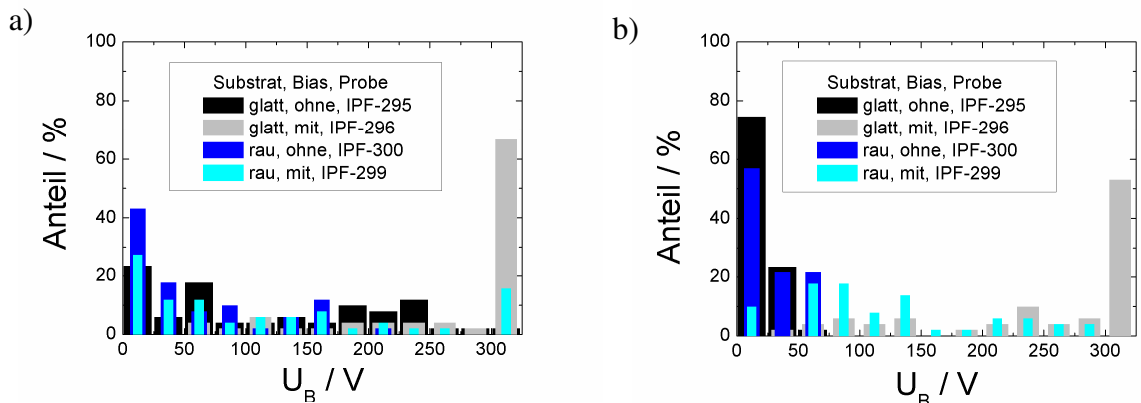


Abbildung 3.10: Durchbruchspannungen U_B der ungebiasen und der gebiasen Schicht auf Baustahl unterschiedlicher Oberflächenrauheit a) vor dem CIGS-Prozess, b) nach dem CIGS-Prozess (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW))

6.4 Molekulare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten

Als grundlegende Untersuchung wurde der Einfluss des Gas-Mischungsverhältnisses HMDSO:O₂ auf die molekulare Zusammensetzung der Schicht anhand von FTIR-Messungen untersucht. Eine weitgehendere Fragestellung war jedoch, inwieweit das Anlegen des Substratbias die molekulare Zusammensetzung der Schichten ändert. Aufgrund des erhöhten Energieeintrags auf die Schichtoberfläche durch die angelegte Substratvorspannung können schon vorhandene Bindungen an der Schichtoberfläche wieder aufgebrochen werden, so dass Umlagerungen der schichtbildenden Teilchen stattfinden können. Ebenso ist es durch die Zufuhr von zusätzlicher Energie möglich, stabilere chemische Bindungen zu bilden. Dies wurde für beide Schichtsysteme – SiO_x und SiN_y – untersucht.

6.4.1 Der Einfluss des Mischungsverhältnisses

Es wurde für die SiO_x-Schichten der Einfluss des Mischungsverhältnisses von HMDSO und O₂ auf die molekulare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten untersucht [6]. Dabei wurden Mischungsverhältnisse in einem Bereich von reinem HMDSO bis zu HMDSO:O₂ = 1:20 betrachtet (Abbildung 4.1). Diese Spektren wurden in-situ gemessen, wobei die Aufnahme beim Erreichen der ersten destruktiven Interferenz bei ca. 2500 cm⁻¹ gestoppt wurde, so dass alle Schichten eine optische Dicke von 4 µm besitzen. Hierdurch wird ein sinnvolles Vergleichen der Spektren möglich, da die Position der auftretenden Schwingungsbanden sehr stark von der Schichtdicke abhängt.

In den Schichten, die bei niedrigem Mischungsverhältnis abgeschieden wurden, sind hohe Anteile an organischen Verbindungen in Form von CH_x-Banden in dem Bereich von 1255-1280 cm⁻¹ und 2800-2960 cm⁻¹ zu erkennen. Diese nehmen bis zu einem Mischungsverhältnis von HMDSO:O₂ = 1:5 kontinuierlich ab. Dasselbe Verhalten ist für die SiH-Gruppierungen bei 860 cm⁻¹ und 2100-2260 cm⁻¹ zu beobachten. Sie sind bis zu einem Mischungsverhältnis von HMDSO:O₂ = 1:8 vorhanden. Die Abnahme dieser Komponenten ist auf die Zunahme des Sauerstoffs zurückzuführen: Dieser reagiert mit dem Wasserstoff zu OH-Gruppen (die sich wiederum in die Schicht einlagern können) bzw. zu H₂O, das ebenso wie das entstehende CO₂ als Gas abgepumpt wird. Die Einlagerung der OH-Gruppierungen ist im Bereich der Mischungsverhältnisse von HMDSO:O₂ = 1:10-1:20 anhand der anwachsenden Bande im Bereich von 3200-3650 cm⁻¹ zu erkennen. Das SiOSi-Bandensystem zwischen 1000 und 1075 cm⁻¹ steigt bis HMDSO:O₂ = 1:10 durch den erhöhten prozentualen Anteil von Sauerstoff an. Die quantitative Auswertung der einzelnen Banden in diesem System ist schwierig, da diese sich stellenweise mit den Peaks des Berreman-Effekts (s. Abschnitt 1.1.2.2) überlagern.

Die organischen Bestandteile der in niedrigen Mischungsverhältnissen hergestellten Schichten führen zu einer polymerartigen Schicht. Die CH-Verbindungen stellen in der Bindungskette der SiO_x-Struktur Endpunkte dar, so dass das Schichtsystem im makroskopischen sehr biegsam wird. Demgegenüber bildet sich bei einem Überschuss an Sauerstoff eine weitgehend durchgängige SiOSi-Struktur aus, diese Schichten sind im makroskopischen sehr hart und somit spröde. Die in weicheren Schichten existierenden „Löcher“ in der mikroskopischen Schichtstruktur lassen auch auf eine schlechtere Diffusionsbarriere schließen, da durch sie Gasteilchen hindurch dringen können.

Somit wird durch das Mischungsverhältnis der verwendeten Gase die Stöchiometrie und somit die Eigenschaften der SiO_x-Schichten bestimmt.

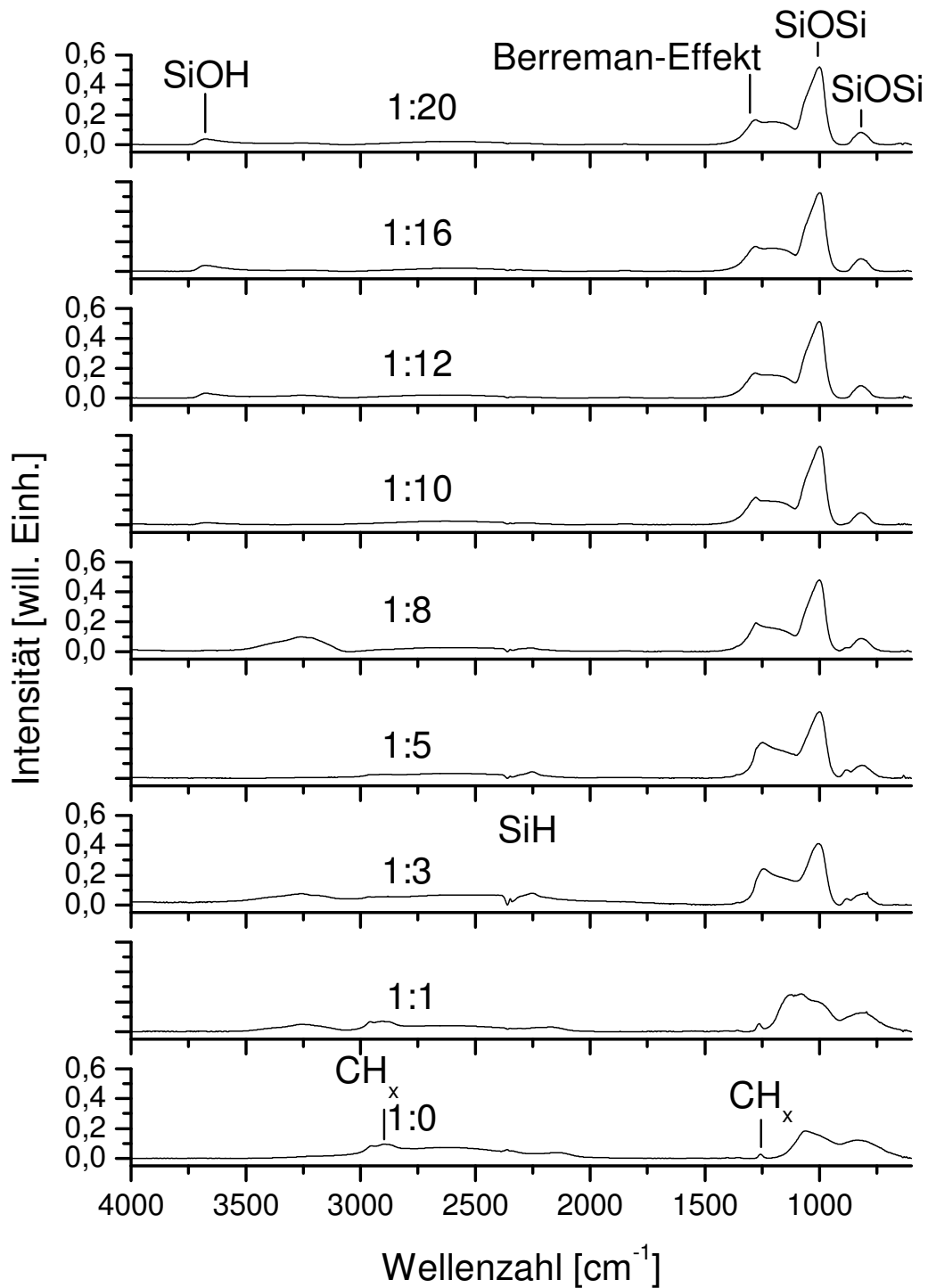


Abbildung 4.1: Molekulare Zusammensetzung der in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von HMDSO:O₂ abgeschiedenen SiO_x-Schichten (Diplomarbeit Jochen Kopecki: „Untersuchung zur plasmagestützten Abscheidung von Barrierschichten für flexible Dünnschichtsolarzellen“)

6.4.2 Der Einfluss des Substratbias

Aufgrund des erhöhten Energieeintrags auf die Schichtoberfläche durch den angelegten Substratbias können schon vorhandene Bindungen an der Schichtoberfläche wieder aufgebrochen werden, so dass Umlagerungen der schichtbildenden Teilchen stattfinden können. Ebenso ist es durch die Zufuhr von zusätzlicher Energie möglich, stabilere chemische Bindungen zu bilden. Aus diesem Grund muss der Einfluss des Substratbias auf die molekulare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten untersucht werden.

Dies wurde getrennt für die SiO_x - und die SiN_y -Schichten für aussagekräftige Gasmischungsverhältnisse durchgeführt. Diese Ergebnisse wurden durch die Bestimmung der Brechungsindizes der einzelnen Schichten ergänzt. Die Spektren der SiO_x -Schichten wurden in-situ gemessen. Dadurch werden die eigentlichen Spektren durch optische Effekte wie den Berreman-Peak und Interferenzerscheinungen überlagert. Hierdurch ist eine quantitative Auswertung der Spektren nicht möglich. Deswegen wurde für die Untersuchung der SiN_y -Schichten eine Änderung in der Messmethode vorgenommen, so dass diese optischen Effekte nicht mehr zu sehen sind. Gleichzeitig wird ein Einfluss einer möglichen Verschiebung des Brechungsindex mit zunehmender Biasspannung verhindert. Dies kann durch eine ex-situ-Aufnahme der Spektren bei gleicher optischer Schichtdicke gewährleistet werden. Diese wird mittels der an der Beschichtungsanlage adaptierten in-situ FTIR-Spektroskopie über die auftretenden Interferenzen bestimmt. Die zu untersuchende optische Schichtdicke wurde auf $4\ \mu\text{m}$ festgelegt.

In Ergänzung zu diesen Untersuchungen wurde anhand der Schichtdicke und der auftretenden Zahl an Interferenzen der Brechungsindex der abgeschiedenen Schichten bestimmt.

6.4.2.1 SiO_x -Schichten

Als erstes wurde der Einfluss des Substratbias auf die molekulare Zusammensetzung der für die Barriere relevanten Schichten, die aus einem Mischungsverhältnis von $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$ abgeschieden wurden, untersucht. Dies ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Auffällig ist der für SiO_x -Schichten charakteristische Peak bei $\text{ca. } 1000\ \text{cm}^{-1}$, der von zwei Nebenbanden bei 822 und $1162\ \text{cm}^{-1}$ begleitet wird. Zusätzlich tritt bei $\text{ca. } 3650\ \text{cm}^{-1}$ die Bande der freien OH-Schwingungen auf. Das Fehlen der Banden der gebundenen OH-Schwingungen ($3100\text{-}3400\ \text{cm}^{-1}$) lässt auf einen geringen Anteil an in der Schicht eingebauten OH-Gruppen schließen. Der Peak bei einer Wellenzahl von $2345\ \text{cm}^{-1}$ resultiert aus CO_2 -Schwingungen, die in der Umgebungsluft zwischen dem Spektrometer und der Beschichtungsanlage auftreten, so dass dieser nicht berücksichtigt werden darf. Ferner tritt bei diesen in-situ Messungen der Berreman-Effekt in Erscheinung, der – wie vorher beschrieben – ein rein optischer Effekt ist. Bei diesem Mischungsverhältnis lässt sich kein Einfluss der angelegten Biasspannung auf die molekulare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht erkennen.

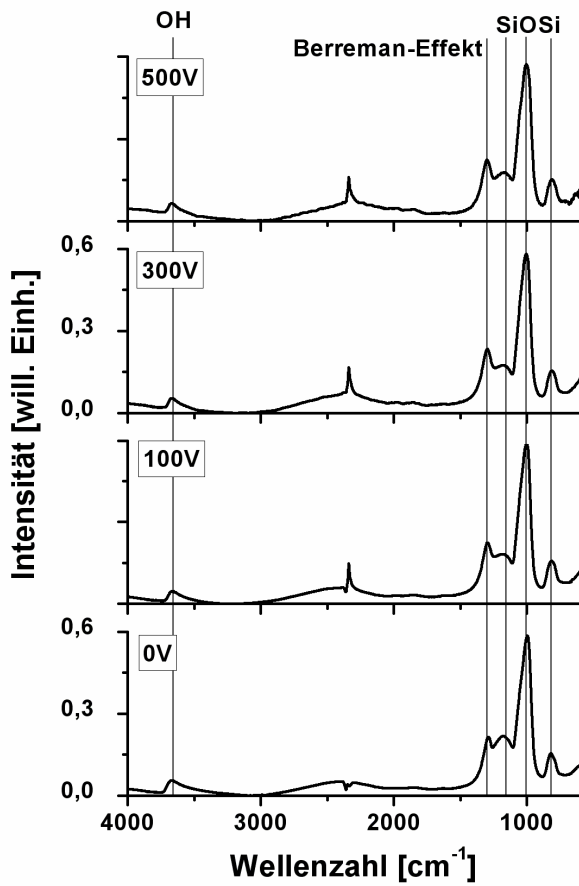


Abbildung 4.2: In-situ FTIR-Spektren von SiO_x -Schichten, abgeschieden in $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$, in Abhängigkeit von der Biasspannung

Die in einem sehr hohen Gas-Mischungsverhältnis abgeschiedenen SiO_x -Schichten sind sehr harte Schichten, d.h. es fehlen jegliche organische Bestandteile in der Schicht. Um den Einfluss des Substratbias auf diese Bestandteile zu untersuchen, wurden die gleichen Untersuchungen für ein deutlich geringeres Mischungsverhältnis von $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:2$ durchgeführt. Diese sind in Abbildung 4.3 zu sehen.

Zusätzlich zu den für das Mischungsverhältnis von $\text{HMDSO}:\text{O}_2 = 1:20$ beschriebenen Schwingungen treten SiH-Banden bei 885 und 2257 cm^{-1} ebenso wie CH_x -Banden zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} auf. Diese beschreiben die organischen Bestandteile der Schicht in Form von CH_2 und CH_3 . Diese beiden Bandentypen sind jedoch nur in der ungebiasen Schicht deutlich zu erkennen, sowohl der Anteil der SiH- als auch der der CH_x -Banden nimmt mit zunehmender Biasspannung ab. Bei der höchsten untersuchten Spannung von $U = 500 \text{ V}$ sind die SiH- wie auch die organischen Bestandteile im Spektrum kaum noch zu erkennen.

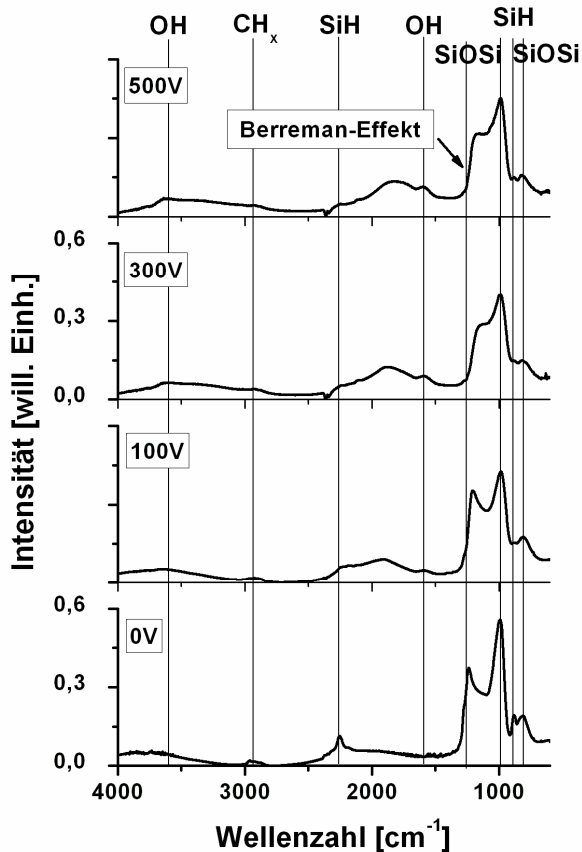


Abbildung 4.3: In-situ FTIR-Spektren von SiO_x-Schichten, abgeschieden in HMDSO:O₂ = 1:2, in Abhängigkeit von der Biasspannung

Diese Abnahme wird durch den vermehrten Ionenbeschuss der O⁺-Ionen verursacht: Der erhöhte Energieeintrag auf die Schichtoberfläche ermöglicht ein Aufbrechen der Bindungen zwischen dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff bzw. dem Wasserstoff und dem Silizium, wodurch sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff verbinden kann. Diese OH-Gruppen können sich zusätzlich in die abgeschiedene Schicht einlagern, was durch den Anstieg der OH-Bande bei 1600 cm⁻¹ charakterisiert wird, oder als Wasser entweichen.

Dem bei angelegter Biasspannung auftretenden Maximum bei ca. 1800 cm⁻¹ liegt eine Interferenz zugrunde und ist somit ein rein optischer Effekt und darf somit nicht berücksichtigt werden. Eine weitere auffällige Veränderung in diesen Spektren ist die Verschiebung des Berreman-Peaks zu kleineren Wellenzahlen mit zunehmender Biasspannung. Dies steht im Gegensatz zu den Spektren bei höherem Mischungsverhältnis (Abbildung 4.2), in denen dieser Peak bei Erhöhung der Substratvorspannung seine Position nicht verändert. Dieses Verhalten kann im Folgenden mit dem Brechungsindex der einzelnen Schichten erklärt werden (s. Abbildung 4.4).

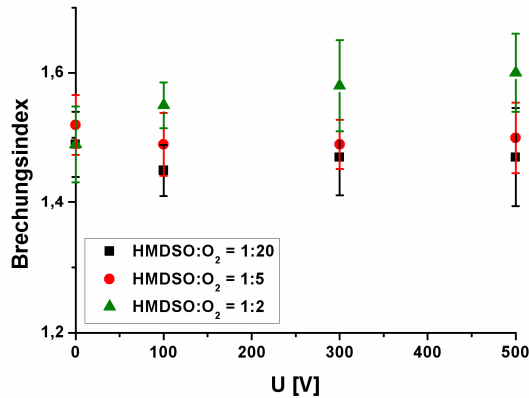


Abbildung 4.4: Brechungsindex der SiO_x-Schichten in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung

Der Brechungsindex der Schichten, die mit HMDSO:O₂ = 1:20 und HMDSO:O₂ = 1:5 abgeschieden wurden, bleiben mit variierender Biasspannung im Rahmen der Fehlerbalken konstant. Demgegenüber steht das Verhalten des Brechungsindex für HMDSO:O₂ = 1:2. Dieser steigt mit zunehmender Biasspannung von 1,5 auf 1,6 an. Diese Veränderung des Brechungsindex erklärt die Verschiebung des Berreman-Peaks in Abbildung 4.3, da dessen Position vom Brechungsindex der detektierten Schicht abhängt.

Die Brechungsindizes sind für eine Wellenlänge von 1200 nm bestimmt worden, die Literaturwerte beziehen sich auf eine Wellenlänge von 589 nm. Aus diesem Grund liegt der hier gemessene Brechungsindex für die Schicht von HMDSO:O₂ = 1:20, was annähernd zur Bildung einer SiO₂-Schicht führt, etwas unter 1,5, wobei der Literaturwert $n = 1,54$ beträgt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Biasvorgang lediglich einen Einfluss auf die organischen Bestandteile der abgeschiedenen SiO_x-Schichten hat. Auf die molekulare Zusammensetzung der für dieses Projekt relevanten harten Schichten hat die Substratvorspannung keinen Einfluss, so dass, wie in Abschnitt 1.3 beschrieben, deren Aufwuchsverhalten unabhängig von ihrer chemischer Zusammensetzung beeinflusst werden kann.

6.4.2.2 SiN_y-Schichten

Auch für die Siliziumnitrid-Schichten wurden Schichten aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen untersucht. Analog zu den SiO_x-Schichten wurde als erstes das für die Barrierschichten relevante Mischungsverhältnis von SiH₄:NH₃ = 3:22 verwendet. In Abbildung 4.5 sind, analog zu den Untersuchungen der SiO_x-Schichten, die Spektren für unterschiedliche Biasspannungen gegenübergestellt.

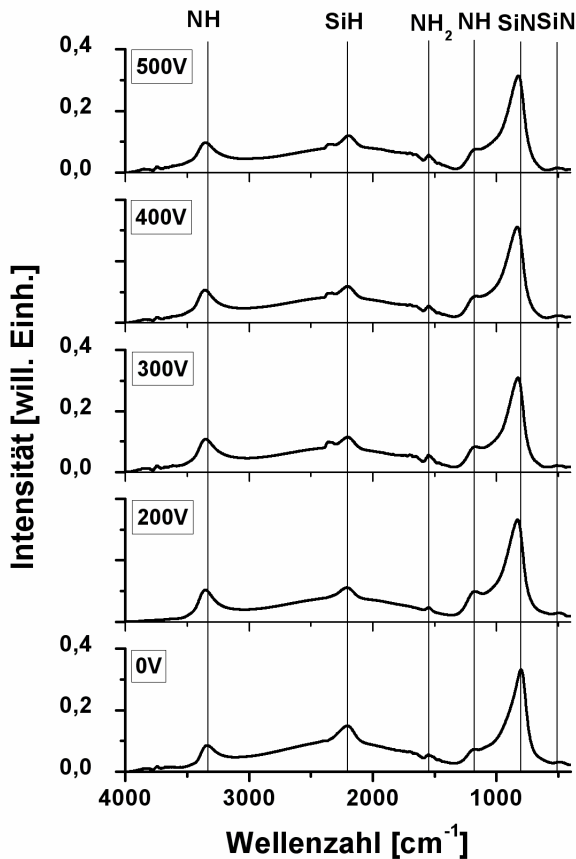


Abbildung 4.5: Ex-situ FTIR-Spektren von SiN_y-Schichten, abgeschieden in SiH₄:NH₃ = 3:22 in Abhängigkeit von der Biasspannung

Der Hauptpeak bei ca. 800 cm⁻¹ beschreibt die SiN-Schwingung. Er wird von einer Nebenbande bei ca. 490 cm⁻¹ begleitet. Ebenso treten Banden der NH-, NH₂- und SiH-Verbindungen auf. Auffällig ist die Verschiebung des SiN-Peaks bei 800 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen bei angelegtem Substratbias, wobei die Höhe der angelegten Spannung auf den ersten Blick keine Rolle spielt. Diese Verschiebung deutet auf einen vermehrten Einbau von Stickstoff und Wasserstoff in der Schicht hin. Begründet wird dies durch die SiN-Schwingungsbanden bei unterschiedlichen Wellenzahlen, die sich zu dem Hauptpeak zusammenfügen. Die verschiedenen SiN-Schwingungsfrequenzen haben ihre Ursache in der Möglichkeit unterschiedlicher nächster und übernächster Nachbaratome der SiN-Verbindung. Befindet sich in nächster Umgebung dieser Bindung anstatt eines Si-Atoms ein H-Atom, so verschiebt sich die Schwingungsfrequenz zu höheren Wellenzahlen. Diese Verschiebung wird größer, wenn sich anstatt des Si-Atoms ein N-Atom einlagert. Eine Übersicht über die Schwingungsbanden ist in der folgenden Tabelle gegeben.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Gruppe	Schwingungsform	Struktur
750 – 790	Si-N	asymmetrische Streckschwingung	Si ₃ -[Si-N]-Si ₂
820 – 840	Si-N	Streckschwingung	[N-Si]-Si ₂ H
820 - 880	Si-N	asymmetrische Streckschwingung	Si ₃ -[Si-N]-SiN
960 – 1000	Si-N	Streckschwingung	[N-Si]-NHSi

(Diplomarbeit Leni Steiner, „Untersuchung zur Abscheidung von Siliziumnitridschichten aus einem gepulsten mikrowellenerzeugten Plasma“)

Um den vermehrten Stickstoff- und Wasserstoff-Einbau in die Schicht zu verifizieren, wurde der Bereich zwischen $450\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ der Spektren mit den einzelnen Schwingungsbanden simuliert. Diese sind mit dem resultierenden Spektrum dem gemessenen Spektrum in Abbildung 4.6 gegenübergestellt.

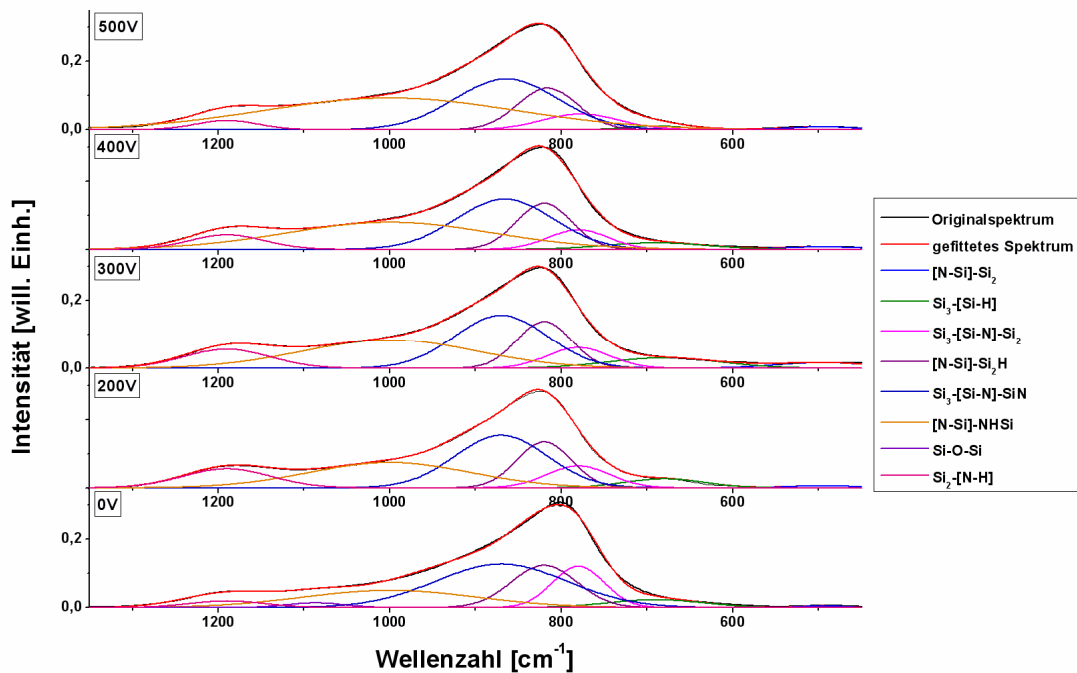


Abbildung 4.6: FTIR-Spektren der SiN-Bande für $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 3:22$ in Abhängigkeit verschiedener Biasspannungen. Die Spektren wurden durch einzelne gaußförmige Schwingungsbanden simuliert.

Die gleichen Untersuchungen wurden anhand der Schichten, die mit einem Mischungsverhältnis von $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 1:3$ hergestellt wurden, durchgeführt. Deren Abhängigkeit von der angelegten Substratvorspannung ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Bei diesen Schichten sind dieselben Schwingungsbanden wie bei dem Mischungsverhältnis von $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 3:22$ zu erkennen. Ebenso wird die vorige Beobachtung, das Verschieben des SiN-Hauptpeaks bei 800 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen bei angelegter Biasspannung, bestätigt. Auch diese Spektren wurden im Bereich von $450\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ durch die gleichen gaußförmigen Schwingungsbanden wie in Abbildung 4.6 simuliert, diese Auswertung ist in Abbildung 4.8 aufgeführt.

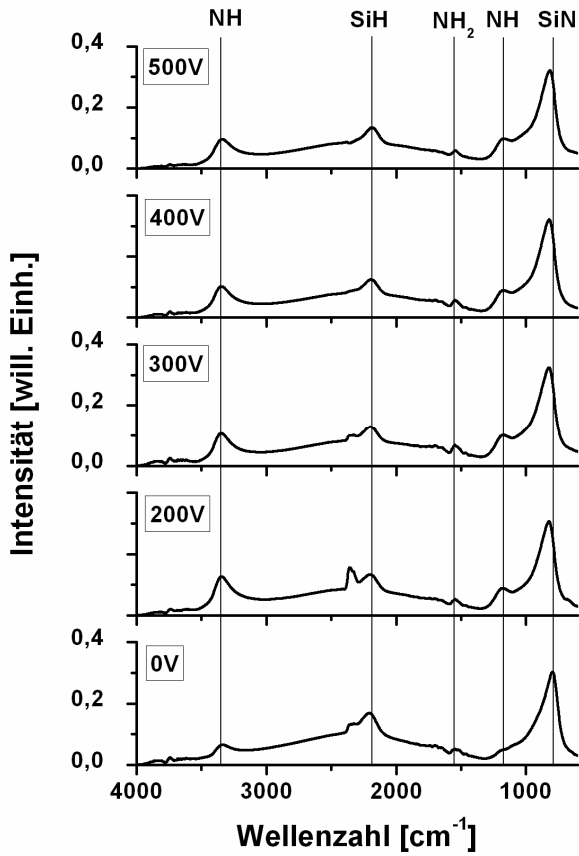


Abbildung 4.7: Ex-situ FTIR-Spektren von SiN_y-Schichten, abgeschieden in SiH₄:NH₃ = 1:3 in Abhängigkeit von der Biasspannung

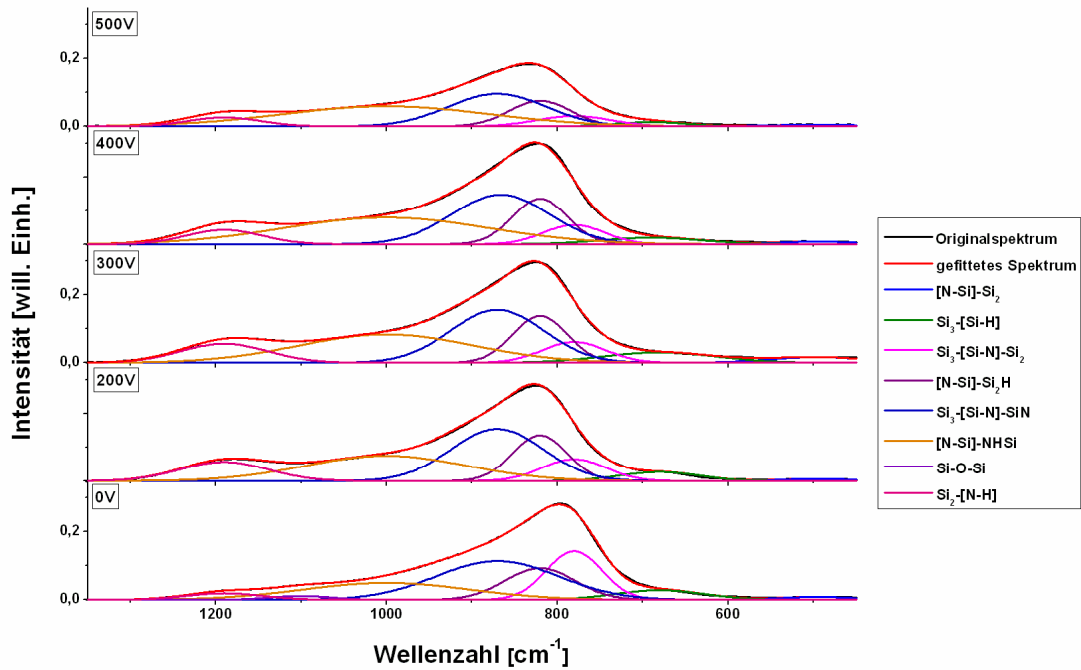


Abbildung 4.8: FTIR-Spektren der SiN-Bande für SiH₄:NH₃ = 1:3 in Abhängigkeit verschiedener Biasspannungen. Die Spektren wurden durch einzelne gaußförmige Schwingungsbanden simuliert.

Da die mit den Spektren aufgenommenen Intensitätswerte Relativgrößen sind, ist eine quantitative Aussage über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einzelner Schwingungsbanden, welche durch die integrale Bandenintensität charakterisiert wird, nicht möglich. Jedoch können die Verhältnisse zwischen unterschiedlichen Schwingungsbanden miteinander verglichen werden. Dies ist in Abbildung 4.9 für die beiden hier vorgestellten Mischungsverhältnisse aufgetragen. Dabei wurden jeweils die integralen Bandenintensitäten der SiN-Schwingungen mit unterschiedlichen nächsten Nachbarn (ein Stickstoffatom, ein Wasserstoffatom und ein Stickstoff- und ein Wasserstoffatom) durch die integrale Bandenintensität der SiN-Schwingung, die nur Siliziumatome als nächste Nachbarn hat, geteilt, so dass die aufgetragenen Verhältnisse ein Maß für den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt in den abgeschiedenen Schichten darstellt.

Die Anteile derjenigen SiN-Schwingungsbanden, die N- oder H-Atome als nächste Nachbarn haben, steigen mit zunehmender Biasspannung für beide Mischungsverhältnisse an. Dabei scheint es, dass diejenigen, die nur ein N- oder H-Atom als Nachbar haben, bei $U = 500$ V in die Sättigung übergehen, wohingegen die relative Intensität der Bande, die sowohl ein N- und ein H-Atom als nächsten Nachbarn haben, weiter ansteigt. Dies erklärt sich durch die mit dem vermehrten Einbau von Stickstoff und Wasserstoff steigende Wahrscheinlichkeit, dass die SiN-Bindung beide Atome als nächsten Nachbarn hat.

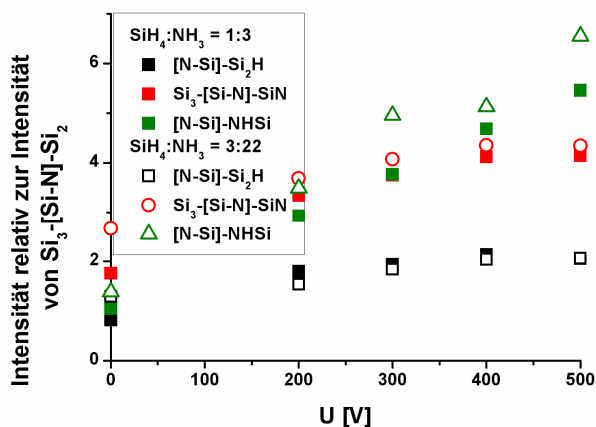


Abbildung 4.9: Verhältnis der einzelnen SiN-Schwingungsbanden zur Ermittlung des N- und H-Gehalts in den abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Biasspannung

Der vermehrte Einbau von Stickstoff und Wasserstoff mit zunehmender Biasspannung lässt sich ähnlich dem Verhalten der SiO_x-Schichten bei Erhöhung der Substratvorspannung erklären. Die mit höherer Energie auftreffenden Stickstoff- und auch Wasserstoffionen können die schon bestehenden SiSi-Bindungen an der Schichtoberfläche aufbrechen, so dass sich hier zusätzlich SiN- bzw. SiH-Bindungen ausbilden können. Diese Einlagerung führt zu einem lockereren Schichtgerüst, da die Bindungslängen zwischen SiN und SiH größer als die der SiSi-Bindungen sind. Dies lässt sich auch in der Abhängigkeit der Brechungsindizes von der Biasspannung feststellen. Wie in Abbildung 4.10 zu erkennen ist sinkt der Brechungsindex dieser Schichten mit zunehmender Biasspannung erheblich ab, wobei auch er bei $U = 500$ V zu sättigen scheint. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen in Abbildung 4.9.

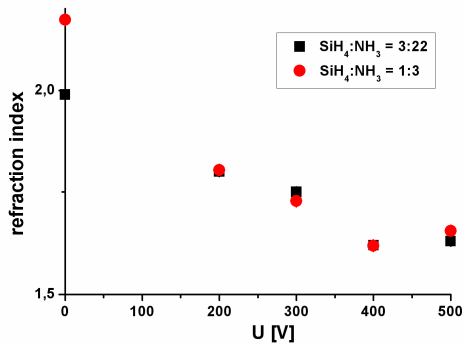


Abbildung 4.10: Brechungsindex der SiN_y-Schichten in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass mit dem Anlegen der Substratvorspannung ein vermehrter Einbau von Stickstoff und Wasserstoff in die Siliziumnitrid-Schichten einhergeht. Dies führt aufgrund größerer Bindungslängen zu einem lockereren Schichtgerüst, was wiederum ein Absinken des Brechungsindex zur Folge hat. Inwieweit diese mikroskopischen Veränderungen einen Einfluss auf die Barrierewirkung der Schichten haben muss noch untersucht werden.

6.5 Barrierschichten für die Herstellung von CIGS-Solarzellen

Auf der ungebiasteten SiO_x-Gradientenschicht, die in Abschnitt 1.2.3 als Standardschicht vorgestellt wurde, ist es dem ZSW gelungen, einzelne CIGS-Solarzellen abzuschneiden, ohne dass sich die Molybdänschicht von der Barrierschicht ablöste. In Abbildung 5.1 ist ein Bild der abgeschiedenen Solarzellen zu sehen. Diese Herstellung war nicht zuverlässig möglich, da die Schichten während des CIGS Prozesses oft Risse bildeten.

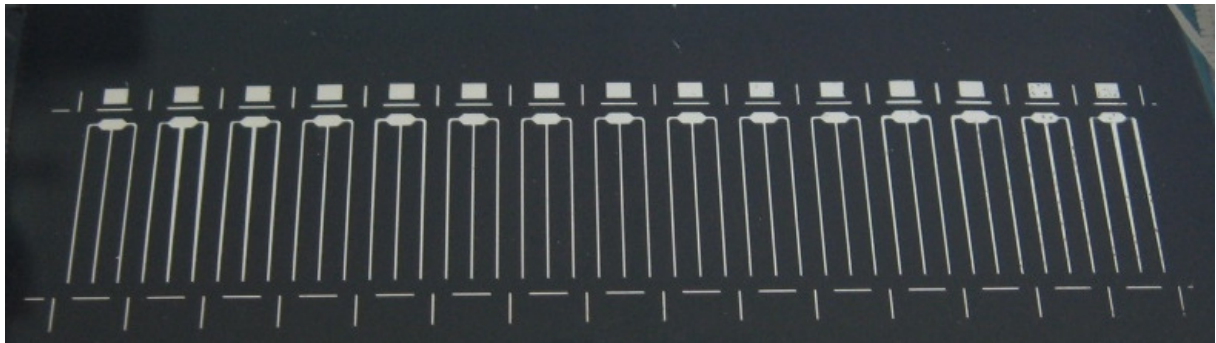


Abbildung 5.1: CIGS-Solarzellen, die auf einer ohne Substratbias hergestellten SiO_x-Gradientenschicht prozessiert wurden (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW))

Diese Rissbildung war bei den mit Substratbias abgeschiedenen Barrierschichten nicht mehr zu beobachten. Deswegen war mit diesen Schichten eine zuverlässigere Zellherstellung möglich. Die bessere Barrierewirkung zeigte sich auch in den Wirkungsgraden der Zellen: Es wurden für die auf den mit Substratvorspannung abgeschiedenen Barrierschichten hergestellten Solarzellen ein Wirkungsgrad von bis zu 11,9 % erreicht, wohingegen der Wirkungsgrad der auf ungebiasteten SiO_x-Schichten aufgetragenen Zellen maximal bei 9,1 % lag.

6.6 Permeationsverhalten von Sauerstoff und Wasserdampf durch Polyimidfolie

Um die Eignung von Polyimid (PI)-Folie als flexibles Substrat für Solarzellen zu untersuchen, muss die Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch die Folie bestimmt werden. Wäre diese zu hoch, so müsste eine zusätzliche Diffusionsbarriere in Form einer dünnen SiO_x - oder SiN_y -Schicht aufgebracht werden, damit die Zellen vor Sauerstoff und Wasser geschützt sind. Diese beiden Gase sind die Hauptursache für Korrosion. Für die Messung ist eigens für dieses Projekt ein Permeationsmessgerät angeschafft worden.

In Abbildung 6.1 ist das Diffusionsverhalten von Sauerstoff durch die Polyimidfolie von 50 μm Dicke aufgetragen (schwarze Linie). Nach ca. 40 h stellt sich ein nahezu konstanter Wert von etwa $2 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ ein. Dieser Wert liegt im Bereich der Herstellerangabe von $0,8 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ für eine 25 μm dicke Folie, was in etwa $1,6 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ bei einer 50 μm dicken Folie entspricht. Jedoch ist bereits aus der Lebensmittelverpackungstechnologie bekannt, dass eine dünne Metallschicht eine Barriere bezüglich der Diffusion von Sauerstoff und Wasser darstellen kann. Diese Schicht wäre mit dem Mo-Rückkontakt, der zwingend für die Solarzellenproduktion aufgebracht werden muss, gegeben. Die Transmission von Sauerstoff durch die mit Molybdän beschichtete Folie ist in Abbildung 6.1 durch die rote Linie dargestellt. Dabei ergibt sich eine Reduktion um den Faktor 10 auf $0,2 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ gegenüber der reinen PI-Folie. Um sicherzugehen, dass das System aus dem Kunststoff und dem Metall durch die thermischen und chemischen Belastungen während des CIGS-Prozesses nicht beschädigt wird, ist die Messung für eine vollständig prozessierte Solarzelle auf der Folie wiederholt worden (blaue Linie in Abbildung 6.1). Es zeigt sich, dass die Barrierewirkung nach dem CIGS-Prozess unverändert bei $0,2 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ liegt.

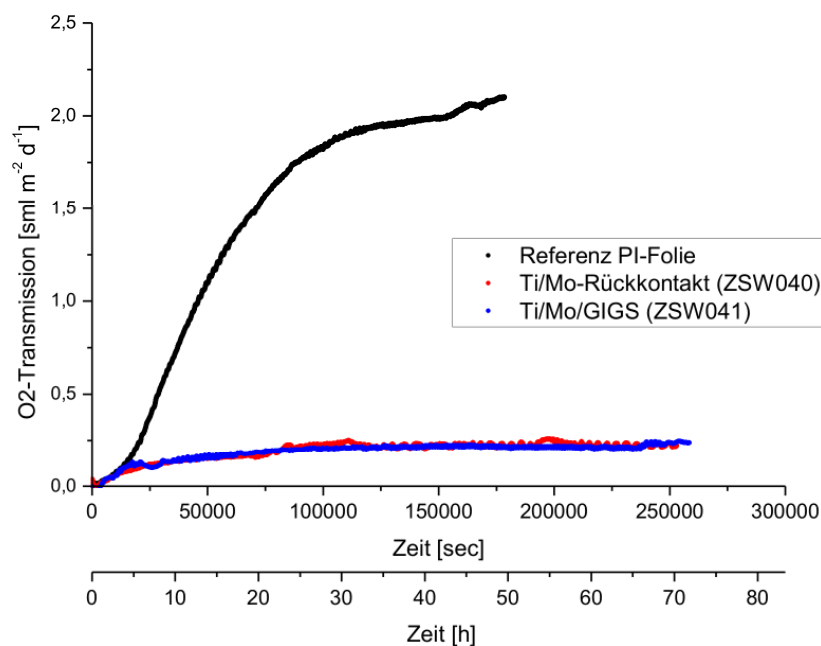


Abbildung 6.1: Zeitliches Permeationsverhalten von Sauerstoff durch reine Polyimidfolie (schwarz), Polyimidfolie mit aufgebrachtem Mo-Rückkontakt (rot) und mit aufgebrachtener CIGS-Schicht (blau)

Äquivalent zu den Messungen des Sauerstoffs wurde das Transmissionsverhalten von Wasserdampf untersucht. Dieser zeigt sich bezüglich der Korrosionsbildung aggressiver als Wasser in flüssiger Form. Für die reine PI-Folie ergibt sich ein Wert von ca. $0,5 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ (schwarze Linie in Abbildung 6.2), der unter dem Herstellerwert von $1,7 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$ liegt. Durch das Aufbringen des Mo-Rückkontakts wird eine perfekte Barriere ($0,0 \text{ sml m}^{-2}\text{d}^{-1}$) erreicht (Abbildung 6.2, rote Linie). Diese Barriere wird, wie auch für Sauerstoff, nicht durch den folgenden CIGS-Prozess beschädigt (Abbildung 6.2, blaue Linie). Der Übergang der Transmission zu negativen Werten in Abbildung 6.2 lässt sich auf eine unzureichende Konditionierung der Probe zurückführen.

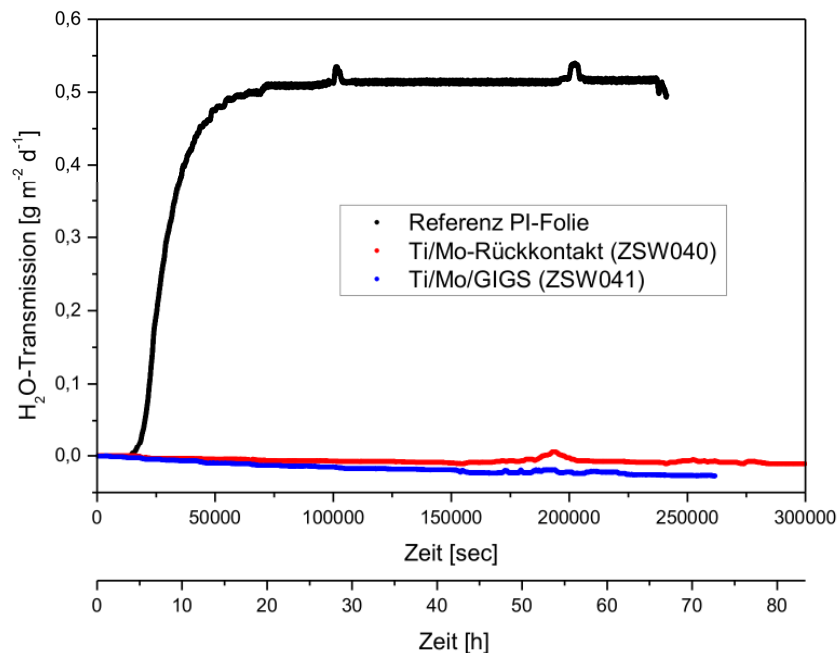


Abbildung 6.2: Zeitliches Permeationsverhalten von Wasserdampf durch reine Polyimidfolie (schwarz), Polyimidfolie mit aufgebrachtem Mo-Rückkontakt (rot) und mit aufgebrachtener CIGS-Schicht (blau)

Aus dem Korrosionsverhalten von Stahl ist bekannt, dass sich die Kombination von Sauerstoff und Wasserdampf um ein Vielfaches aggressiver auf die Korrosionsbildung auswirken kann als deren einzelnes Auftreten. Es war jedoch aufgrund eines Gerätedefekts nicht mehr möglich, die Transmissionsmessungen mit befeuchtetem Sauerstoff innerhalb des Projektzeitraums durchzuführen.

6.7 Vorgegebene Ziele und Erfüllung der Meilensteine

1. **Meilenstein (Projektmonat 9):** *Das FT-IR Modul mit gepulster Substratvorspannung wurde installiert und in Betrieb genommen*

Der Aufbau der in-situ FTIR-Spektroskopie stand seit Ende Projektmonat 9 zur Verfügung. Seit Projektmonat 21 stand auch die gepulste Biasspannung in vollem Leistungsumfang zur Verfügung, nachdem aufgetretene technische Probleme in der Zuleitung behoben wurden.

2. **Meilenstein (Projektmonat 15):** *SiO_x-Schichten mit unterschiedlicher Stöchiometrie konnten auf Metall- und Polymerfolien abgeschieden werden*

Dieses Arbeitspaket wurde frühzeitig begonnen. Dabei wurde die Qualität der abgeschiedenen SiO_x-Schichten bezüglich ihrer Haftung und Stabilität während des CIGS-Prozesses ebenso wie ihre Isolationseigenschaften durch das Abscheiden mit angelegtem Substratbias entscheidend verbessert. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Gradientenschicht, die mit Substratbias abgeschieden wurde (s. Abschnitt 1.2 und 1.3), erzielt.

3. **Meilenstein (Projektmonat 21):** *SiN_y- und SiO_xN_y-Schichten wurden erfolgreich auf den relevanten Substraten abgeschieden*

Die Ausführung dieses Arbeitspakets wurde an das Ende der Projektlaufzeit gestellt. Dies begründete sich zum einen in den Verzögerungen, die beim Aufbau des Substratbias auftraten, wie auch in der Problematik SiO_x- und SiN_y-Schichten in derselben Beschichtungsanlage abzuschneiden, so dass zwischen der Herstellung der unterschiedlichen Schichtsysteme eine komplette Reinigung der Anlage notwendig war. Hierdurch wurde die Umstellung auf das Schichtsystem Siliziumnitrid erst durchgeführt, nachdem die wesentlichen Fragestellungen anhand der SiO_x-Schichten, v.a. in Bezug auf den Einfluss des Substratbias auf die abgeschiedenen Schichten, untersucht waren. Die grundlegenden Untersuchungen zum Einfluss des Substratbias auf diese Schichten wurden an reinen SiN_y-Schichten am Ende der Projektlaufzeit durchgeführt (s. Abschnitt 1.3.1 und 1.4.2.2).

4. **Meilenstein (Projektmonat 30):** *Das Diffusionsverhalten von O₂ und H₂O durch die Polymerfolien wurde charakterisiert und mathematisch modelliert*

Dieses Arbeitspaket wurde vorzeitig bearbeitet und wurde in Projektmonat 17 fertiggestellt.

5. **Meilenstein (Projektmonat 36):** *Durch eine geeignete Substratvorspannung (BIAS) und/oder durch eine gepulste Plasmaerzeugung kann die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Barrierschichten gezielt eingestellt werden*

Für die SiO_x-Schichten stand diese Möglichkeit seit Projektmonat 29 zur Verfügung. Die Einstellung der Mikrostruktur der SiN_y-Schichten erfolgte nach Beendigung der Untersuchungen der SiO_x-Schichten, so dass am Ende der Projektlaufzeit auch diese Möglichkeit zur Verfügung stand.

Literatur

- [1]: W. Petasch, E. Räuchle, H. Muegge, K. Muegge, *Surf. Coat. Technol.* 93, 112 (**1997**)
- [2]: German Patent, DE 197 39894.4-33 (**2001**)
- [3]: U. Czarnetzki, T. Mussenbrock, R.P. Brinkmann, *Phys. Plasmas* 13, 123503 (**2006**)
- [4]: D.W. Berreman, *Phys. Rev.* 130, 2193 (**1963**)
- [5]: P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, 689 (**1986**)
- [6]: J. Kopecki, Diplomarbeit (**2007**)

7. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In den einzelnen Positionen des Gesamtfinanzierungsplans gab es keine nennenswerten Abweichungen gegenüber unserem Projektantrag und der Bewilligung.

8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zum Startzeitpunkt des Projekts gab es keine Untersuchungen zur Abscheidung von SiO_x -Barriere- und Isolationsschichten auf niedrig legiertem, kohlenstoffarmem Stahl mit den hohen Anforderungen, wie sie für die anschließende Prozessierung einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle notwendig sind. Von daher ist die Bearbeitung der im Antrag erwähnten Arbeitspakete von hohem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse. Die bewilligten Mittel wurden in angemessener Weise zur Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete des Projekts verwendet.

9. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Es wurden im Projektzeitraum keine Schutzrechtsanmeldungen eingereicht. Die innerhalb des Projekts entwickelten Diffusions- und Isolationsbarrieren können überall dort angewandt werden, wo die Diffusion von Fremdmetallen aus dem Substrat unterdrückt werden und gleichzeitig das leitfähige Substrat isoliert werden soll. So können die SiO_x -Schichten neben der monolithischen Verschaltung von CIGS-Dünnschichtsolarzellen auf leitfähigem Substrat auch für andere Dünnschichtsolarzellen (z. B. amorphes Silizium) verwendet werden. Auf der Basis der in dem Projekt FlexNet erzielten Ergebnisse wurde das neue öffentlich geförderte BMBF-Projekt „Nano UV“ gegründet. Innerhalb dieses Projekts werden Siliziumoxid-Schichten auf Polycarbonat abgeschieden. Die Herstellung erfolgt in einem Hochrate-Prozess in der Beschichtungsanlage „Plasmodul“, die innerhalb dieses Projekts verwendet und erweitert wurde.

10. Dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Das Aufbringen von dünnen Barrierschichten in einem PECVD-Prozess auf flexiblen Substraten mit rauer Oberfläche stellt eine große Herausforderung dar. Zu diesem Thema sind nur wenige Veröffentlichungen zu finden. Im Folgenden sind zwei Beispiele aufgeführt:

- L. Guillou, Ph. Suptot, V. Le Courtois, *Surf. Coat. Technol.* 202, 4233 (2008) „Oxidized barrier thin film from plasma grown polysiloxane coating over austenitic stainless steel“

- J. Plojoux, Y. Leterrier, J.-A.E. Manson, F. Templier, *Thin Solid Films* 515, 6890 (2007)
“Mechanical integrity analysis of multilayer insulator coatings on flexible steel substrates”

11. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

- E. Häberle, J. Kopecki, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Posterbeitrag DPG 2008 in Darmstadt, Tagung des Fachverbands Plasmaphysik, 31.3. – 3.4.2008
Titel: „Beeinflussung plasmagestützter Schichtabscheidung durch Substratbiasing“
- J. Kopecki, E. Häberle, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Posterbeitrag DPG 2008 in Darmstadt, Tagung des Fachverbands Plasmaphysik, 31.3. – 3.4.2008
Titel: „Untersuchung von plasmapolymerisierten Barrierschichten für flexible Dünnschichtsolarzellen mittels In-situ-FTIR“
- E. Häberle, J. Kopecki, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Posterbeitrag Plasma Surface Engineering PSE 2008 in Garmisch-Partenkirchen, 15.9. – 19.9.
Titel: „Deposition of barrier layers for thin film solar cells sustained by bipolar substrate biasing“
- J. Kopecki, *Diplomarbeit*
Titel: „Untersuchung zur plasmagestützten Abscheidung von Barrierschichten für flexible Dünnschichtsolarzellen“
- E. Häberle, J. Kopecki, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Vortrag PT14 in Wuppertal, 14. Fachtagung Plasmatechnologie, 02.03. – 04.03.2009
Titel: „Beeinflussung des Schichtwachstums mittels bipolarem Substratbiasing“
- E. Häberle, J. Kopecki, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Posterbeitrag DPG 2009 in Greifswald, Tagung des Fachverbands Plasmaphysik, 30.03. – 02.04.2009
Titel: „Einfluss von bipolarem Substratbiasing auf das Schichtwachstum“
- E. Häberle, J. Kopecki, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
„Deposition of barrier layers for thin film solar cells sustained by bipolar substrate biasing“, *Plasma Processes and Polymers* 2009, 6, S282-S286
- A. Schulz, E. Häberle, M. Walker, F. Kessler, G. Bilger
Vortrag V2009 – Vakuum-Beschichtung und Plasma-Oberflächentechnik
Titel: „Plasmapolymerisierte Barrierschichten für flexible Dünnschichtsolarmodule“
E. Häberle, J. Kopecki, A. Mutzke, R. Schneider, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Vortrag DPG 2010 in Hannover, Tagung des Fachverbands Plasmaphysik, 08.03. – 12.03.2010
Titel: „Optimierung von Barrierschichten mittels Substratbias“

- E. Häberle, J. Kopecki, A. Mutzke, R. Schneider, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Poster EPS 2010 in Dublin (Irland), 37. Plasmaphysik, Tagung der European Physical Society, 21.06. – 25.06.2010
Titel: „Control of layer growth by substrate bias“
- E. Häberle, J. Kopecki, A. Mutzke, R. Schneider, A. Schulz, M. Walker, U. Stroth
Conference Proceedings EPS 2010 in Dublin, 37. Plasmaphysik, Tagung der European Physical Society, 21.06. – 25.06.2010
Titel: „Control of layer growth by substrate bias“
- A. Schulz, E. Häberle, M. Walker, U. Stroth
Posterbeitrag 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 06.09. – 10.09.2010 in Valencia (Spanien)
Titel: „Detection and Identification of Pinholes in PECVD Thin Film Barrier Coatings “