BMBF – Schwerpunktförderung „SmartPlas“ im Rahmen des Fördergebietes „Plasmatechnik“

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik	13N9379

Vorhabensbezeichnung:

Verbundprojekt: „Grundlegende Untersuchungen zum Einsatz von Atmosphärendruck-Plasmaquellen zur inline-Beschichtung von Solarzellen“ (PLASMACELL)
Teilprojekt: „Untersuchung und Optimierung von Plasmaprozessen bei Atmosphärendruck“

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2007 - 31.10.2010

Projektleiter: Dr. Ines Dani

Gliederung

1	**Kurzdarstellung**	**3**
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
1.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
2	**Eingehende Darstellung**	**6**
2.1	Verwendung der Zuwendung und Darstellung des erzielten Ergebnisses, Gegenüberstellung zu vorgegebenen Zielen	6
2.1.1	Arbeitspaket 1: Untersuchung von Atmosphärendruck-Plasmaverfahren für die c-Si Photovoltaik	6
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	44
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	44
2.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit	46
2.5	Fortschritte bei anderen Stellen	46
2.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses	46

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Gesamtprojekts waren industrielle Grundlagenuntersuchungen für plasmachemische Atmosphärendruck-Versuchsanlagen, die als Komponenten einer neuen Generation kostensparender und umweltschonender Produktionstechnologien zur kontinuierlichen Fertigung kristalliner Silizium-Solarzellen einsetzbar sind.

Innerhalb des IWS-Teilprojekts „Untersuchung und Optimierung von Plasmaprozessen bei Atmosphärendruck“ wurden Grundlagenuntersuchungen zu plasmachemische Prozessen bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das Ziel war die Entwicklung von industrietauglichen PECVD- und Plasmaätzverfahren, die durch einen hohen Durchsatz, geringen Wartungsaufwand sowie geringe Betriebskosten gekennzeichnet sind.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die IWS-Arbeiten auf dem Gebiet der Atmosphärendruck-Plasmatechnik, die den Stand der Technik markieren, sind hauptsächlich:

- Simulation, Design und Konstruktion von Atmosphärendruck-Plasmaquellen
- Entwicklung von Reaktoren für kontinuierliche Atmosphärendruck-Plasmaprozesse
- Prozessentwicklung PECVD

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Vor Projektbeginn wurde ein mit allen Partnern abgestimmter Zeitplan erstellt. Durch unerwartete technische Schwierigkeiten bei der Aufskalierung des Mikrowellengenerators mussten jedoch Ressourcen zur Lösung dieses Problems umverlagert werden. Aus Gründen der nicht ordnungsgemäßen Funktion des Mikrowellengenerators konnten Teile des Arbeitspaketes 2, welche die Weiterentwicklung der 10.5“ Mikrowellenplasmaquelle beinhalteten nicht wie geplant bearbeitet werden. Insbesondere der Aufbau einer eigenständigen Versuchsanlage zur Untersuchung industrierelevanter Parameter wurde nicht realisiert. Um dennoch die geplante Projektbearbeitung zu realisieren, wurde eine vorhandene Laboranlage für die Prozessierung von Solarwafern umgebaut.

Balkenplan

Planung | Ist | Generator defekt

		2007		2008												2009												2010									
		11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Arbeitspaket 1: Untersuchung von Atmosphärendruck-Plasmaverfahren für die c-Si Photovoltaik																																					
Mikrowellenplasmaquelle für plasmachemische Oberflächenprozesse bei AP	IWS																																				
Grundlagenuntersuchungen zum Pulsbetrieb, Einfluss auf den Beschichtungs-/Ätzprozess	IWS																																				
Grundlagenuntersuchungen zum AP-PECVD von Solarwafern	IWS																			MS2/3																	
Grundlagenuntersuchungen zum plasmachemischen Ätzen von Solarwafern	IWS																			MS2/3																	
Arbeitspaket 2: Aufbau und Erprobung einer Versuchsanlage zur Untersuchung industrierel. Parameter beim kont. Prozessieren von Si-Solarwafern																																					
Skalierung einer 2.45 GHz-Plasmaquelle auf > 240 mm Arbeitsbreite, Aufbau einer Versuchsanlage	iplas																			MS 1																	
Untersuchungen zum Aufbau eines für AP-Plasmatechnologie angepassten MW-Generators	IBF																			MS 1																	
Re-Design der Plasmaquelle hin zu einer Flächenquelle	iplas																																				
Untersuchungen zum kostengünstigen Betrieb der Mikrowellenplasmaquelle	IWS																																				
F&E zu plasmachemischen Reaktoren und peripherer Komponenten	IWS																																				
Arbeitspaket 3: Untersuchung und Bewertung der AP-Plasma-Technologie zum kontinuierlichen Prozessieren von Si–Solarwafern																																					
Kantenisolation durch Rückseitenätzen von Solarwafern, industrieller Test	QC																																				
Texturätzen von Solarwafern	QC																																				
Beschichten von Solarwafern, Test	QC																																				
Technologiebewertung an Solarwafern	CT																																				

Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde (Konstruktionen, Schutzrechte, Verfahren, Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste)

Nach dem Kenntnisstand zu Projektbeginn sollte sich eine Mikrowellenentladung bei Atmosphärendruck sowohl für PECVD-Prozesse als auch für Trockenätzprozesse eignen. Der damalige Entwicklungsstand war jedoch gekennzeichnet durch breite Verweilzeitspektren der Spezies im Plasmazylinder, eine inhomogene Plasmaausbreitung innerhalb des Zylinders sowie eine für Beschichtungsaufgaben bei Atmosphärendruck ungünstige Anordnung der Plasmaaustrittsdüsen. Diese Schwachstellen sollten im Projekt überwunden werden.

Bestehende Schutzrechte (eigene und Dritter)

Das Applikationsgebiet ist durch bestehende und angemeldete Schutzrechte der Projektpartner umfangreich abgesichert. Entgegenstehende Schutzrechte sind nicht bekannt. Beispiele für relevante Basisschutzrechte sind:

- EP 1 394 283 A1 „Verfahren zur großflächigen Beschichtung von Substraten bei Atmosphärendruckbedingungen“, Basispatent für AP-PECVD (IWS)
- PCT/DE2006/001058 (WO2006/133695) „Verfahren zur Entfernung einer dotierten Oberflächenschicht an Rückseiten von kristallinen Silizium-Solarwafern“ (CT, IWS)

Angemeldete Schutzrechte betreffen, u. a.: CVD Precursoren für SiN_x-Beschichtungen (IWS) und eine verbesserte Mikrowellenquelle (IWS, IPLAS).

Bisherige Arbeiten des Antragstellers

Am IWS werden seit einigen Jahren Atmosphärendruck-Plasmaquellen für CVD- und Ätzprozesse entwickelt und im Labormaßstab eingesetzt [1, 2, 3, 4, 5]. Der im Projekt zu entwickelnde Atmosphärendruck-Plasmaprozess basiert auf einer Volumen-Mikrowellenplasmaquelle der iplas GmbH. Durch Modifikationen des Resonators und durch eine veränderte Gasführung wurde diese Plasmaquelle für kontinuierliche plasmachemische Beschichtungs- und Ätzprozesse bei Atmosphärendruck nutzbar gemacht (Abbildung 1).

Das zum Austragen der Plasmafackel eingesetzte Gas tritt durch ein Düsensystem am Boden des Plasmazylinders bzw. durch einen ringförmigen Gaseinlass am Boden oder im oberen Flansch in die Plasmaquelle ein. Das angeregte Gas tritt durch die Austrittsdüsen am oberen Flansch aus und wird dabei mit dem schichtbildenden Precursor vermischt.

Zur Beschichtung großer Flächen wird das Substrat kontinuierlich über die Plasmaquelle geführt (damalige Arbeitsbreite bis zu 150 mm).

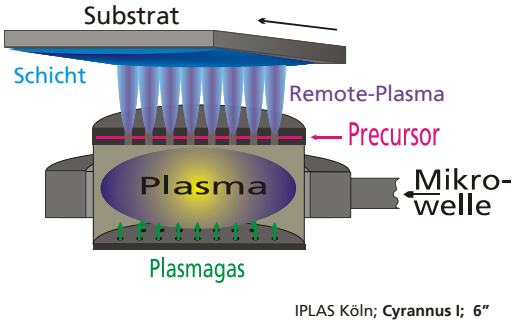

Abbildung 1: Prinzip der bisher am IWS eingesetzten Mikrowellen-PECVD-Technologie

1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es erfolgte keine Zusammenarbeit mit externen Partnern während der Projektlaufzeit.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und Darstellung des erzielten Ergebnisses, Gegenüberstellung zu vorgegebenen Zielen

2.1.1 Arbeitspaket 1: Untersuchung von Atmosphärendruck-Plasmaverfahren für die c-Si Photovoltaik

2.1.1.1 Mikrowellenplasmaquelle für plasmachemische Oberflächenprozesse bei Atmosphärendruck (IWS, IBF)

Voruntersuchungen an der 11"-Plasmaquelle: Einfluss der Plasmagaseinspeisung

Es wurden Voruntersuchungen zum Design der Gaseinspeisung in die Plasmaquelle durchgeführt, das eine homogene Plasmaextraktion ermöglicht. Mit definierten Strömungsverhältnissen in der Plasmakammer kann die Position, Größe und Form des Plasmas beeinflusst werden. Dies ist u.a. durch die höhere Viskosität des Plasmas im Vergleich zum nicht angeregten Gas begründet. Durch die Gaseinspeisungen kann ein Kompromiss zwischen Gasdurchsatz, Anregung der Plasmagase und stabilem Plasma gefunden werden.

Eine Simulation des Plasmas als reines Fluid ist bisher noch nicht möglich, da die Viskositäten und Temperaturen der Teilchen im Plasma unbekannt sind. Diese sind unter anderem von den Faktoren Druck, Plasmagasgemisch und Mikrowelleneinkopplung abhängig [6]. Jedoch können im vereinfachten Modell Abschätzungen über die Strömungsverhältnisse in der Plasmakammer getroffen werden, die in die Dimensionierung einfließen. Da die Plasma-kammer von einem Quarzglaszylinder seitlich begrenzt wird, sind nur Gaseinspeisungen von oben und unten technisch realisierbar (Abbildung 2).

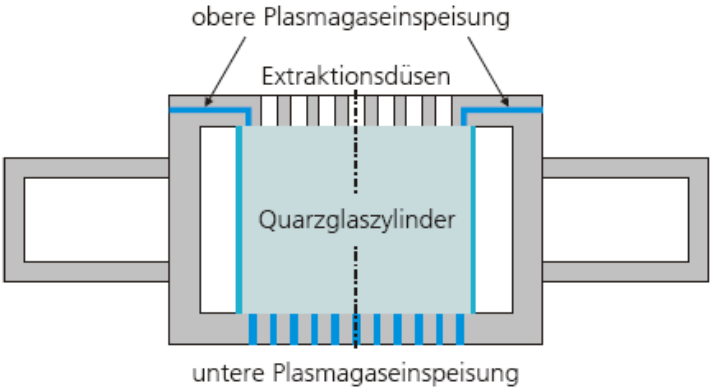

Abbildung 2: Mögliche Gaseinspeisungen in die Mikrowellenplasmaquelle

Zur optimalen homogenen Gasverteilung ist zusätzlich ein der Gaseinspeisung vorgeschaltetes Verteilervolumen mit einem Mindestüberdruck von 0,1 bar notwendig [7].

Obere Gaseinspeisung

Weitere Einschränkungen bezüglich der Gaseinspeisung von oben ergeben sich durch die nötigen Extraktionsdüsen, welche sich zentrisch zur Plasmakammer befinden. Eine Gaseinspeisung von oben ist also nur vom Rand aus möglich. Sie kann durch eine Vielzahl von Lochdüsen oder eine durchgängige Schlitzdüse realisiert werden.

Beide Düsengeometrien weisen Vor- und Nachteile auf, die in Tabelle 1 gegenübergestellt sind.

Tabelle 1: Vor- und Nachteile der Düsengeometrien von Gaseinspeisungen

	Schlitzdüsen	**Lochdüsen**
Vorteile	• gerichtete Gasströmung entlang des Schlitzes	• homogene diffuse Gasströmung aus den einzelnen Löchern • einfach realisierbar • Erzeugung des Vordruckes durch Sintermetallkörper
Nachteile	• konstruktiv sehr aufwendig, dadurch teuer • Erzeugung des Vordruckes im Verteilervolumen sehr aufwendig	• Erzeugung einer gerichteten Gasströmung nicht möglich

Um das Plasma bei hohen Gasflüssen stabil zu halten, ist eine möglichst gleichmäßige, linear ununterbrochene Strömung günstig. Damit ist eine Schlitzdüse vorteilhaft. Konstruktiv lässt sich das Verteilervolumen direkt davor anordnen. Zur Versorgung der Verteilervolumen sollen tangential angeordnete Gaszuführungen zum Einsatz kommen, um das Verteilervolumen mit einem Drall zu füllen. Dadurch wird eine weitere Homogenisierung des Gasaustrittes erwartet. Der erforderliche Überdruck im Verteilervolumen wird durch die Querschnittsverengung erreicht. Diese mündet in der Schlitzdüse, welche die Plasmagase in die Plasmakammer leitet.

Für die Konstruktion stehen aus Symmetriegründen vier oder acht Gaszuführungen zur Auswahl. Der Einfluss der Anzahl an Gaszuführungen wurde fluiddynamisch mit Hilfe der Software Fluent untersucht. Simuliert wurden dabei zwei, vier und acht Gaszuführungen, die das Verteilervolumen speisen. Die Anzahl an Gaszuführungen beeinflusst erheblich die die Gasverteilung im Verteilervolumen.

In Abbildung ist die Gasverteilung im Verteilervolumen mit zwei Gaszuführungen zu sehen. Zu erkennen ist ein ausgeprägter Bereich mit hoher Gasströmung (rote bis orange Farbe) nahe der Gaszuführung sowie eine ausgeprägte Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit im restlichen Verteilervolumen (grüne bis blaue Farbe). Dies führt zu ungleichmäßigen Strömungsgeschwindigkeiten in der Schlitzdüse. Für ein homogenes Plasma erweist sich diese Gaszuführung als ungünstig.

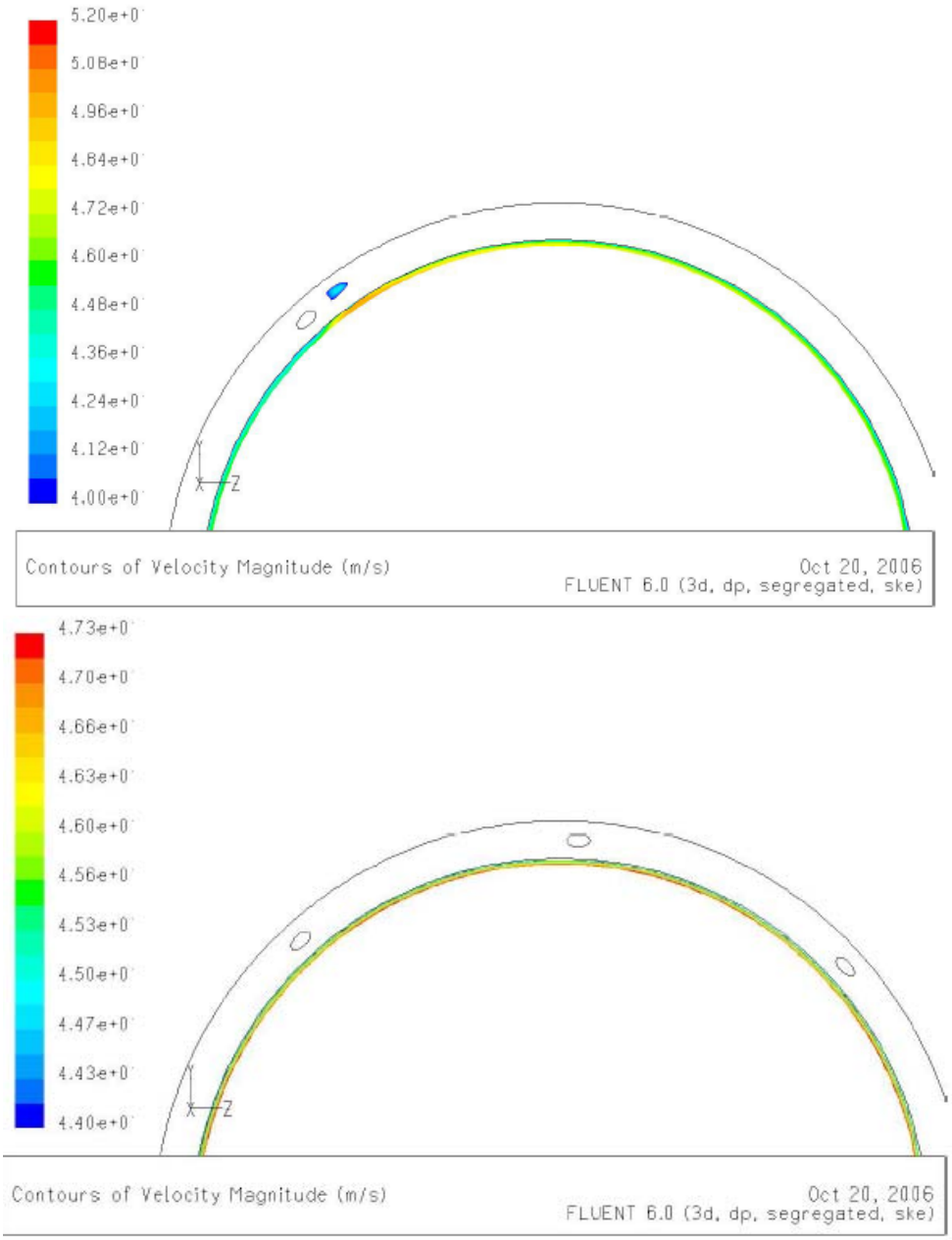

Abbildung 3: Gasverteilung mit zwei (oben) und acht (unten) Gaseinspeisungen

Bei acht Gaszuführungen ist eine homogene Geschwindigkeits- und Gasverteilung möglich. Man erkennt im Inneren des Ringes durchgängig hohe Strömungsgeschwindigkeiten (rote bis orange Farbe), was eine homogene Anströmung der Schlitzdüse ermöglicht.

Untere Gaseinspeisung

Die Gestaltung der unteren Gaseinspeisung unterliegt weniger Einschränkungen, da lediglich Kühlwasserkanäle und eine Öffnung zur Evakuierung oder Adaption eventueller Zündmodule benötigt werden. Für ein möglichst großes Parameterfenster sollten die Düsen unabhängig voneinander angesteuert werden können. Dadurch werden neben der großflächigen Gaseinspeisung von unten auch Strömungsprofile möglich.

Eine größere Anzahl von Schlitzdüsen ist technisch nur aufwändig umsetzbar. Da Lochdüsen dagegen sehr einfach und dennoch flexibel sind, sind sie für die untere Gaseinspeisung vorzuziehen. Mit einer Vielzahl von Lochdüsen, welche kreisförmig konzentrisch eingearbeitet werden können, sind die gewünschten Strömungsprofile realisierbar. Aufgrund der sehr kompakten Bauweise konnten sieben Gaseinspeisungsringe untergebracht werden. Abbildung 4 zeigt die untere Gaseinspeisung in der Draufsicht. Die ringförmige Anordnung der Düsen ist gut zu erkennen.

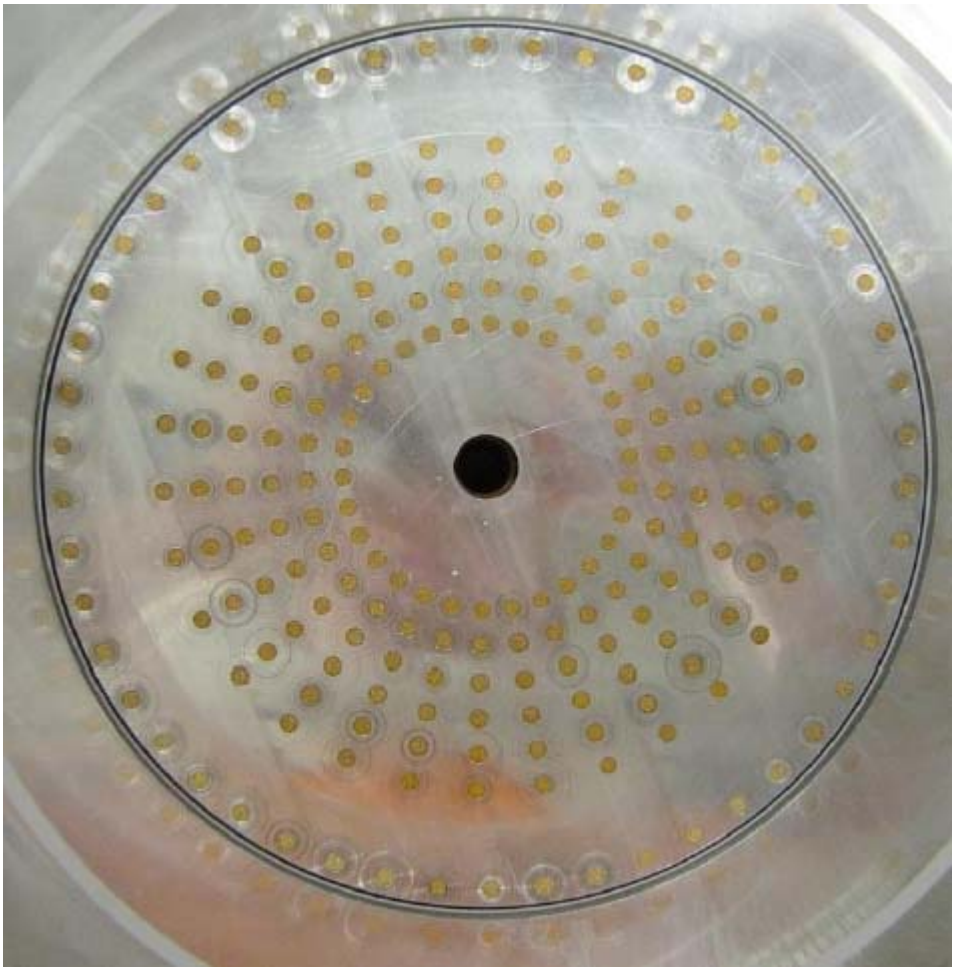

Abbildung 4: Untere Gaseinspeisung (Draufsicht)

Abbildung 5 zeigt das Simulationsergebnis der Strömungspfade bei einer großflächigen Gaseinspeisung von unten. Die Simulation unterliegt einer starken Vereinfachung, weil sie keine Wärmequellen, Dichte- und Viskositätsunterschiede, wie sie durch das Plasma hervorgerufen werden, beinhaltet. Trotz dieser Vereinfachung ist eine gleichmäßige Strömung ohne Wirbel durch die Plasmakammer zu erwarten.

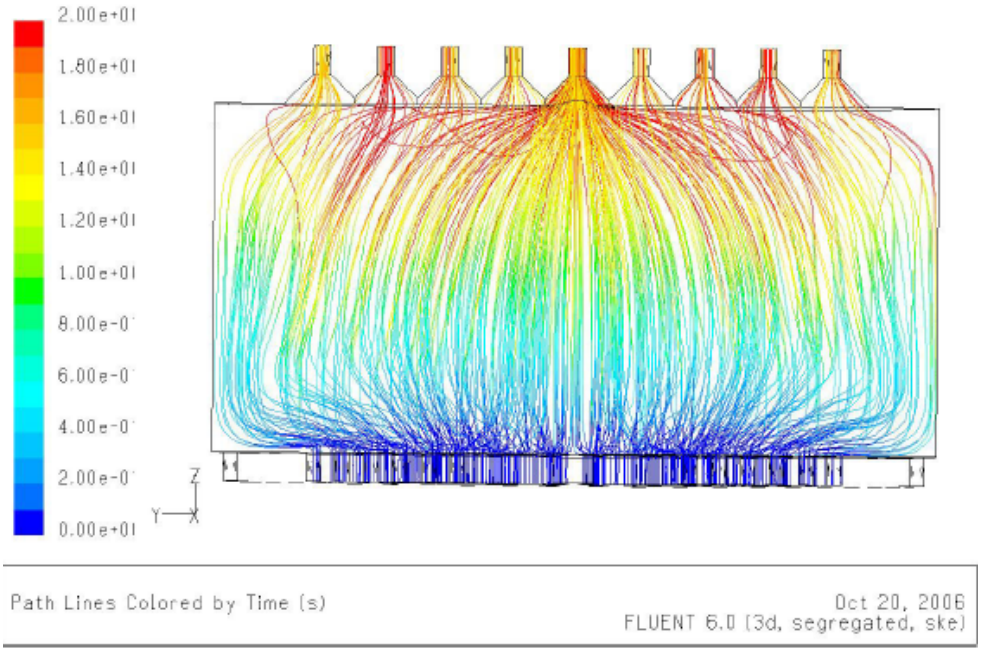

Abbildung 5: Strömungspfade bei der Gaseinspeisung großflächig unten

Voruntersuchungen an der 11"-Plasmaquelle: Grenzparameter für den Betrieb der Plasmaquelle

Für die Voruntersuchungen wurde ein Testaufbau verwendet. Dabei wurde folgende Routine für das Starten der Plasmaquelle verwendet:
1. Verschließen der Extraktionsdüsen und Gaszuleitungen;
2. Evakuieren der Plasmakammer;
3. Einkoppeln von Mikrowellenstrahlung und gleichzeitiges Regeln auf geringe reflektierte Leistung;
4. Abschalten der Vakuumpumpe;
5. langsames Einleiten der Plasmagase ($Ar+N_2$) bei gleichzeitigem Regeln der reflektierten Mikrowellenleistung bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks;
6. Einregeln der Mikrowellenleistung und Gasflüsse auf gewünschte Werte.

In den ersten Versuchen soll ermittelt werden, in welchem Parameterfenster die Plasmaquelle betrieben werden kann. Während der ersten Versuche zeigte sich bei geringen Leistungen (bis ca. 5 kW) und niedrigen Gasflüssen (gesamt bis ca. 50 slm) eine sehr gute Stabilität des Plasmas. Die reflektierte Leistung konnte auf wenige hundert Watt geregelt werden.

Einfluss der unteren Gaseinspeisung

Jede Gaseinspeisung von unten erzeugt bei geringen Plasmagasflüssen (ca. 50 slm) ein stabiles Plasma, welches homogen im Zentrum der Plasmakammer brennt, aber keine Plasmafackeln austreibt. Durch eine hohe Mikrowellenleistung kann das Plasmavolumen innerhalb der Quelle stark vergrößert werden.

Auch mit höheren Gasflüssen und höherer Mikrowellenleistung konnten bei der Gaseinspeisungen von unten (großflächig, ringförmig außen oder einzelne Ringe innen) keine Plasmaextraktion detektiert werden. Das Plasma etablierte sich bei jeder Einspeisung von unten im Zentrum der Plasmakammer und wurde von den Plasmagasen mehr umströmt als durchströmt.

Abbildung 6 zeigt die Strömungspfade der äußeren Ringeinspeisung. Diese Simulationsrechnungen wurden ohne den Wärmeeintrag durch das Plasma durchgeführt. Dennoch ist die Tendenz erkennbar, dass sich im unteren Bereich Wirbel bilden und anschließend das Plasmagas am Rand heraufströmt. Das Plasma, welches sich im Zentrum befindet, wird dagegen nicht angeströmt.

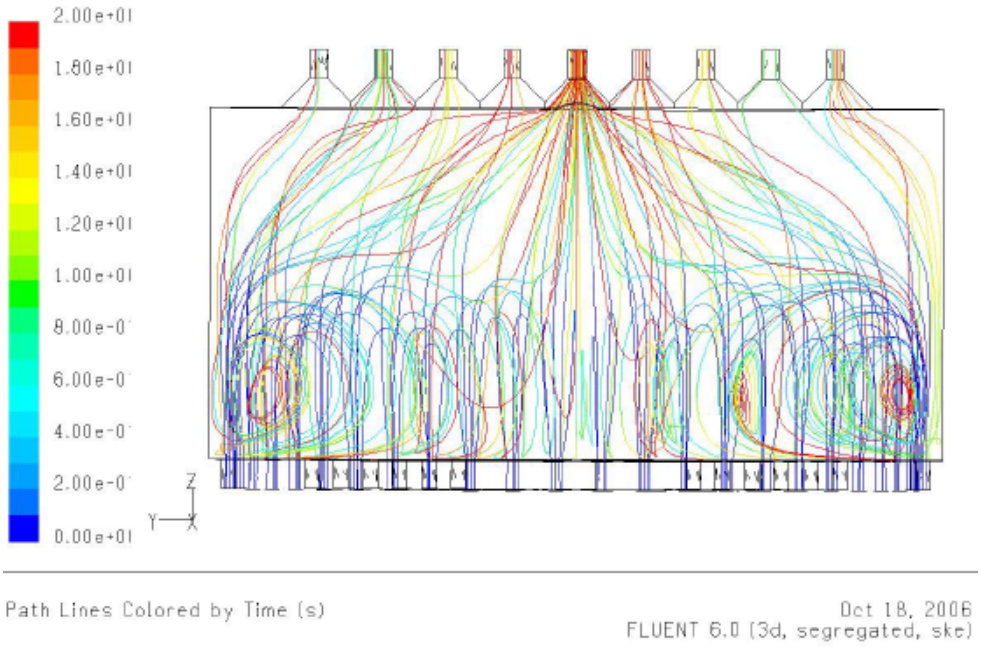

Abbildung 6: Strömungspfade untere Gaseinspeisung äußerster Ring

In Abbildung 6 sind die Strömungspfade der großflächigen Einspeisung von unten dargestellt. Dort ist ein Anströmen des Zentrums mit Plasmagasen, wo sich das Plasma befindet, zu erkennen. Dennoch wurden im Experiment keine Plasmafackeln beobachtet. Die Ursache hierfür könnte die höhere Viskosität des Plasmas sein. Das heraufströmende Plasmagas hat ausreichend Platz zum Rand der Plasmakammer, um am Plasma vorbei strömen zu können. Dies hat zur Folge, dass die Plasmagase unaktiviert aus den Extraktionsdüsen strömen und somit keine Plasmafackeln zu sehen sind.

Da die Plasmafackeln für den Remote-PECVD-Prozess notwendig sind und mit keiner Einspeisung von unten erzeugt werden konnten, wurde diese Gaseinspeisung nicht weiter untersucht.

Kombinierte Gaseinspeisung von unten und oben

Da keine Plasmaextraktion mit der alleinigen Gaseinspeisung von unten erreicht werden konnte, wurde der kombinierte Einsatz der unteren und oberen Einspeisung erprobt.

Dabei konnte wiederum keine Plasmaextraktion detektiert werden. Auch die einzelnen ringförmigen Gaseinspeisungen von unten erzeugten mit der oberen Gaseinspeisung ungünstige Strömungsverhältnisse.

Weitere Untersuchungen der kombinierten Einspeisung wurden nicht durchgeführt.

Einfluss der Gaseinspeisung von oben

Für die Gaseinspeisung von oben konnte bei einer Mikrowellenleistung von 6 kW ab einem Gesamtgasfluss von 50 slm ein Austritt von Plasma aus der Mikrowellenquelle beobachten. Geringere Gasflüsse zeigten keine Plasmafackeln außerhalb der Plasmaquelle. Bei einer Mikrowellenleistung von 10 kW zog es das Plasma soweit zu den Schlitzantennen, dass der Quarzglaszylinder bei Gasflüssen unterhalb von 100 slm durch die zu hohe thermische Beanspruchung zerstört wurde. Bei Gasflüssen oberhalb von 100 slm wird eine zusätzliche Kühlwirkung durch das am Quarzzylinder einströmende kalte Gas wirksam, die die thermische Beanspruchung des Zylinders reduziert (Abbildung 7).

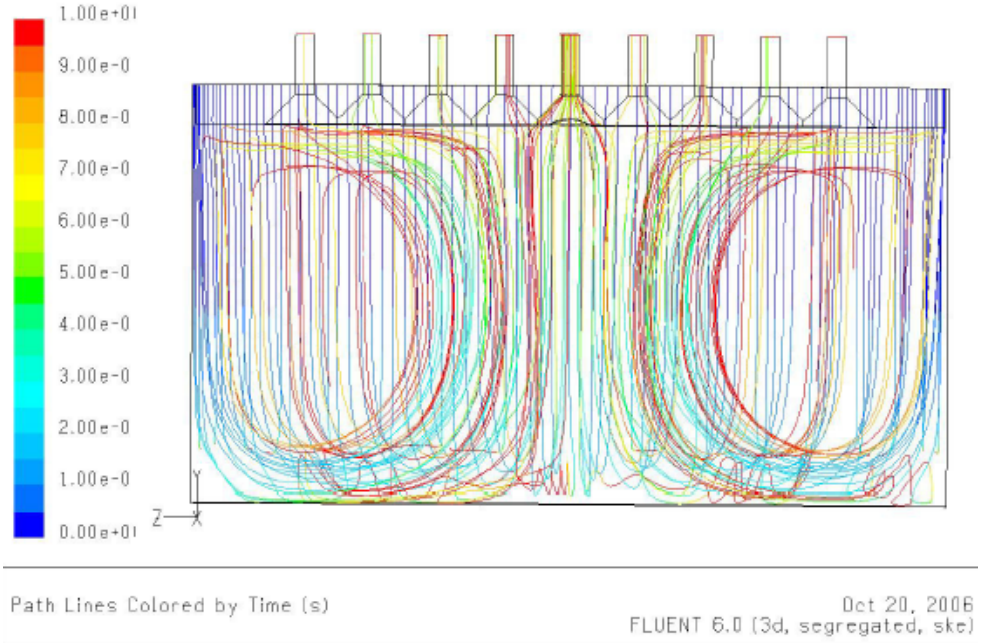

Abbildung 7: Strömungspfade bei der Gaseinspeisung ringförmig oben

Im Gegensatz zu den vorherigen Gaseinspeisungsvarianten konnte mit der ringförmigen Gaseinspeisung von oben eine Plasmaextraktion aus der Quelle verzeichnet werden. Die Strömungspfade in Abbildung zeigen, dass die Plasmagase auf dem Boden der Plasmakammer umgelenkt werden. Dadurch erfolgt eine massive Anströmung des Zentrums und somit des Plasmas. Die seitliche Expansion der Plasmagase wird durch die Strömung an der Wand begrenzt. Damit wird das Plasmagas gezwungen, das Plasma zu durchströmen.

Eine weitere Einsatzgrenze konnte bei hohen Gasflüssen verzeichnet werden. Durch zu hohe Gasflüsse wurde das Plasma in den Bereich der höchsten E-Felddichte zurückgedrängt, also in das Zentrum der Plasmakammer. Dadurch verkleinert sich das Plasma, was am Intensitätsverlust der äußeren Düsen zu erkennen ist (Abbildung). Mit weiter ansteigenden Gasflüssen nimmt das Plasmavolumen ab. Die maximale Sättigung des Plasmas mit elektromagnetischer Leistung wird erreicht. Es kommt zum „cut-off". Überschüssige elektromagnetische Leistung wird reflektiert und in die Wasserlast abgeführt. Bei einer eingekoppelten Leistung von 10 kW betrug die reflektierte Leistung 5 kW. Die Grenze zum kollabierten Plasma ist von der Zusammensetzung des Plasmagases abhängig. Mit steigendem Argonanteil können größere Gasflüsse bis zum Kollabieren des Plasmas realisiert werden.

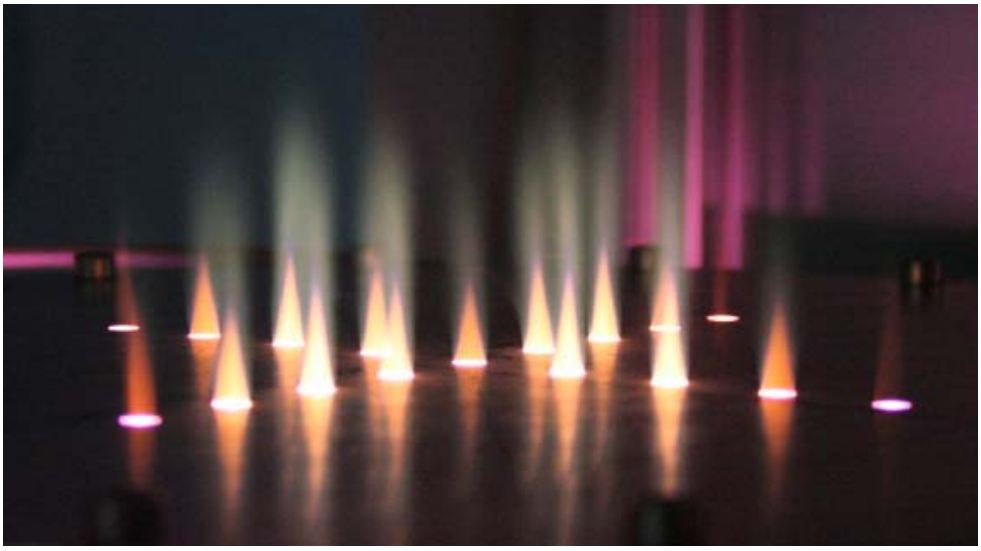

Abbildung 8: Plasmaextraktion mit der oberen Gaseinspeisung; Ar = 130 slm, N_2 = 55,8 slm, P_e = 10 kW, P_r = 0,3 kW

Voruntersuchungen an der 11"-Plasmaquelle: Bestimmung der Gastemperatur am Extraktionskopf

Zur Ermittlung der Gastemperaturen direkt an der Extraktionsdüse wurde ein NiCrNi–Thermoelement genutzt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde das Thermoelement in einen Messaufbau integriert. Dabei wird die Spitze des Thermoelementes in einem Röhrchen zentriert und mit Stickstoff umspült (Abbildung). Die Messspitze hat bei jeder Messung einen definierten Abstand zur Plasmaextraktionsdüse. Die Stickstoffspülung mit einem Volumenstrom von 5 slm erlaubt es, dieses Thermoelement kurzzeitig Temperaturen von 1400 °C auszusetzen. Die Verfälschung des Messergebnisses durch die Spülung beträgt 20 bis 30 K.

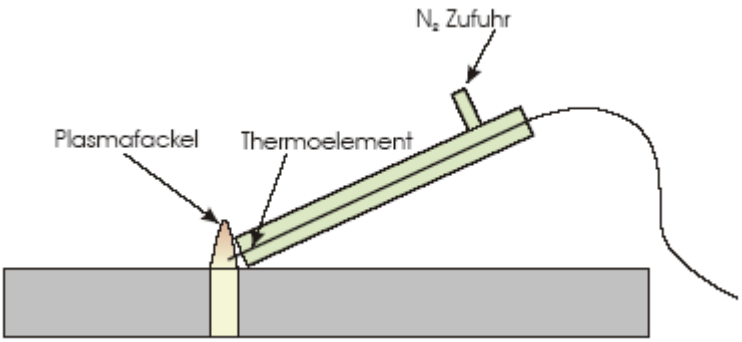

Abbildung 9: Schema des Temperaturmessfühlers

Einfluss des Gesamtvolumenstroms auf die Homogenität des Plasmas

Die Homogenität des Plasmas ist neben der Zusammensetzung des Plasmagases auch vom Gesamtgasfluss abhängig.

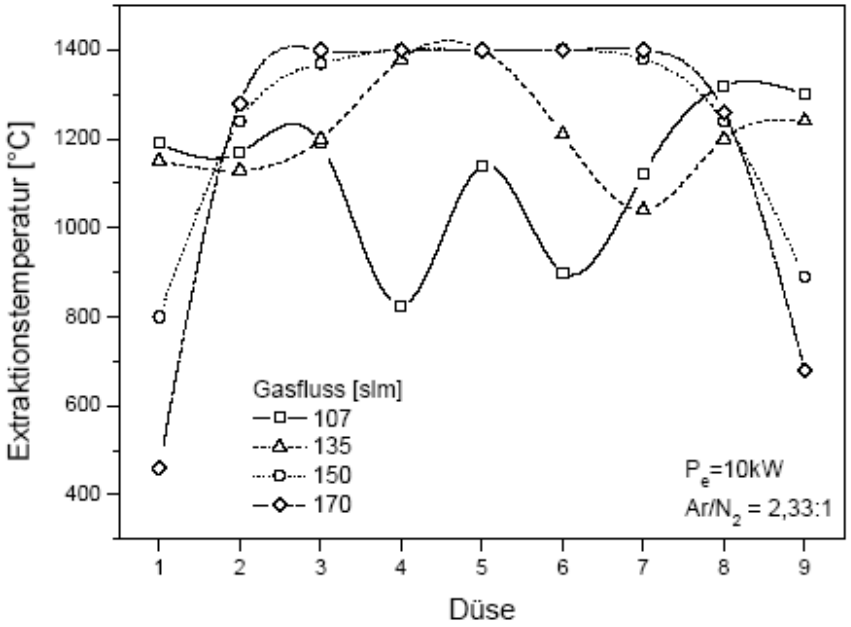

Abbildung 10: Gastemperatur des austretenden Plasmas in Abhängigkeit vom Gesamtgasstrom

Bei geringen Gasflüssen ist die Extraktionstemperatur an den Rändern (Düsen 1 und 9) höher als im Zentrum. Bei einem Gesamtgasfluss von 135 slm ergibt sich eine Extraktionstemperatur von ca. 1200 °C und eine relativ homogene Verteilung der Temperatur über die Düsen. Mit steigenden Flüssen werden die Temperaturen zum Rand hin geringer. Die eingeleiteten Plasmagase strömen an dem Gas mit höherer Viskosität (Plasma) seitlich vorbei und treten unaktiviert an den äußeren Extraktionsdüsen aus.

Einfluss der Mikrowellenleistung auf die Homogenität und Temperatur des Plasmas

Das Volumen, welches das Plasma einnimmt, ist von der eingekoppelten Mikrowellenleistung abhängig. Bei konstantem Gasfluss aber variierter Mikrowellenleistung verändert sich die an den Extraktionsdüsen gemessene Gastemperatur (Abbildung).

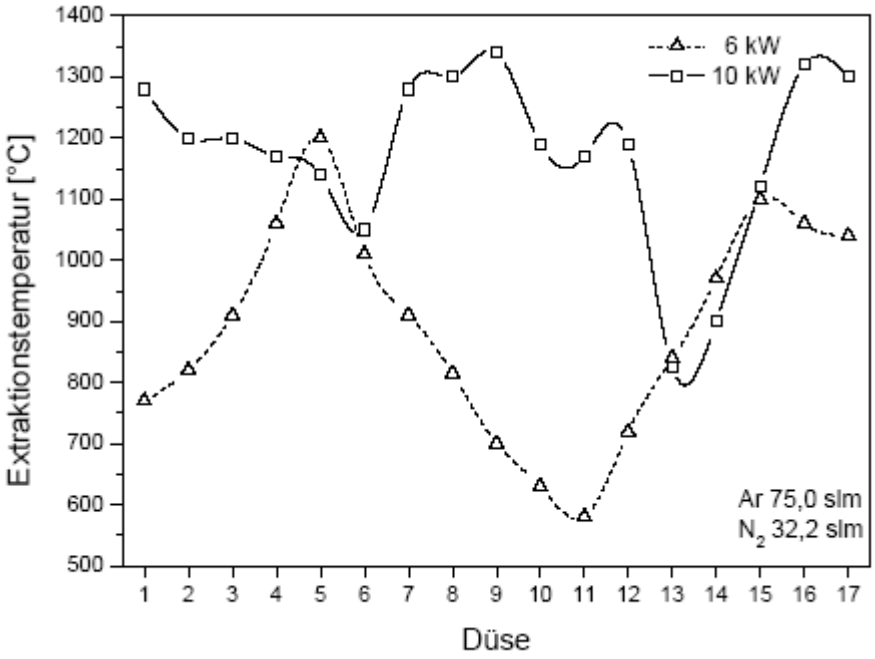

Abbildung 11: Gastemperatur des austretenden Plasmas in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung

An den äußersten Extraktionsdüsen (1, 9, 10 und 17) wurden bei niedriger Mikrowellenleistung deutlich niedrigere Gastemperaturen des austretenden Plasmas gemessen als bei höherer Leistung. Die Homogenität des Plasmas nimmt mit steigender Mikrowellenleistung zu, da ein größeres Plasmavolumen erzeugt wird und damit auch an den äußeren Extraktionsdüsen höhere Gastemperaturen auftreten.

Einfluss der Argonkonzentration im Plasmagas auf die Homogenität des Plasmas

Durch einen höheren Anteil von Argon kann eine Homogenisierung der Plasmatemperatur realisiert werden, da zur Überführung von Argon in den Plasmazustand weniger Energie benötigt wird als für Stickstoff. Mit der gleichen Leistung kann somit ein größeres Plasmavolumen erzeugt werden. Bei höherem Argon-Stickstoff-Verhältnis (3,5:1) sind die Differenzen zwischen den über den Düsen gemessenen Gastemperaturen deutlich geringer als bei geringerer Ar-Konzentration (Abbildung 1).

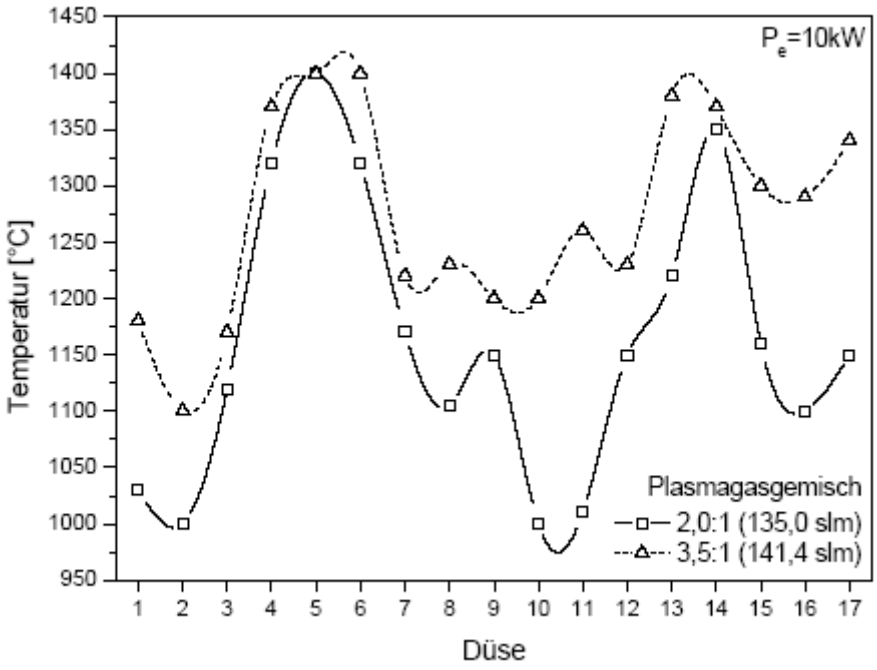

Abbildung 1: Gastemperatur des austretenden Plasmas in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration im Plasmagas (Ar/N_2 - Verhältnis 2:1 und 3.5:1). Der Gesamtgasfluss beträgt 135 slm bzw. 141.4 slm.

Der Einfluss des Gesamtgasflusses auf die Gastemperatur des austretenden Plasmas wurde für 6 Mikrowellenleistungen (6 und 10 kW) untersucht (Abbildung 2). Bei geringer Mikrowellenleistung (6 kW) wird das Maximum der Gastemperatur bei einem Gesamtgasfluss von ca. 90 slm erreicht, bei höherer Mikrowellenleistung erreichen argonreiche Plasmagasgemische bei Gesamtgasflüssen über 140 slm eine höhere Temperatur.

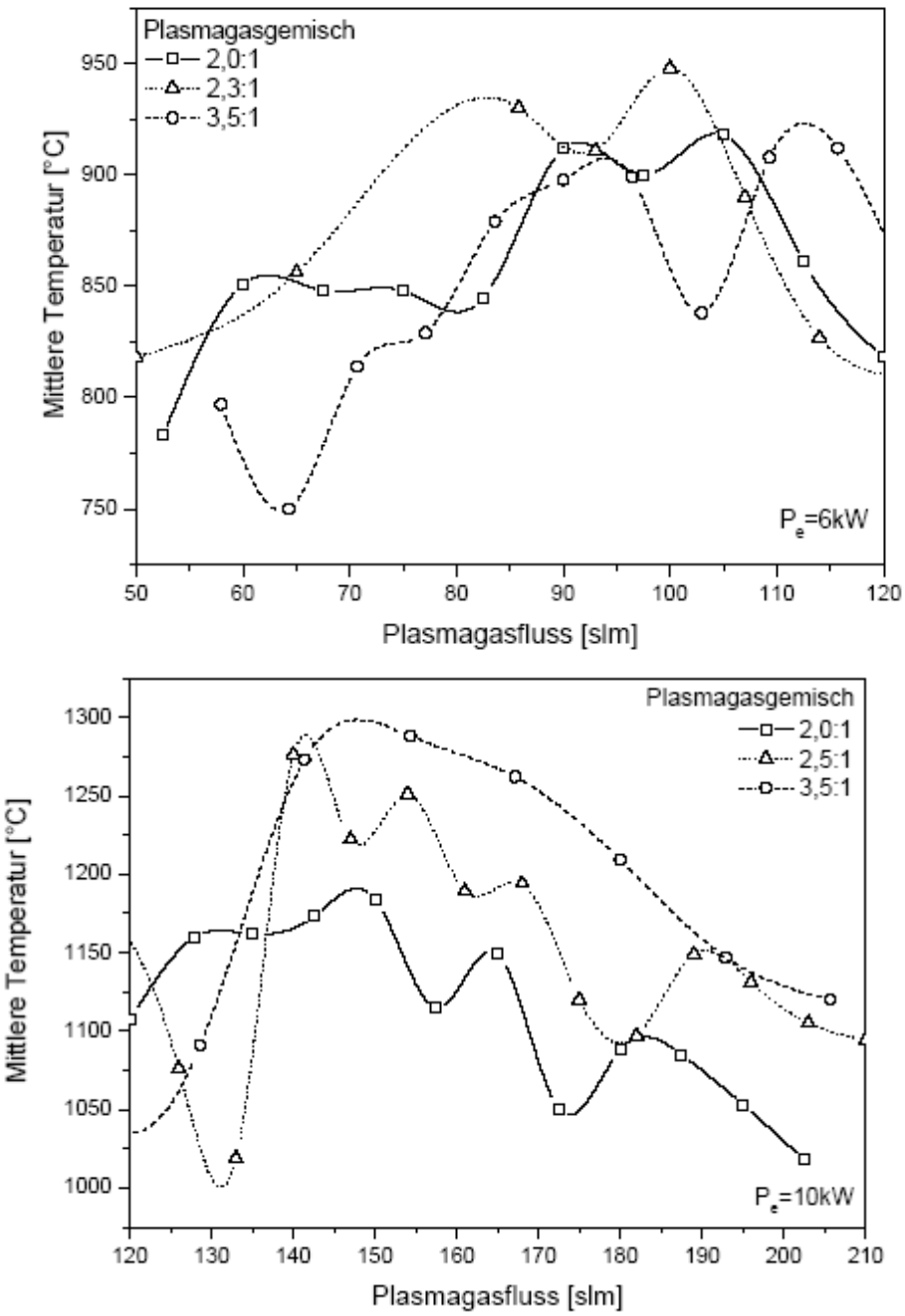

Abbildung 2: Gastemperatur des austretenden Plasmas in Abhängigkeit vom Gesamtgasfluss und von der N_2-Konzentration im Plasmagas (Ar/N_2-Verhältnis 2:1, 2.3:1 und 3.5:1). Oben: Mikrowellenleistung von 6 kW; Unten: Mikrowellenleistung von 10 kW.

Diese Ergebnisse lassen sich mit dem Anstieg der Wärmekapazität von Stickstoff bei ca. 5000 K erklären, was der typischen Gastemperatur eines Mikrowellen-Atmosphärendruckplasmas entspricht. Bei geringen Gasflüssen (< 90 slm) reicht die zur Verfügung stehende Mikrowellenenergie zur Anregung des Plasmagasgemisch aus. Die Dissoziation von Stickstoff übernimmt dabei eine dominantere Rolle, was zu einer höheren mittleren Temperatur führt als bei Plasmagasgemischen mit höherem Argonanteil.

Steigen die Gasflüsse an, wird zur Erwärmung von stickstoffreichen Plasmagasgemischen mehr Leistung benötigt als für argonreiche Plasmagasgemische. Eine höhere Energieeinkopplung führt demnach bei Argon zu einer stärkeren Erwärmung als bei Stickstoff.

Zusammenfassung

Eine 10,5"-Mikrowellen-Plasmaquelle der Firma iplas wurde als Grundlage von PECVD-Anlagen für die Photovoltaik bei Atmosphärendruck in Betrieb genommen und evaluiert.

Als optimale Form der Plasmagaseinspeisung wurde eine ringförmige Schlitzdüse am oberen Plasmaquellenabschluss ermittelt, mit der eine energiereiche, homogene Plasmaextraktion erreicht wurde.

Zur Evaluierung der Plasmahomogenität wurde die Gastemperatur des aus der Plasmaquelle austretenden Plasmas ermittelt. Ein hoher Argonanteil im Plasmagas bewirkt eine Homogenisierung der Plasmaextraktion. Stickstoff erhöht bei Gesamtgasflüssen bis 90 slm die Gastemperaturen.

Mit steigenden Gesamtgasflüssen nimmt die Gastemperatur des extrahierten Plasmas ab, da die eingekoppelte Mikrowellenenergie nicht mehr ausreicht.

Optimierung der Schichthomogenität

Neben den Schichteigenschaften ist auch die Homogenität der Siliziumnitrid-Schicht für Anwendungen als Antireflex- und Passivierungsschicht in der Photovoltaik von hoher Bedeutung.

In den Beschichtungsversuchen hat sich gezeigt, dass das Abströmen der Reaktionsgase aus der Beschichtungszone zu Störungen der Schichtausbildung führen kann. Meist resultiert dies in einer periodischen Abfolge von verschieden Schichtdicken, was wiederum als Streifen auf dem behandelten Wafer erkennbar ist (Abbildung 3 links).

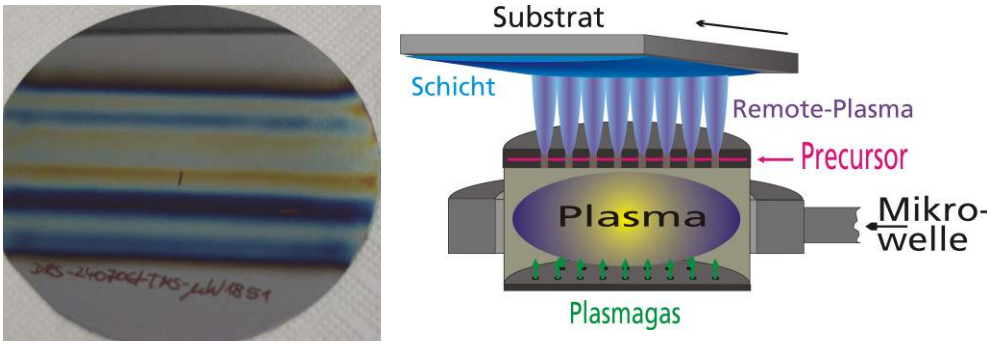

Abbildung 3: Links: Schichtinhomogenitäten einer Siliziumnitridschicht auf einem polierten Silizium-Wafer, hauptsächlich verursacht durch Abströmeffekte der Prozessgase: Rechts: Schematische Darstellung der verwendeten Mikrowellen-PECVD-Anlage

In Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern kann dieser Effekt mehr oder weniger deutlich ausgeprägt sein. Den größten Einfluss haben der Gesamtgasfluss des Plasmagases und der Gasfluss der Precursor-Verdünnung ((Abbildung 3 rechts). Diese beeinflussen am stärksten die Gasmenge, die durch die Reaktionszone strömt. Die Gase, welche von den inneren Lochdüsenreihen abströmen, stören dabei die Schichtbildung der äußeren Lochdüsen.

Vorherige Reaktoren am Fraunhofer IWS, basierend auf 6"-CYRANNUS-Plasmaquellen, besaßen eine 2-reihige Lochdüsenkonfiguration. Diese waren bezüglich der Homogenität unempfindlicher, wiesen aber prinzipbedingt eine deutlich geringere Schichtwachstumsrate auf.

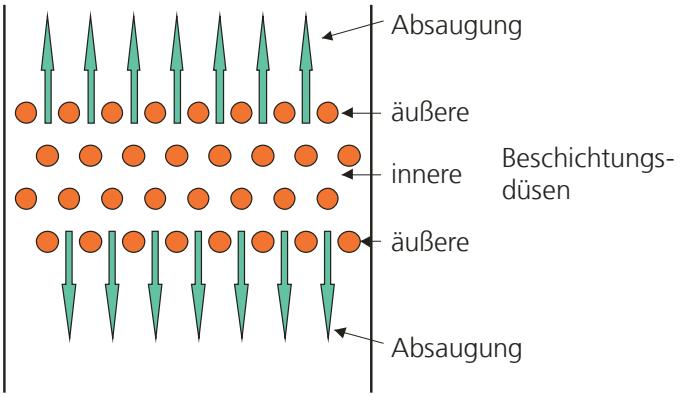

Abbildung 4: Schematische Darstellung der Strömung der Abgase in der Reaktionszone

Eine Optimierung hinsichtlich der Homogenität ist grundsätzlich möglich; Parameter für eine ausreichende Homogenität und gleichzeitig gute Schichteigenschaften konnten aber bisher nicht gefunden werden.

Es ist daher notwendig, die Homogenität von den Schichteigenschaften zu entkoppeln. Strömungstechnisch wurden dafür trotz umfangreicher Simulationen (FLUENT) keine Ansatzpunkte gefunden.

Am aussichtsreichsten erschien eine Überlagerung der linearen Substratbewegung mit einer orthogonalen Bewegung der Beschichtungsdüsen (Abbildung 5).

Die Bewegungsgeschwindigkeit der bewegten Lochreihe muss deutlich höher sein als die des Substratvorschubes. Auch sollte die Bewegung der Lochdüsenreihe einem gleichförmigen Rechtecksignal gleichen um Schichtüberhöhungen in den Umkehrpunkten zu vermeiden.

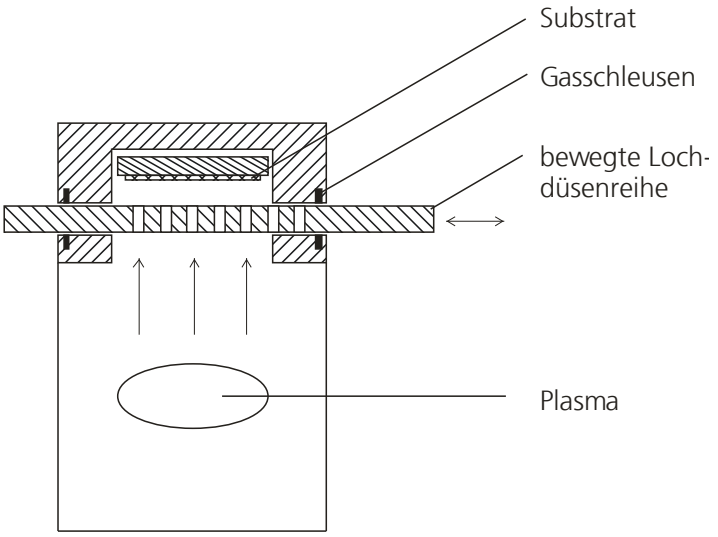

Abbildung 5: Schematische Darstellung eines bewegten Beschichtungskopfes

Die konstruktiven Schwierigkeiten dieser Variante bestehen vor allem in der Mikrowellendichtheit und der Aufrechterhaltung der Reinheit der Beschichtungszone.

Der Einsatz von λ/4-Kurzschlussstrecken zur Erzielung der Mikrowellendichtheit ist nicht möglich, da nach dem Zünden des Plasmas eine undefinierte elektrische Feldverteilung in der Plasmaquelle vorliegt. Demnach ist die Mikrowellenabschirmung nur mittels eines durchgehenden elektrischen Wandkontakts möglich.

Eine Marktrecherche zeigt, dass herkömmliche EMV-Dichtkomponenten selten für die Abdichtung ständig bewegter Teile geeignet sind; sie unterliegen oft dem Verschleiß.

Ein direkter Reibkontakt vom Beschichtungskopf zum Reaktor ist schwierig umzusetzen, da auf Schmierstoffe verzichtet werden sollte. Auch ist eine geeignete Materialpaarung aufgrund der benötigten Wärmeleitung von Aluminium nicht umsetzbar.

Konstruktiv wurde daher auf die Beschichtung beider Reibflächen mit Diamor® Schichten (leitfähiger, superharter, amorpher Kohlenstoff) gesetzt. Für diese Anwendung wurde ein sp2-Anteil von ca. 50% gewählt, um die Verschleiß mindernden Eigenschaften nicht zu verlieren und um den elektrischen Übergangswiderstand von beiden Teilen so gering wie möglich zu halten. Ein Widerstand von ca. 5 Ohm konnte erreicht werden. Praxistests haben gezeigt, dass dies ausreicht, um die Mikrowellenstrahlung abzuschirmen und gleichzeitig einen leicht bewegbaren und verschleißarmen Beschichtungskopf zu erhalten.

Bezüglich der Aufrechterhaltung der Reinheit der Beschichtungszone wurden die Lösungsvarianten eines Faltenbalges sowie weiterer Gasschleusen in Betracht gezogen.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Abdichtung des bewegten Beschichtungskopfes

	Faltenbalg	**Gasschleuse**
Vorteile	• Kein laufenden Kosten • Verschleißarm	• Verschleißfrei • Vernachlässigbare geringe seitliche Gasströmung
Nachteile	• Erzeugung unerwünschter seitlicher Gasströmungen (Luftpumpeneffekt)	• Ständiger Spülgasverbrauch

Die Erzeugung eines störenden zyklischen seitlichen Gasstromes wurde als kritisch bewertet, weswegen die Faltenbalgabdichtung verworfen wurde.

Der Aufbau der Gasschleusen für den Beschichtungskopf wurde von den Gasschleusen des Substratträgers übernommen.

Mit diesem Aufbau ist es möglich, die Homogenität der Schichtabscheidung deutlich zu verbessern (Abbildung 6).

Dabei wurden SiN Schichten mit einer Standardabweichung der Schichtdicke s_x = 1,66 nm (entspricht 2,1 % des Mittelwertes 78,95 nm) und einer Standardabweichung des Brechungsindex @550 nm s_x = 0,032 (entspricht 0,17 % des Mittelwertes 1,9054) über eine Breite von 100 mm erreicht.

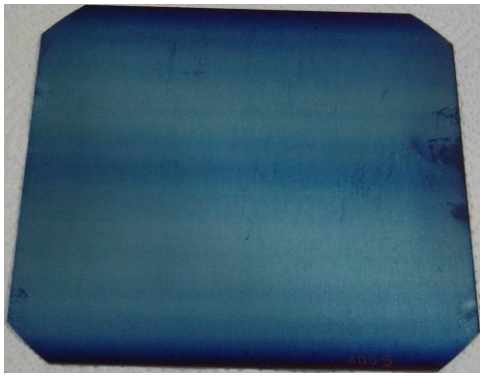

Abbildung 6: Verbesserte Homogenität der SiN-Schicht mit Hilfe des bewegten Beschichtungskopfes

Die in Abbildung 6 verbleibenden Inhomogenitäten der Schichtdicke sind auf die Plasmaquelle zurückzuführen. Vor allem die stark abfallende Schichtdicke in den Randbereichen sind ein deutliches Indiz für eine unzureichende Plasmaausdehnung bzw. unzureichende Mikrowellenleistung. Im Zentrum des Wafers ist ebenfalls eine geringere Schichtdicke zu verzeichnen. Es ist möglich, dass dies erste Anzeichen für die Selbstabschirmung des Plasmas sind. Dies äußert sich im Intensitätsverlust des N_2-Remote-Afterglows im Inneren der Plasmaquelle, was wiederum zu einer verringerten Abscheiderate im Zentrum der Beschichtungszone führt.

Abstimmung des Systems Mikrowellengenerator, Tuner, Plasmaquelle nach Aufrüstung des 2,45 GHz-Mikrowellengenerators auf 12 kW

Seit der Aufrüstung des Mikrowellengenerators auf 12 kW cw-Leistung im März 2009 war es nicht mehr möglich, die Kette Mikrowellengenerator, Tuner und Plasmaquelle aufeinander abzustimmen. Die reflektierte Mikrowellenleistung lag stets im kW-Bereich, was neben dem Leistungsverlust im Plasma zur erhöhten Ausbildung von Lichtbögen im Hohlleiter führte.

Vor der Leistungssteigerung war es möglich, das System bestehend aus 10 kW-Generator, Verjüngung R22 auf R26, kontaktloser wassergekühlter R26 E-H Tuner, Arc – Fenster, 11Zoll-Plasmaquelle bei Volllast auf wenige hundert Watt reflektierte Leistung abzustimmen.

Seit März gab es mehrere Treffen mit den Projektpartnern iplas und IBF, jedoch waren trotz intensiver Fehlersuche, sämtliche Versuche das Mikrowellensystem abzustimmen, ohne Erfolg.

Am Fraunhofer IWS wurden u. a. verschiedenartige Tuner (E-H-Tuner kontaktiert sowie berührungslos und 3-Stab-Tuner, luft- bzw. wassergekühlt, Abbildung 7) in verschiedenen Baugrößen (R26 und R22) mit Anpassung der Hohlleiterlänge zwischen Plasmaquelle und Tuner sowie mit und ohne Arc-Fenster getestet.

Einzig der R26 3-Stab-Tuner war unter großer Wärmentwicklung in der Lage das System abzustimmen. Allerdings ist diese Bauform lediglich bis 6 kW zugelassen und stellt somit keine langfristig einsetzbare Lösung dar.

Abbildung 7: Links: E-H-Tuner R26, rechts: 3-Stab-Tuner

Wegen der enormen Wärmeentwicklung wurde am Fraunhofer IWS ein spezieller R22 3-Stab-Tuner konstruiert, bei dem auch die Stifte von innen heraus gekühlt werden (Abbildung 8). Solche Tuner werden vom Handel nicht angeboten. Dennoch ist auch mit diesem Tuner bestenfalls eine Abstimmung auf 1,4 KW reflektierte Leistung bei 8,5 KW eingekoppelter Leistung möglich.

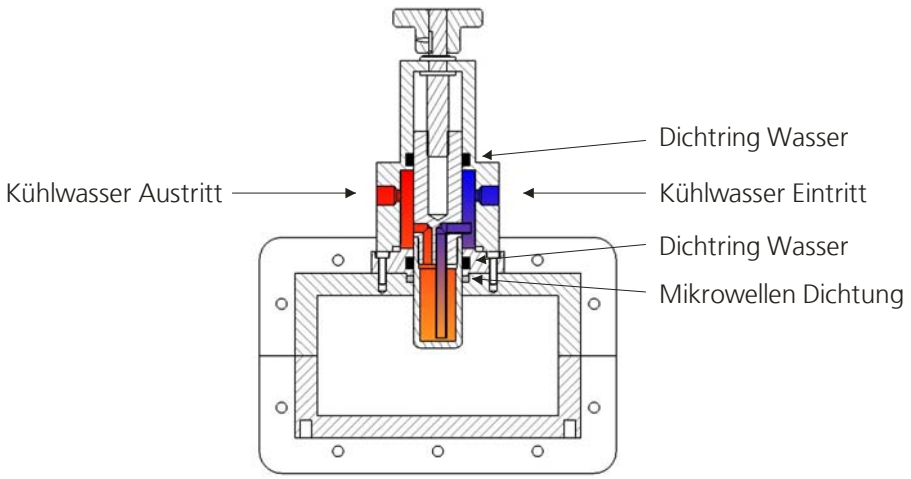

Abbildung 8: Querschnitt IWS konstruierter Wassergekühlter 3-Stab Tuner

Die Lösung des Abstimmproblems steht noch aus.
Alternativ wird deswegen die Verwendbarkeit eines Mikrowellensystems mit 915 MHz geprüft.

Strömungssimulation zur Verwendbarkeit der 16 Zoll 915 MHz Plasmaquelle

Aufgrund der zunehmenden Probleme der 11Zoll-2,45-GHz Plasmaquelle hinsichtlich der maximal verfügbaren Leistung und Homogenität des Plasmas wird über die Verwendbarkeit einer 16 Zoll-915 MHz-Plasmaquelle nachgedacht.

Abbildung 9: CYRANNUS® I - 16", 915 MHz [8]

Technisch bedingt ist hierbei die Kavität deutlich größer und die Plasmadichte geringer als bei 2,45 GHz. Dies kann sich sehr negativ auf die Funktion bei Atmosphärendruck für Beschichtungen im Remote-Verfahren auswirken. Es ist besonders wichtig die Verweilzeiten für das N_2-Afterglow so kurz wie möglich zu gestalten, um die Anregung so hoch wie möglich zu halten. Das N_2-Afterglow-Plasma ist maßgeblich an der Beschichtung beteiligt [9].

Durch die große Bauform werden allerdings die Entfernungen aus der Plasmagenerationszone bis hin zum Substrat größer. Auch ist unklar, wie groß die Plasmagenerationszone tatsächlich ist, da keinerlei Erfahrungswerte über die Plasmadichte bei Atmosphärendruck vorliegen. Aufgrund der tiefen Geometrie gestaltet sich auch eine sinnvolle Anströmung des Plasmas sehr schwierig, da es kaum möglich ist, einen gerichteten Gasstrom auf diese Entfernung zu realisieren.

In Abbildung 10 ist eine Strömungs- und Temperatursimulation einer 16 Zoll 915 MHz-Plasmaquelle zu sehen, welche auf angenommenen Werten bezüglich der Leistungsdichte beruht. Hier ist schon gut zu erkennen, dass das untere Drittel der Plasmaquelle (rechts im Bild, Blau) effektiv nicht durchströmt wird. Das Plasmagas, von oben ringförmig eingespeist (beide Ränder linke Seite), ist nicht in der Lage bis auf den Boden zu strömen, um dann gleichmäßig das Plasma zu durchdringen. Durch den thermischen Auftrieb kehrt es bereits in der Mitte der Plasmaquelle um und strömt konzentriert im Zentrum der Quelle heraus. Allerdings könnte die Homogenität und die Intensität des austretenden Plasmas ausreichen, um Wafer prozessieren zu können.

Aufgrund mangelnder Erfahrungen über das Verhalten der Quelle bei Atmosphärendruck ist eine Vermessung der Gastemperaturen in der realen Quelle unabdingbar, um Aussagen auf die Verwendbarkeit treffen zu können.

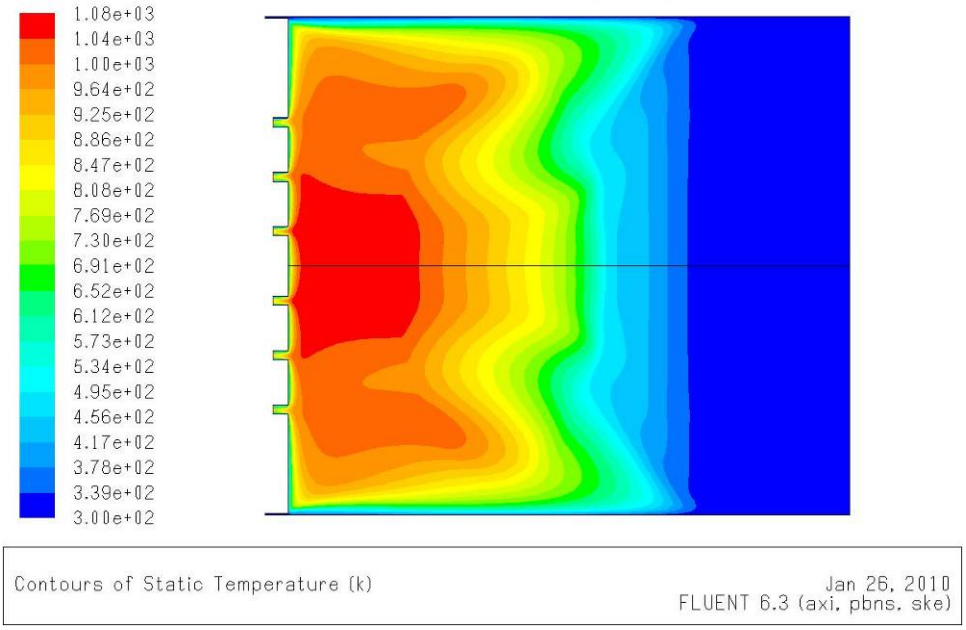

Abbildung 10: Strömungs- und Temperatursimulation einer 16 Zoll 915 MHz Plasmaquelle

Zusammenfassung

Es wurde eine Technologie entwickelt, die Homogenität von mittels Atmosphärendruck-PECVD auf Solarwafern abgeschiedenen Antireflex- und Passivierungsschichten aus Siliziumnitrid deutlich zu verbessern. Die Prozessparameter zur Abscheidung von qualitativ hochwertigen Siliziumnitridschichten können jetzt unabhängig von der Schichthomogenität gewählt werden. Die Methode der Vergleichmäßigung der Schichtausbildung über einen bewegten Beschichtungskopfes wurde zum Patent angemeldet.

Eine Leistungssteigerung des Generators wurde durch die Projektpartner iplas und IBF vorgenommen. Allerdings wurde dabei das System, bestehend aus Generator, Tuner und Plasmaquelle, in ungeklärter Weise verstimmt, wodurch kein zweckmäßiger Betrieb der Anlage möglich ist. Leider konnte bis jetzt das Phänomen weder erklärt noch gelöst werden.

Daher wird parallel zu weiteren Abstimmungsversuchen die Verwendbarkeit einer 16 Zoll-915 MHz-Plasmaquelle geprüft. Aussagekräftige Simulationen können aufgrund fehlender Daten und Erfahrungswerte nicht erstellt werden. Bisherige empirisch basierte Strömungs-Simulationen haben aber gezeigt, dass die Plasmaquelle zwar nicht optimal geeignet ist, aber dennoch genutzt werden könnte. Ein Versuchsaufbau und die Vermessung der Quelle bei Atmosphärendruck würden ausreichend Informationen liefern und sind geplant.

2.1.1.2 Grundlagenuntersuchungen zum Pulsbetrieb, Einfluss auf den Beschichtungs-/Ätzprozess (IWS)

Zu diesem Punkt wurden keine Arbeiten durchgeführt, da der instabile Betrieb der Plasmaquelle seit März 2009 keine reproduzierbaren Untersuchungen zuließ.

2.1.1.3 Grundlagenuntersuchungen zum Atmosphärendruck-PECVD von Solarwafern (IWS, CT)

PECVD von Siliziumnitrid SiN_x:H

Im Berichtszeitraum wurden erste Parameterstudien zur Abscheidung von SiN_x:H mit einer 11"-Mikrowellen-PECVD-Anlage durchgeführt.

Zunächst wurde als Siliziumprecursor Tetramethylsilan (TMS, $Si(CH_3)_4$) eingesetzt. Als Substrate wurden 4"-Wafer verwendet.

Si-Precursor: TMS

Die ersten Experimente wurden mit einem Ar/N_2-Plasma und remote (außerhalb der Plasmaquelle) eingespeistem Ammoniak und TMS durchgeführt. Die FTIR-spektroskopische Analyse der Schichten ergab, dass es sich um stickstoffreiches Siliziumnitrid handelte (Si-N-Bande bei ca. 900 cm^{1}). Brechungsindizes um 1.80 bestätigen dieses Ergebnis.

Durch eine zusätzliche Einspeisung von NH_3 direkt ins Plasma kam es zu einer Senkung der Abscheiderate, da die Dissoziation des Ammoniaks dem Plasma Energie entzieht. Gleichzeitig stieg der Brechungsindex der Schichten leicht an. In den IR-Spektren wurde eine Verschiebung der Si-N-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen sowie eine Verringerung der N-H-Bindungen im Verhältnis zu Si-N-Bindungen festgestellt, was darauf hindeutet, dass der N-Gehalt der Schichten gesunken ist.

Der Versuch, Ammoniak ausschließlich direkt ins Plasma einzuspeisen, ergab hingegen eine SiC_x-Schicht, woraus geschlussfolgert wurde, dass Stickstoff nur aus remote eingespeistem Ammoniak in die Schichten eingebaut wird.

Auch Wasserstoff wurde als zusätzliches Plasmagas in Kombination mit Argon und Stickstoff bzw. Ar + N_2 + NH_3 getestet. Es zeigte sich, dass Wasserstoff dem Plasma in noch viel stärkerem Maße Energie entzieht wie NH_3, was dazu führt, dass sich schon bei Zugabe von nur 0,5 slm H_2 das Plasma deutlich zusammenzieht. Eine Beschichtungsbreite von 156 mm kann dadurch nicht mehr gewährleistet werden, so dass eine weitere Verwendung von H_2 im Plasma nicht sinnvoll erscheint, auch wenn die Ergebnisse der Experimente mit Wasserstoff eine leichte Verbesserung der optischen Konstanten ergab.

Wie aus der Literatur hinreichend bekannt ist [10, 11, 12], hat das Verhältnis Si-Precursor : N-Precursor den größten Einfluss auf die Schichtzusammensetzung. In weiteren Versuchen wurde deshalb die Menge des außerhalb der Plasmaquelle eingespeisten NH_3 bis auf 0,1 slm reduziert,

was bei dem verwendeten MFC dem kleinstmöglichen Wert entsprach. Der TMS-Fluss wurde schrittweise bis auf 30 g/h erhöht. Dadurch konnte der Brechungsindex von 1.74 auf max. 2.19 (@ 550 nm) erhöht werden, wobei hier allerdings Pulverbildung die Schichtqualität bereits deutlich verschlechterte. Für die Herstellung pulverfreier Schichten ist wahrscheinlich der Einbau eines kleineren NH_3-MFC unumgänglich.

Si-Precursor SiH_4

In Anlehnung an die Versuche mit TMS wurden auch Experimente mit Silan als Si-Precursor durchgeführt. Zunächst wurde Ammoniak wieder ausschließlich außerhalb der Plasmaquelle zugegeben. Obwohl im IR-Spektrum (Abbildung 11) die Si-H-Bande deutlich größer war als bei TMS-basierten Schichten und auch die Wellenzahl der Si-N-Bande nur noch bei ca. 850 cm^{-1} lag, war der ellipsometrisch bestimmte Brechungsindex mit 1.76 (@ 550 nm) sehr niedrig. Erklärbar wäre dies nur durch eine sehr schlechte Schichtqualität. Weniger dichte Schichten führen zur Bestimmung eines scheinbar niedrigeren Brechungsindex'.

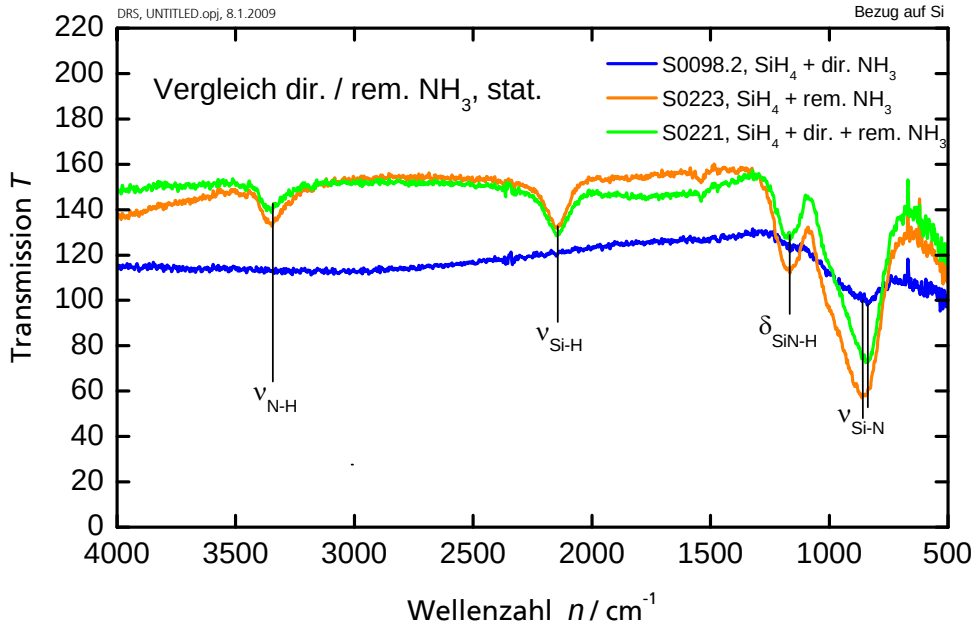

Abbildung 11: Einfluss der Einspeisungsart des Ammoniaks auf FTIR-Spektren von Siliziumnitrid-Schichten

Wurde zusätzlich Ammoniak direkt ins Plasma eingespeist, war deutlich Pulverbildung zu erkennen. Im IR-Spektrum (Abbildung 11) zeigte sich, dass anteilmäßig die Si-H-Bindungen zunehmen, während die SiN-H-Bindungen abnehmen. Die Si-N-Bande ist wieder zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Das deutet darauf hin, dass der Stickstoffgehalt der Schicht gesunken ist. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis war der Brechungsindex dieser Schicht mit 1.83 höher als der der Schicht, die nur mit remote-NH_3 hergestellt wurde.

Im Gegensatz zum TMS wurde mit Silan und ausschließlich direkt ins Plasma eingespeistem Ammoniak kein Siliziumkarbid, sondern ebenfalls Siliziumnitrid abgeschieden, wobei hier keine Si-H- und N-H-Bindungen detektiert wurden (vgl. Abbildung 11).

Um den Brechungsindex der Schichten weiter zu erhöhen, wurde das Verhältnis SiH_4/rem. NH_3 vergrößert. Dadurch erhöhte sich die Abscheiderate, aber auch die Pulverbildung nahm zu. Der bisher beste erreichte Brechungsindex beträgt 1.97. Für die Abscheidung siliziumreicher Siliziumnitrid-Schichten in ausreichend guter Qualität (Pulverfreiheit!) ist auch bei Verwendung von Silan als Si-Precursor die Verwendung eines kleineren Ammoniak-MFCs erforderlich.

Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum wurden an der 11"-Mikrowellenbeschichtungsanlage mehrere Parameterstudien zur Abscheidung von SiN_x:H und SiC_x:H durchgeführt.

Sowohl aus Tetramethylsilan als auch aus Silan wurden mit außerhalb der Plasmaquelle zugeführtem Ammoniak SiN_x:H-Schichten erzeugt. Es zeigte sich, dass eine zusätzliche Einspeisung von NH_3 direkt ins Plasma die Qualität der Schichten durch Absenkung der Abscheiderate verbesserte. Gleichzeitig wurde weniger Stickstoff eingebaut. Der höchste bisher erzielte Brechungsindex liegt bei Verwendung von Silan bei 1.97 (@550 nm), bei Verwendung von TMS bei 2.19 (@550 nm). Für die weitere Erhöhung des Brechungsindex ist der Einbau eines kleineren NH_3-MFCs erforderlich.

Der Einsatz von Wasserstoff im Plasma erwies sich als weniger günstig, da er dem Plasma durch Dissoziation soviel Energie entzieht, dass sich der Durchmesser des Plasmas und damit auch die Beschichtungsbreite verringern.

Für die Abscheidung von SiC_x:H-Schichten muss TMS unter Zugabe eines Kohlenstoffprecursors verwendet werden. Aus einem TMS-H_2-Gemisch wird Siliziumnitrid abgeschieden. Offensichtlich wird Stickstoff aus dem Plasmagas in die Schicht eingebaut. Durch Zugabe von Wasserstoff zum Ar-N_2-Plasma konnte der Anteil der Stickstoff- und Sauerstoff-Bindungen im FTIR-Spektrum reduziert werden. Der Kohlenstoffgehalt der Schichten wird auf ca. 70 % geschätzt. Um den Silizium-Anteil der Schichten weiter zu erhöhen, sollen künftig Versuche mit Methan als C-Precursor durchgeführt werden.

Abscheidung von Passivierungsschichten für Solarzellen unter Verwendung einer 6"-Mikrowellen-PECVD-Analge - Siliziumkarbid

Voruntersuchungen

Die Möglichkeit, mittels mikrowellenangeregter Atmosphärendruck-PECVD SiC_x:H-Schichten abzuscheiden, wurde in einer ersten Parameterstudie untersucht. Zunächst wurde TMS als Silizium- und gleichzeitig Kohlenstoff-Precursor in Kombination mit außerhalb der Plasmaquelle eingespeistem Wasserstoff eingesetzt. Die Abscheiderate war relativ gering. Die Auswertung des IR-Spektrums ergab, dass nicht Siliziumkarbid, sondern -nitrid abgeschieden wurde. Zudem wurden Si-O-Bindungen detektiert. Offensichtlich wurde Stickstoff aus dem Plasma-/ Verdünnungsgas in die Schicht eingebaut. Si-C- und Si-H-Bindungen wurden nicht nachgewiesen. Deshalb wurde im Weiteren Ethylen als Kohlenstoffprecursor außerhalb der Plasmaquelle eingesetzt. Dadurch konnten in den Schichten erstmals sicher Si-

C-Bindungen mit FTIR nachgewiesen werden. Jedoch waren weiterhin auch Stickstoff- und Sauerstoffbindungen zu sehen, so dass noch keine reine SiC_x:H-Schicht vorlag.

Da die verwendete Anlage nicht mit reinem Argonplasma betrieben werden kann, wurde getestet, ob sich eine Zugabe von Wasserstoff direkt ins Argon-Stickstoffplasma auf die Schichtzusammensetzung auswirkt. Wie in Abbildung 12 zu sehen ist, verschwinden im IR-Spektrum alle N- und O-Banden (N-H, Si-N u. Si-O). Die Si-H-Bande ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was ebenfalls als Zeichen für die Verringerung des Stickstoffs und des Sauerstoffs zu werten ist.

Das Spektrum ist einem von Cheng et. al. 2008 [13] veröffentlichten Spektrum sehr ähnlich, bei dem der Kohlenstoffgehalt mit 71 % angegeben wird.

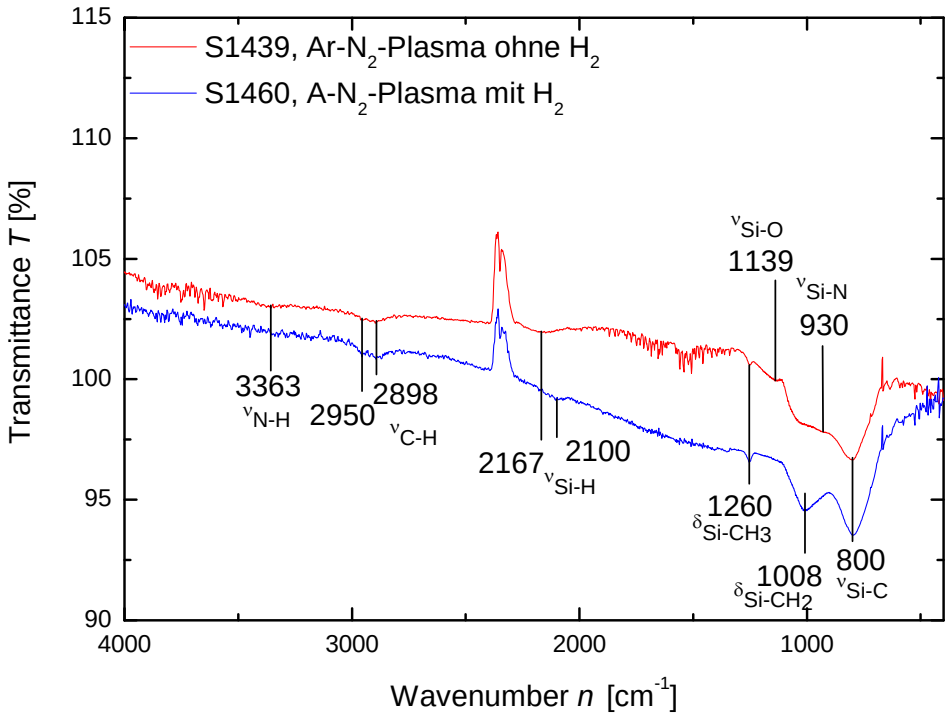

Abbildung 12: Einfluss der Plasmagaszusammensetzung auf FTIR-Spektren von Siliziumkarbid-Schichten aus TMS und Ethylen

Aufgrund eines Defektes am Mikrowellengenerator (10/2009-03/2009) konnten die Versuche an der 11"-Mikrowellen-PECVD-Anlage nicht weitergeführt werden. Deshalb wurden die folgenden Experimente an einer 6"-Mikrowellen-PECVD-Laboranlage (Abbildung 3, Verwendung einer CYRANNUS® I - 6"-Plasmaquelle) durchgeführt. Die Homogenität der Beschichtung spielte bei diesen Versuchen keine Rolle, es wurde lediglich die Schichteigenschaften untersucht.

Die Abscheidung von Siliziumkarbidschichten bei einer Substrattemperatur von ca. 350 °C mit SiH_4 als Si-Precursor (Tabelle 3) wurde untersucht. Als Kohlenstoff-Precursor wurde mit Methan verwendet.

Tabelle 3: Parameterübersicht zur Abscheidung amorpher Siliziumkarbidschichten auf Si-Wafern (6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage)

	Plasmagase			Remotegase		
Probe	Ar / slm	N_2 / slm	H_2 / slm	Si-Precursor / slm	C-Precursor / slm	Verdünnung / slm
MW2888	50	20	-	0,003 SiH_4	1 CH_4	1 Ar
MW2905.2901	60	-	1,5	0,003 SiH_4	1 CH_4	14 Ar
MW2910.2909	50	20	1,5	0,003 SiH_4	1 CH_4	14 Ar
MW2917.2915	60	-	1,5	0,003 SiH_4	0,15 CH_4	14 Ar

Für Voruntersuchungen wurden aus Kostengründen polierte Edelstahlbleche als Substrate verwendet. Bereits die ersten Experimente unter Nutzung eines Ar/N_2-Plasmas lieferten pulverfreie Schichten bei zufriedenstellenden Beschichtungsraten (s. Abbildung 13).

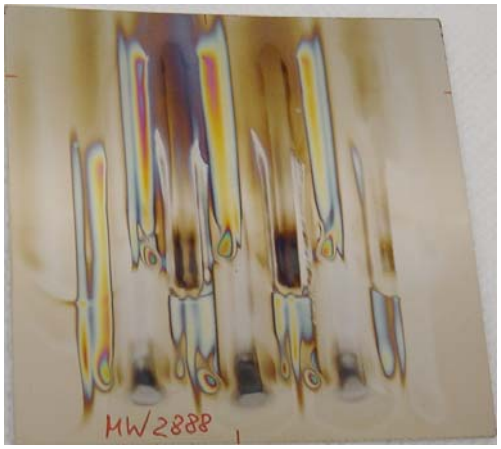

Abbildung 13: a-SiC:H-Schicht, abgeschieden auf poliertem Edelstahl aus Methan u. Silan im Ar/N_2-Plasma mit der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

Die FTIR-spektroskopische Analyse ergab, dass in den Schichten neben Si-C-, C-H- und Si-H- auch Si-N- und N-H-Bindungen vorliegen, wobei die Interpretation von Reflexionsspektren deutlich schwieriger als die von Transmissionsspektren ist (Abbildung 14).

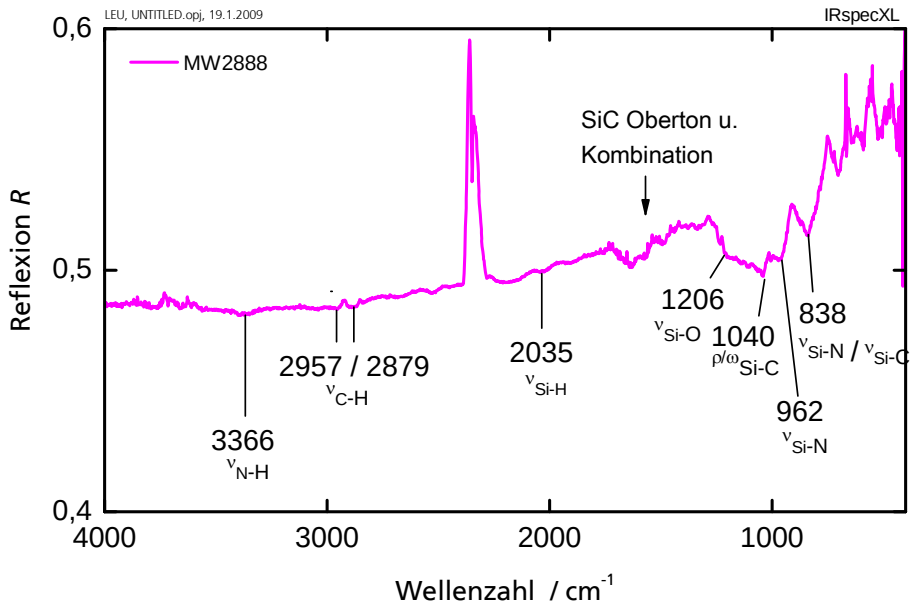

Abbildung 14: Reflexionsspektrum einer Schicht, abgeschieden aus Silan und Methan im Ar/N2-Plasma an der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

Um mehr Klarheit bei der Zuordnung der Banden zu erhalten, wurde mit den gleichen Parametern eine Schicht auf einem polierten Si-Wafer abgeschieden (Abbildung 15). Im IR-Spektrum (Abbildung 16) ist neben Si-C-, C-H- und Si-H-Banden wieder deutlich die N-H-Bande zu sehen. Die kleine schmale Bande bei 1248 cm^{-1} wird der Si-CH_3-Schwingung zugeordnet. Die Schulter um 880 cm^{-1} wird als Deformationsschwingung des Si-H_2 interpretiert, jedoch kann in diesem Bereich auch die Valenzschwingung der Si-N-Bindung liegen. Das belegt, dass unter diesen Bedingungen der Stickstoff aus dem Plasmagas in die Schicht eingebaut wird.

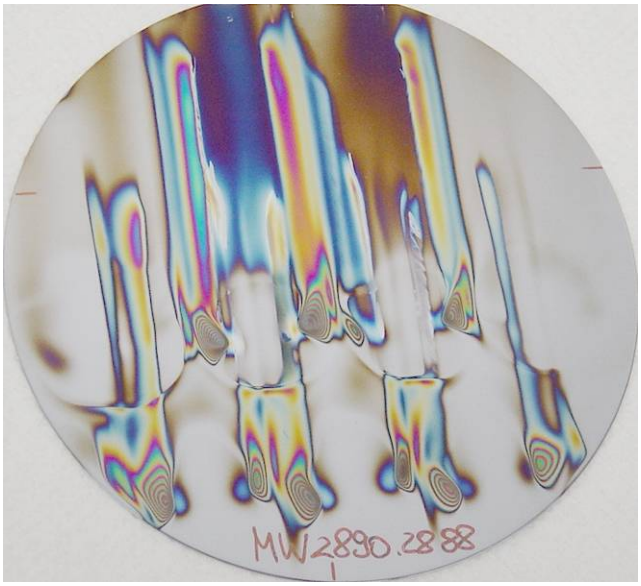

Abbildung 15: a-SiC:H-Schicht, abgeschieden auf Si aus Methan u. Silan im Ar/N_2-Plasma mit der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

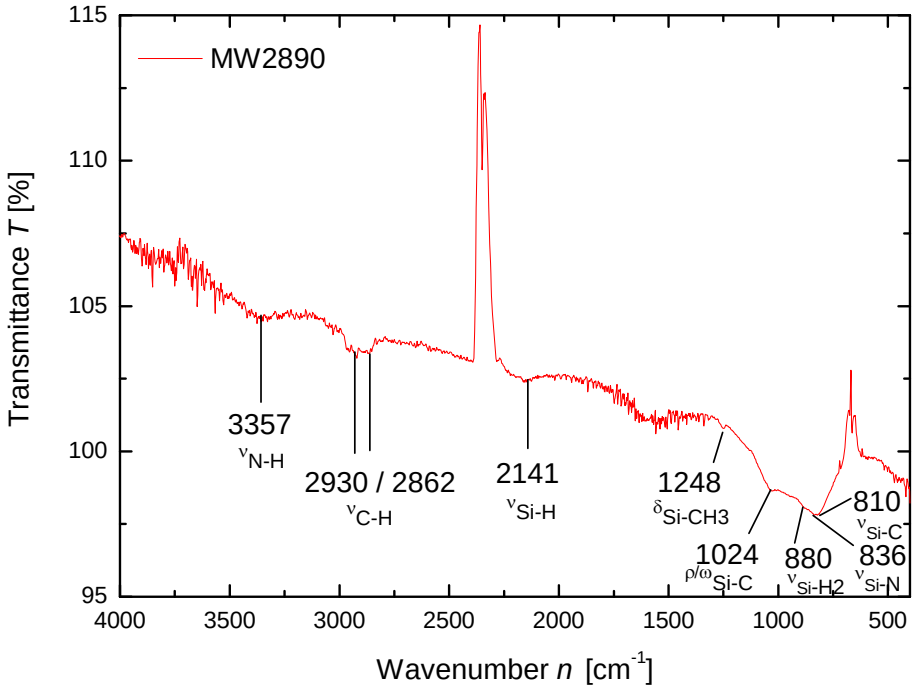

Abbildung 16: Transmissionsspektrum einer Schicht, abgeschieden aus Silan und Methan im Ar/N_2-Plasma an der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

Substitution von Stickstoff durch Wasserstoff im Plasmagas

Um den Einbau von Stickstoff zu verhindern, wurde bei den nächsten Experimenten Stickstoff durch Wasserstoff (mit Argon) im Plasmagas ersetzt (Abbildung 17).

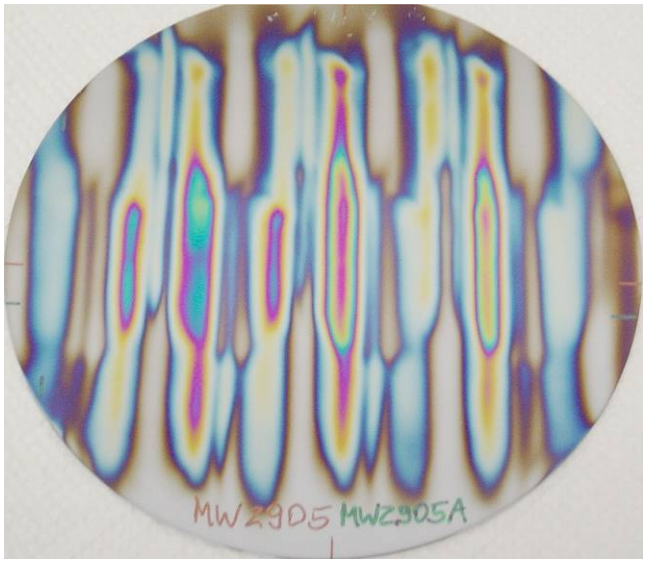

Abbildung 17: a-SiC:H-Schicht, abgeschieden auf Si aus Methan u. Silan im Ar/H_2-Plasma mit der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

Wie im IR-Spektrum (Abbildung 18) sofort zu sehen ist, sind in der Schicht keine N-Bindungen mehr nachweisbar. Es wurden neben Si-C-Bindungen Si-CH_2- und C-H-Bindungen sowie Si-CH_3- und Si-H-Bindungen gefunden.

Die Auswertung der ellipsometrischen Messung ergab, dass die Schicht pulverfrei ist; der Brechungsindex liegt bei 1.71. Aus dem Vergleich mit Spektren und Angaben aus der Literatur wurde gefolgert, dass es sich bei dieser Schicht um eine kohlenstoffreiche SiC_x-Schicht handelt. Die ERD-Analyse (s. Tabelle 4) ergab einen Kohlenstoffgehalt von 39,6 %. Der Si-Gehalt liegt bei 14 %, der Wasserstoffgehalt bei 41,4 %. Sauerstoff und Stickstoff wurden nur in sehr geringer Menge gefunden.

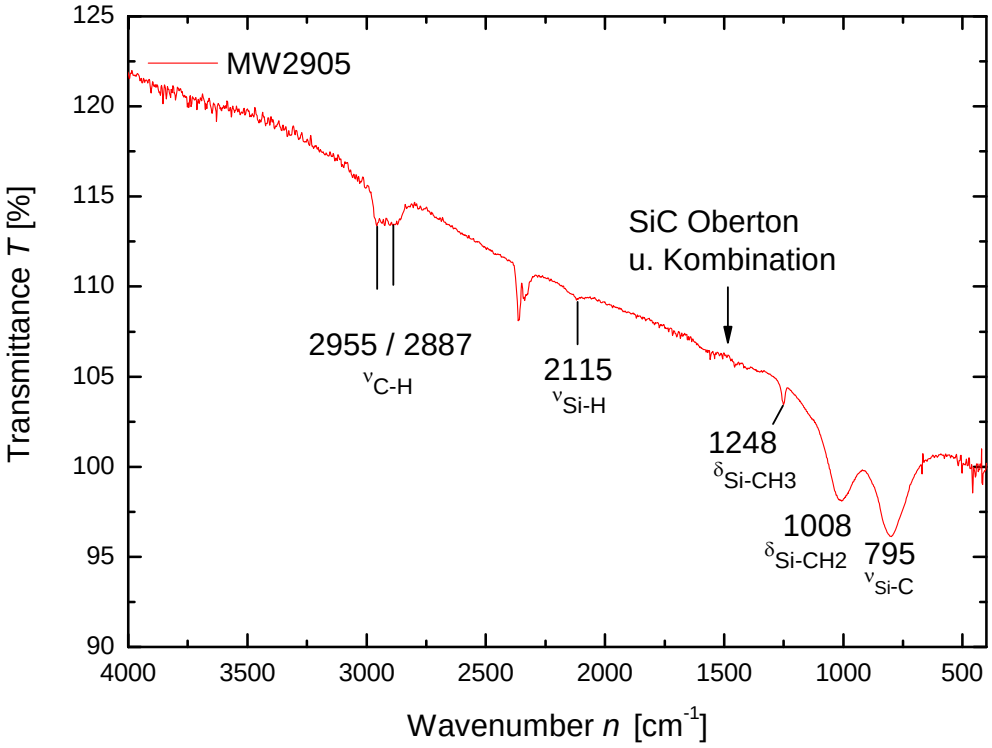

Abbildung 18: Transmissionsspektrum einer Schicht, abgeschieden aus Silan und Methan im Ar/H2-Plasma an der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

Ergänzend zu diesem Versuch wurde ein weiteres Experiment (vgl. Abbildung 19) durchgeführt, bei dem im Plasma neben Argon sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff eingesetzt wurde. Die Abscheiderate war bei diesem Versuch mehr als doppelt so hoch wie bei Verwendung eines reinen Ar-H_2-Plasmas, da die langlebigen angeregten Stickstoffspezies deutlich mehr Energie auf die Precursormoleküle übertragen und diese dadurch besser dissoziiert werden.

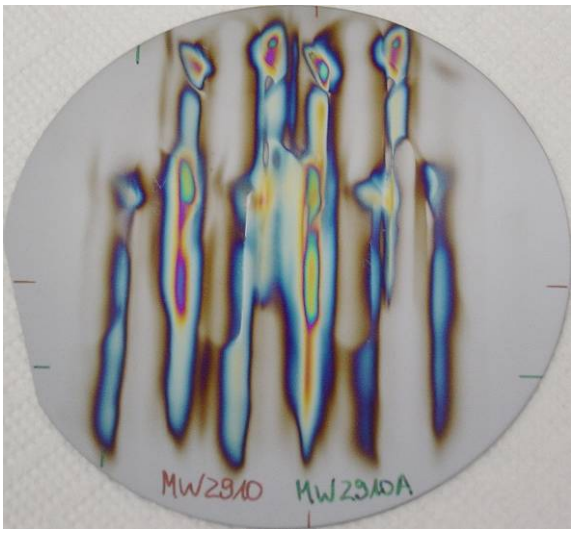

Abbildung 19: a-SiC:H-Schicht, abgeschieden auf Si aus Methan u. Silan im $Ar/N_2/H_2$-Plasma mit der 6"-Mikrowellen-PECVD-Anlage

Im auf die Si-C-Bande normierten IR-Spektrum (Abbildung 20) fallen vor allem die deutlich kleineren $Si\text{-}CH_3$- und $Si\text{-}CH_2$-Banden auf. Außerdem ist die Si-C-Bande zu etwas höheren Wellenzahlen verschoben. Die erhöhte Plasmaenergie hat offenbar zu einer verstärkten Aufspaltung des Methans und zu einem erhöhten Einbau von Kohlenstoff in die Schicht geführt. Die ERDA-Ergebnisse bestätigen diese Vermutung (vgl. Tabelle 4). Der Kohlenstoffgehalt der Schicht hat stark zugenommen. Auch wurde mehr Wasserstoff eingebaut. Dafür ist der Si-Gehalt sehr klein, so dass man hier schon von einer a-C:H:Si-Schicht sprechen kann. Der Gehalt an Sauerstoff und Stickstoff hat abgenommen. Das wird mit einer verbesserten Schichtqualität erklärt. Gleichzeitig kann festgestellt werden, dass bei Einsatz von Wasserstoff im Plasma der Einbau von Stickstoff aus dem Plasmagas in die Schicht nahezu unterbunden wird.

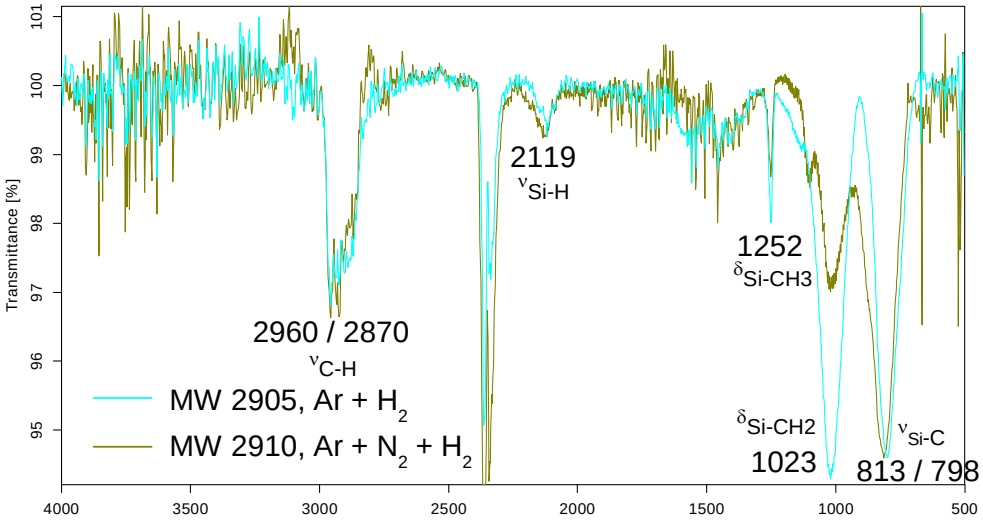

Abbildung 20: Transmissionsspektren von SiC_x-Schichten, abgeschieden mit einem $Ar\text{-}H_2$-Plasma (blau) bzw. einem $Ar\text{-}H_2\text{-}N_2$-Plasma (grün)

Tabelle 4: ERDA-Ergebnisse von Schichten, die mit unterschiedlichen Plasmagasen bzw. unterschiedlichen Methan-Mengen hergestellt wurden

Probe	Plasmagase	CH_4-Fluss / slm	Si / at.%	C / at.%	H_2 / at.%	O / at.%	N / at.%
MW2905	Ar + H_2	1	14,0	39,6	41,4	4,8	0,25
MW2910	Ar + H_2 + N_2	1	4,1	49,4	44,8	1,5	0,22
MW2917	Ar + H_2	0,15	21,0	35,0	38,8	4,6	0,57

Variation des Methanflusses

Um den Kohlenstoffgehalt der Schichten zu reduzieren, wurde der Methanfluss verringert. Vergleichende Versuche wurden mit 1 slm bzw. 0,15 slm CH_4 durchgeführt (Abbildung 21).

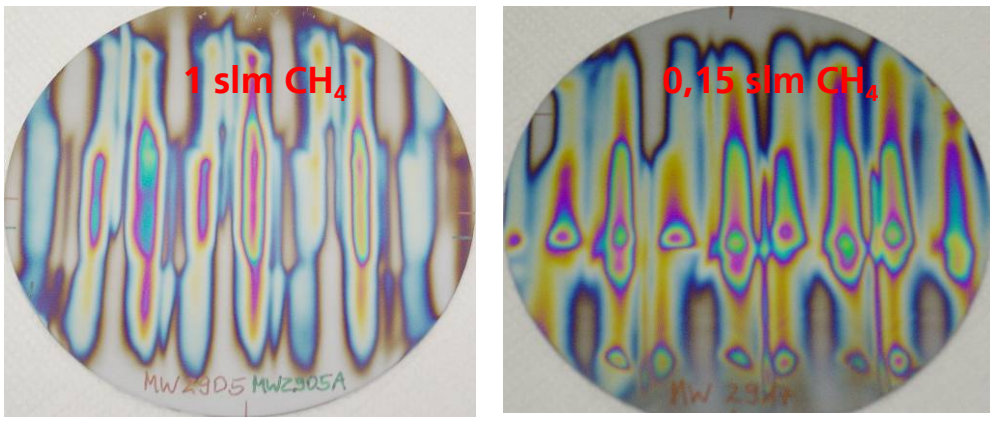

Abbildung 21: Einfluss des Methanflusses auf a-SiC:H-Schichten

Anhand der Bilder ist zu erkennen, dass durch die Reduktion des Methanflusses die Abscheiderate deutlich absinkt. Der Brechungsindex steigt an (von 1.71 auf 1.94).

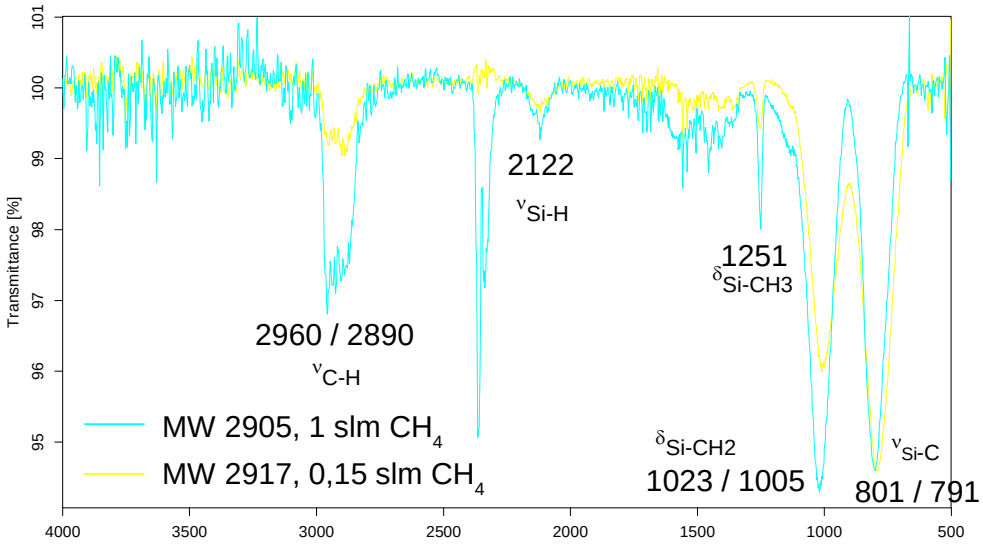

Abbildung 22: Einfluss des Methanflusses auf Transmissionsspektren von a-SiC:H-Schichten

Beim Vergleich der auf die Si-C-Bande normierten IR-Spektren (Abbildung 22) ist aufgrund verringerter Bandenintensität von C-H, Si-CH_3- und Si-CH_2-Bande sowie Verschiebung der Si-C-Bande zu kleineren Wellenzahlen festzustellen, dass der Kohlenstoffanteil der Schichten reduziert wurde.

Wie die ERD-Analyse (Tabelle 4) zeigte, konnte durch die Verringerung des Methan-Flusses der Si-Gehalt von 14 auf 21 % erhöht werden. Der Kohlenstoffgehalt sank von 39,6 auf 35 %, der Wasserstoffgehalt sank von 41,4 auf 38,8 %. Versuche mit noch geringerem Methan-Fluss können mit dem an der Anlage vorhandenen Massenflussregler (MFC) für Methan nicht realisiert werden.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Abscheidung von a-SiC_x:H mittels Mikrowellenplasma bei Atmosphärendruck möglich ist. Stickstoff und Sauerstoff sind nur in sehr kleiner Menge in den Schichten enthalten und dürften für die Anwendung in der Photovoltaik nicht problematisch sein. Mit der Verwendung eines Methan-MFCs mit kleinerem Durchfluss sollte auch die Herstellung stöchiometrischer und siliziumreicher a-SiC_x:H-Schichten möglich sein.

2.1.1.4 Grundlagenuntersuchungen zum plasmachemischen Ätzen von Solarwafern

Beim Projekttreffen Ende 2008 in Troisdorf wurde mit allen Partnern eine industrielle Testreihe zur Kantenisolation abgestimmt. Ziel der Testreihe war es, erstmalig den zur Kantenisolation im IWS entwickelten Atmosphärendruck-Plasmaprozess (AP-Plasma) mit dem nasschemischen Standard-Ätzprozess der Firma Q-Cells zu vergleichen. Bei bisherigen industriellen Testserien wurden als Referenzprozesse die mechanische Kantentrennung, Niederdruck-Plasma- Ätzen oder ein Laserprozess eingesetzt. Die in vorhergehenden Projekten erzielten Ergebnisse haben gezeigt, dass die Effizienz der mittels AP-Plasma geätzten Zellen 0,2% (absolut) höher als die verwendeten Referenzzellen war. Die genauen Gründe dafür sind nicht klar; Es wird vermutet, dass die Flächenverluste durch Laserkantentrennung hergestellten Referenzsolarzellen zu geringeren Effizienzwerten führen.

Für die Durchführung der neuen industriellen Testserie wurde von der Firma Q-Cells folgender Versuchsplan erstellt (Abbildung 23).

Batch-nummer	Wafer-zahl	Rezept	Beschreibung des Rezepts
1	50	Q Referenzbatch	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation)
2	50	Rezept 1	Plasma-Kantenisolation am IWS, alle anderen Prozessschritte werden bei Q-Cells durchgeführt
3	50	Rezept 2	Plasma-Kantenisolation am IWS, alle anderen Prozessschritte werden bei Q-Cells durchgeführt
4	50	Transportbatch 1	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation) + Versand ans IWS + Handling
5	50	Transportbatch 2	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation) + Versand ans IWS + Handling
6	50	Q Referenzbatch	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation)
6	300		

Abbildung 23: Geplante Experimente im Rahmen der industriellen Testreihen zum plasmachemischen Ätzen in Zusammenarbeit mit dem Partner Q-Cells (im Dezember 2008 vereinbarte Testserie)

Die Experimente wurden mit NF_3 als Ätzgas durchgeführt. Es wurden 2 unterschiedliche Ätztiefen untersucht: 0,9 µm (Batch 2: Rezept 1) und 1,4 µm (Batch 4: Rezept 2). Die beim Partner Q-Cells ermittelten elektrischen Parameter der gefertigten Solarzellen sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der wichtigsten elektrischen Parameter der im IWS plasma-chemisch kantenisolierten Solarzellen und der nasschemisch kantenisolierten Solarzellen (Referenz)

Batch	Bezeichnung	Ätztiefe [µm]	Waferzahl	η_{cell} [%]	I_{sc} [%]	U_{oc} [%]	FF [%]
B1	Referenz		44				
B2	Rezept I	0.9	27	-0.47	-0.08	-0.78	+0.39
B3	Transport I		32	+0.30	+0.36	-0.03	+0.13
B4	Rezept II	1.4	29	-0.06	+0.08	-0.46	+0.39
B5	Transport II		36	+0.47	+0.33	-0.10	+0.26
B6	Referenz		42	+0.77	+0.33	+0.05	+0.39

Aus den in der Tabelle 5 präsentierten Ergebnisse kann man zusammenfassen, dass beim Ätzabtrag von 0,9 µm die Effizienz der Solarzelle deutlich geringer ist als beim Referenzprozess (Effizienzverlust entspricht 0.47 % gegenüber der Referenz). In dem Fall eines tieferen Ätzabtrags (1,4 µm) sind die Werte des Referenzprozesses und der AP-Plasma-Kantenisolation vergleichbar. Um herauszufinden ob die durchschnittliche Ätztiefe von 0,9 µm nicht genügt um eine ausreichende Kantenisolation zu gewährleisten, wurden die Shuntwiderstandswerte (Rsh) der verschiedenen Chargen miteinander verglichen. Beide Chargen B2 und B4 weisen Rsh-Werte von +0,00 % gegenüber dem Referenzprozess auf, was darauf hindeutet, dass in allen Fällen die Kantenisolation erfolgreich durchgeführt wurde. Weitere Untersuchungen wurden seitens Q-Cells durchgeführt, um die Verluste in Batch 2 nachvollziehen zu können. Dafür wurden Messungen der Dunkelkennlinie (Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie ohne Beleuchtung) von allen Chargen durchgeführt. Leider war eine eindeutige Interpretation der Dunkelkennlinien nicht möglich. Eine Rückseitenschädigung durch den Ätzprozess wäre eine mögliche Ursache für die beobachteten Unterschiede. Es konnte aber bis jetzt nicht nachgewiesen werden, ob durch

das AP-Plasmaätzen eine Rückseitenschädigung stattfindet.

Industrielle Testreihen zum plasmachemischen Ätzen innerhalb der Berichtszeit

Im Jahr 2008 wurden unterschiedliche industrielle Testreihen zur Kantenisolation in Zusammenarbeit mit dem Partner Q-Cells durchgeführt. In Rahmen der Bearbeitungszeit, die dieser Bericht umfasst, wurde die erste industrielle Testserie zur Kantenisolation mit dem Ätzgas COF_2 vereinbart und bearbeitet. COF_2 zeichnet sich durch ein extrem niedriges Treibhauspotenzial von 1 aus. SF_6 ist durch seine Langlebigkeit in der Atmosphäre 22800-mal so klimaschädigend wie COF_2, für NF_3 gilt ein Faktor von 17200. Bei dieser Testreihe soll zum ersten Mal die Machbarkeit der Bearbeitung von großen Mengen (über 200 Stück) multikristalliner Siliziumwafer getestet und mit der nasschemischen Prozessierung (Referenzprozess) verglichen werden. Untersucht werden sollte auch die Ätzrate von COF_2 im Vergleich zu NF_3; daher werden 100 Wafer mit NF_3 prozessiert.

Es existierte im IWS bisher wenig Erfahrung in dem Einsatz von COF_2 als Ätzgas, deswegen wurden in Vorfeld der industriellen Versuche einige Parameterstudien durchgeführt. Als erstes wurden die dynamischen Silizium-Ätzraten in Abhängigkeit des COF_2-Gasvolumenstromes bestimmt und mit denen von NF_3 verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24: dargestellt.

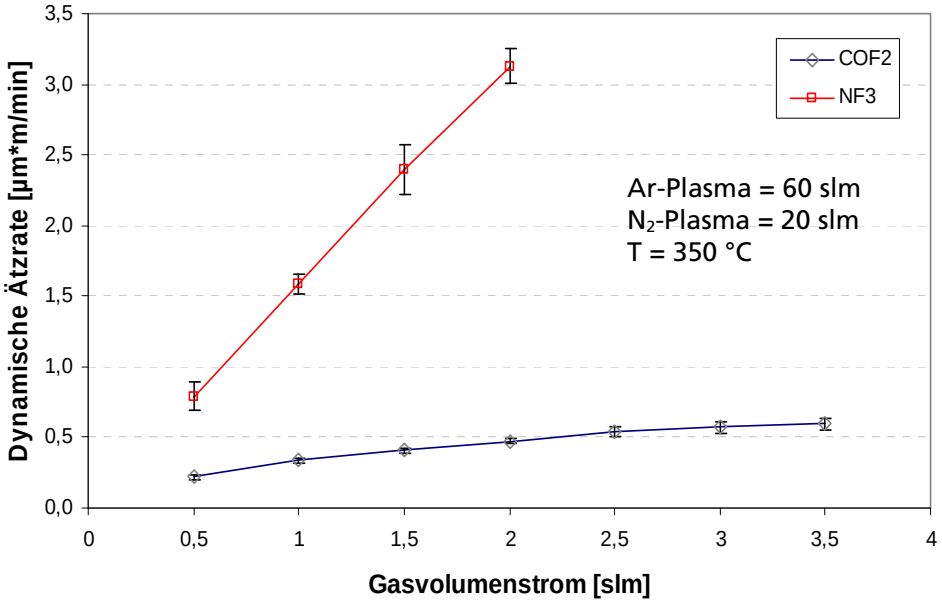

Abbildung 24: Dynamische Ätzraten für NF3 und COF2 in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom des Ätzgases

Es wurde festgestellt, dass bei gleichem Gasvolumenstrom COF_2 niedrigere Ätzraten erreicht als NF_3. Während für NF_3 eine Erhöhung des Gasvolumenstroms zu einer linearen Erhöhung der dynamischen Ätzrate führt (bis 2 slm NF_3), wird bei COF_2 bereits der Sättigungsbereich der dynamischen Ätzrate erreicht. Die niedrigeren COF_2-Ätzraten können aus dem hohen Energiebedarf zur Herauslösung eines Fluoratoms aus dem COF_2-Molekül (Bindungsenergie C-F 552 kJ/mol) erklärt werden. Die Bindungsenergie N-F ist mit 281 kJ/mol deutlich geringer. Vorangehende FTIR-Untersuchungen haben gezeigt, dass der Umsatz im Plasma von NF_3 bis zu 100 % beträgt, COF_2 wird nur geringfügig umgesetzt (der genaue Wert konnte nicht bestimmt werden). Es wird angenommen, dass die im Plasmaprozess vorhandene Energie nicht ausreicht, um die gesamt COF_2-Gasmenge zu dissoziieren. Dies würde die Sättigung der COF_2-Kurve erklären.

Der Einfluss der Substrattemperatur auf die Ätzrate mit COF_2 wurde ebenfalls untersucht. Dafür wurden statische Versuche durchgeführt, indem Wafer 60 Sekunden lang bei unterschiedlichen Substrattemperaturen geätzt wurden. Abbildung 25 zeigt den Verlauf der Ätzrate in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

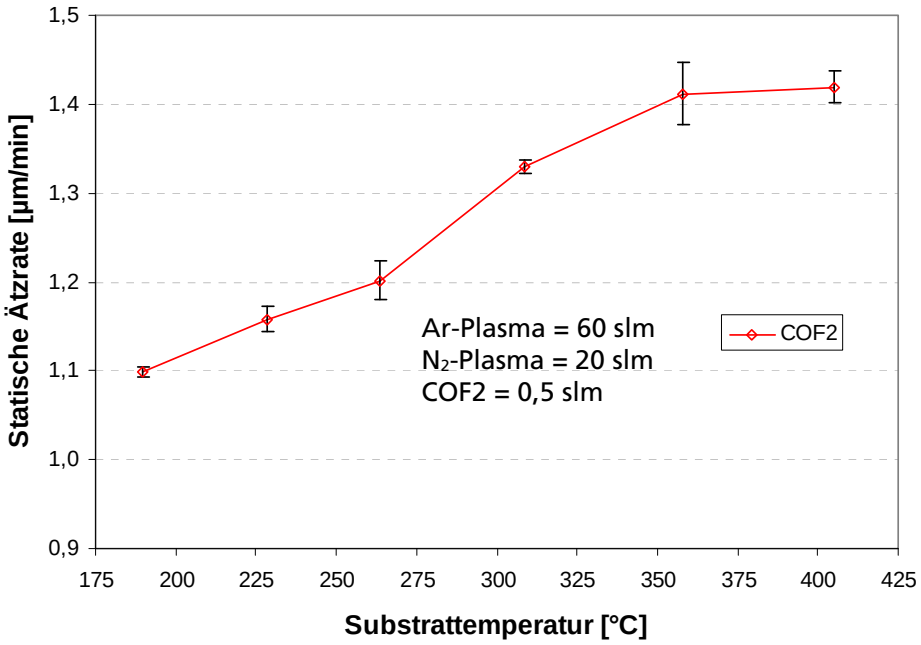

Abbildung 25: Verlauf der statischen Ätzrate von Silizium bei Verwendung von COF_2 als Ätzgas in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Nach den ersten Untersuchungen des Ätzprozesses mit COF_2 wurden die geplanten industriellen Testreihen in Zusammenarbeit mit Q-Cells durchgeführt. 300 Wafer (156 mm multikristallines Si) wurden von Q-Cells zur Verfügung gestellt. 100 Wafer wurden ausgepackt, inspiziert und durch das Plasma ohne Ätzgas gefahren (gleiche Plasmaparameter wie für die Ätzversuche), um mögliche negative Effekte des Transports und Plasmabehandlung auf die elektrische Leistung der Solarzellen ausschließen zu können.

In Tabelle 6 sind die durchgeführten Experimente zusammengefasst.

Tabelle 6: Experimente im Rahmen der industriellen Testreihe zum plasmachemischen Ätzen in Zusammenarbeit mit Q-Cells

Batch-nummer	Wafer-zahl	Rezept	Beschreibung des Rezepts
1	50	Q Referenzbatch	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation)
2	50	Transportbatch 1	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation) + Versand ans IWS + Handling
3	50	Rezept 1 NF3	Plasma-Kantenisolation am IWS, alle anderen Prozessschritte werden bei Q-Cells durchgeführt
4	50	Rezept 1 COF2	Plasma-Kantenisolation am IWS, alle anderen Prozessschritte werden bei Q-Cells durchgeführt
5	50	Rezept 2 COF2	Plasma-Kantenisolation am IWS, alle anderen Prozessschritte werden bei Q-Cells durchgeführt
6	50	Rezept 2 NF3	Plasma-Kantenisolation am IWS, alle anderen Prozessschritte werden bei Q-Cells durchgeführt
7	50	Transportbatch 2	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation) + Versand ans IWS + Handling
8	50	Q Referenzbatch	Q-Cells Standardprozess (nasschemische Kantenisolation)
8	400		

Bei der Durchführung der plasmachemischen Kantenisolation wurde ein Rezept je Ätzgas festgelegt (Details siehe Tabelle 7). Der Grund dafür war die anfänglich hohe Bruchrate der multikristallinen Wafer bei der Prozessierung (Tabelle 8). Am IWS wird im Moment eine verbesserte Substrathandhabeeinrichtung konzipiert, um die Bruchrate der äußerst zerbrechlichen multikristallinen Si-Wafer zu minimieren.

Tabelle 7: Verwendete Prozessparameter bei der plasmachemischen Kantenisolation der Solarwafer

Gas	Parameter
NF_3	Rezept 1 = Rezept 2 60 slm Ar / 20 slm N2 NF_3 = 0,7 slm, T= 350 °C Substratgeschwindigkeit: 50 mm/s
COF_2	Rezept 1 = Rezept 2 60 slm Ar / 20 slm N_2 COF_2 = 1 slm, T = 380 °C, Substratgeschwindigkeit: 50 mm/s

Tabelle 8: Überblick der plasma-chemisch prozessierten Wafer und entsprechender Waferbruch

Batch	Verwendetes Ätzgas	Anzahl der im IWS prozessierte Wafer	Waferbruch [Waferanzahl]	Waferbruch [%]
Transport B2	--	49	8	16%
Transport B7	--	50	6	12%
B3	NF_3	48	11	22,9%
B4	COF_2	49	11	22,4%
B5	COF_2	49	1	2,04%
B6	NF_3	45	8	17,7%

Die im IWS plasma-chemisch bei AP prozessierten Wafer wurden bei Q-Cells zu Solarzellen fertig prozessiert. Elektrische Parameter der Solarzellen wie Füllfaktor (FF), Leerlaufspannung (Uoc), Kurzschlussstrom (Isc) und Effizienz (Ncell) wurden gemessen und mit denen des Referenzprozesses (nasschemisches Ätzen) verglichen. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Zusammenfassung der wichtigsten elektrischen Parameter der im IWS plasma-chemisch kantenisolierten Solarzellen und der nasschemisch kantenisolierten Solarzellen (Referenz)

Batch	Rezept	Ätzgas	Anzahl Wafer	Ncell [%]	Ncell* [%]	FF* [%]	Isc* [mA/ cm²]	Uoc* [mV]	Rs* [Ωcm²]	Rsh* [kΩcm²]
B1	Referenz		35	15,86						
B2	Transport		29	15,87	+0,02	+0,15	-0,02	-0,17	+0,01	-6,11
B3	Rezept 1	NF3	22	15,61	-0,25	-0,35	-0,21	-2,99	+0,04	-10,16
B4	Rezept 1	COF2	21	15,51	-0,34	-0,70	-0,24	-3,40	+0,02	-14,46
B5	Rezept 2	COF2	29	15,63	-0,23	-0,29	-0,21	-2,79	+0,03	-9,64
B6	Rezept 2	NF3	21	15,61	-0,25	-0,22	-0,26	-3,04	+0,03	-6,43
B7	Transport		35	15,91	+0,05	+0,12	+0,03	+0,44	+0,03	-2,15
B8	Referenz		40	15,81	-0,05	-0,12	-0,04	-0,37	+0,02	-0,89

Die Batches 3 bis 6 mit Kantenisolation durch plasmachemisches Ätzen zeigen einen etwas geringeren Wirkungsgrad als die Referenzbatches. Dieser resultiert aus Verlusten in Isc, Uoc und somit auch FF. Da die Solarzellen der Transportbatches keine signifikante Abweichung in den Zellparametern von den Referenzbatches zeigen, ist ein negativer Einfluss des Wafertransports als Ursache auszuschließen. Zwischen B3 und B6, den beiden Rezepten mit NF_3, gibt es keine signifikanten Unterschiede in den Zellparametern zu verzeichnen. Mit dem Ätzgas COF_2 sind die Ergebnisse nach dem Ätzen des Batches B5 etwas besser als die nach dem Ätzen des Batches B4. Die Ergebnisse der geätzten Wafer mit COF_2 sind vergleichbar mit den Ergebnissen mit NF_3.

Um die etwas schlechtere Leistung der im IWS geätzten Wafer nachvollziehen zu können, wurden Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der originalen und der mit NF_3 und COF_2 geätzten Waferoberflächen durchgeführt.

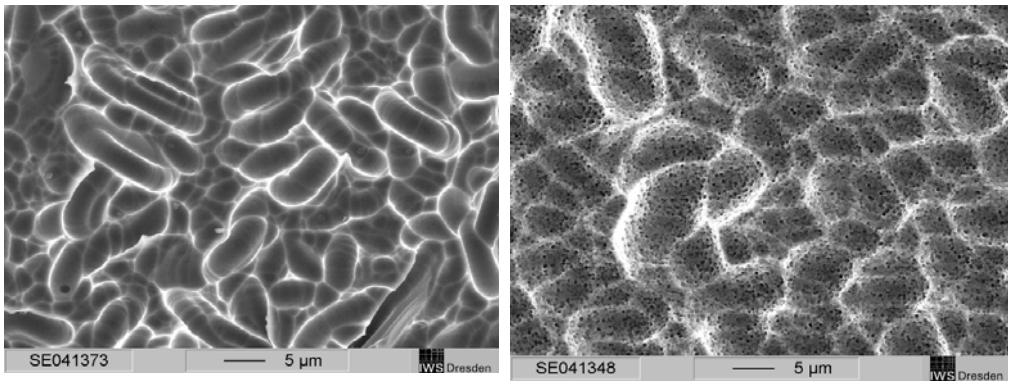

Abbildung 26: links: Ursprüngliche Textur der Waferrückseite der multikristallinen Si-Wafer, rechts: Textur nach dem plasmachemischen Ätzen mit NF_3

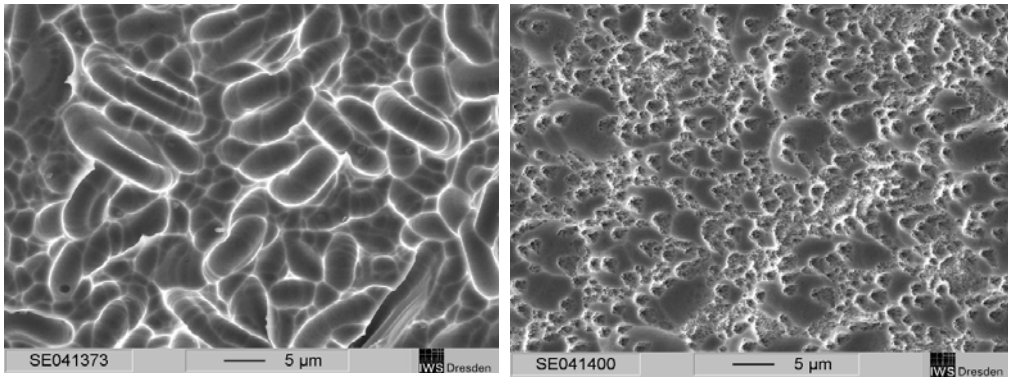

Abbildung 27: links: Ursprüngliche Textur der Waferrückseite der multikristallinen Si-Wafer, rechts: Textur nach dem plasmachemischen Ätzen mit COF_2

Abbildung 26 und Abbildung 27 zeigen die Änderungen der geätzten Oberflächen sowohl mit NF_3 als auch mit COF_2 im Vergleich zur ungeätzten Oberfläche. In beiden Fällen bilden sich nach dem Ätzen auf den Waferoberflächen Nanoporen aus. Dementsprechend steigt die vorhandene Waferoberfläche zur Rekombination der Ladungsträger, was elektrische Verluste in der Zellleistung verursacht.

Neben der entstandenen Texturierung auf der Waferrückseite wurden bei einigen Wafern eventuelle Schädigungen beobachtet (siehe Abbildung 28).

Abbildung 28: Wafervorderseite eines plasma-chemisch prozessierten Wafers mit Schädigung

Diese optischen Veränderungen der Wafervorderseite wurden ebenfalls am REM untersucht (Abbildung 29). Die Bilder zeigen eine veränderte Vorderseitentextur, die die Lichteinkopplung an der Wafervorderseite verschlechtern kann. Solche Texturbeschädigungen durch Anätzungen auf der Vorderseite sollten vermieden werden.

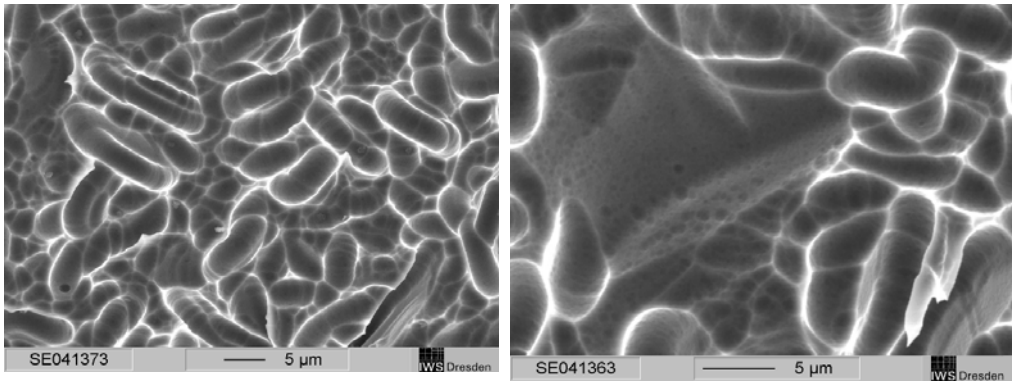

Abbildung 29: links: Ursprüngliche Textur der Wafervorderseite der multikristallinen Si-Wafer, rechts: beschädigte Stelle der Wafervorderseite nach dem plasmachemischen Ätzen

Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum wurden am Fraunhofer IWS mehrere Parameterstudien und industrielle Testserien zum plasmachemischen Ätzen von Silizium durchgeführt. Für die Versuche wurden sowohl das bekannte NF_3 als auch COF_2 als potentieller nicht klimaschädlicher Ersatz für NF_3 eingesetzt. Mono- und erstmalig multikristalline Siliziumwafer wurden mittels Atmosphären-druck-Plasmaätzen erfolgreich kantenisoliert. Bei monokristallinen Siliziumwafern ergibt das plasmachemische Entfernen von durchschnittlich 1,4 µm Si Solarzellen-Wirkungsgrade vergleichbar mit den Ergebnissen des nasschemischen Ätzens. Eine Rückseitenschädigung der monokristallinen

Wafer wurde nicht nachgewiesen.

Multikristalline Siliziumwafer wurden zum ersten Mal mittels Atmosphärendruck-Plasmaätzen in einer industriellen Testreihe zur Kantenisolation prozessiert und mit dem nasschemischen Ätzen verglichen.

COF_2 wurde als Ätzgas mit niedrigem Treibhauspotenzial eingesetzt und mit NF_3 verglichen. Mit COF_2 wurden multikristalline Solarzellen erfolgreich kantenisoliert. Die Wirkungsgrade der mittels COF_2 prozessierten Solarzellen sind vergleichbar zu den mit NF_3 prozessierten Zellen. Insgesamt weist der Atmosphärendruck-Plasmaprozess etwas niedrigere Wirkungsgrade als das nasschemische Ätzen durch die Bildung einer Oberflächentexturierung nach dem Plasmaätzprozess auf. Die Änderung der Oberflächenmorphologie kann durch die Verwendung von anderen Ätzgasen (mit vergleichbarer Wirkung wie SF_6) vermieden werden.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Innerhalb des Berichtszeitraums wurde eine Abgasentsorgungsanlage von TYP Escape Inline (DAS) angeschafft. Hierbei handelt es sich um ein Kombination aus einem Abgasverbrenner und –wäscher zum sicheren und umweltverträglichen Entsorgen der beim CVD Prozesse generierten Abgase. Diese Investition war notwendig, da bei der Beschichtung der Solarwafer mittels mikrowellenangeregter Plasma CVD je nach Art der verwendeten Precursoren im Abgas geringe Mengen von hochreaktiven und gesundheitschädlichen SiH4 bzw. HCN enthalten sein können. Der Einsatz von Fluorhaltigen Ätzgasen kann in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit zur Bildung von hochgiftigen HF im Abgas führen, bzw. gelten nichtumgesetzte fluorhaltige Abgase als klimaschädlich.

Durch den Einsatz der getätigten Investition werden sämtliche Abgase der Plasma CVD Prozesse sicher und umweltschonend entsorgt.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Innerhalb des Teilprojektes „Untersuchung und Optimierung von Plasmaprozessen bei Atmosphärendruck“ wurde erstmalig eine 10,5“-Mikrowellen-Plasmaquelle zur Schichtabscheidung bzw. zum Ätzen von Silizium für die kristalline Photovoltaik in Betrieb genommen und evaluiert.

Die für den PECVD-Prozess notwendige Aktivierungsenergie wird über angeregte Plasmagase zur Verfügung gestellt. Im Gegensatz zu etablierten Vakuum-Plasma-CVD-Prozessen, kam innerhalb des Projektes das Afterglow-PECVD Verfahren zur Anwendung. Dieses Verfahren beinhaltet die räumliche Trennung von Plasmagenerations- und Reaktionsszone. Bei der Afterglow-Precursoraktivierung strömt das Plasmagas nach dessen Anregung, zunächst separat, mit hohen Geschwindigkeiten über einen Plasmakanal aus der Plasmaquelle heraus. Im weiteren Strömungsverlauf wird es dann zusammen mit dem Precursorgas der Abscheidezone zugeführt. Der zu untersuchende Verfahrensansatz bietet das Potenzial eines langzeitstabilen

Plasmaquellenbetriebs ohne parasitäre Schichtabscheidungen auf den Plasmaquellenwänden, resultiert jedoch in einem Aktivitätsverlust des Plasmagases bei dessen Überleitung in die Abscheidezone. Bei einer Volumenplasmaquelle bestimmt die Art der Plasmagasinjektion in entscheidendem Maße die Effizienz der Energieeinkopplung. Innerhalb des Projektes wurden verschiedene Plasmagaszuführungen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf den Anregungsgrad des Plasmas untersucht. Die Plasmagaszuführung ringförmig oben wurde als eindeutig beste Gaszuführung zur Remote-Plasmageneration identifiziert. Aufgrund der stabilisierenden Wirkung einer sich aufteilenden Gasströmung unter Ausnutzung der Gravitationskraft wird mit dieser Variante trotz der Plasmaextraktion das Volumenplasma innerhalb der Plasmakammer bei Gasflüssen bis 150 Litern pro Minute kaum gestört. Durch den Einsatz der zuvor beschriebenen Gaseinspeisung konnte die 10,5" Mikrowellenplasmaquelle erstmalig zur großflächigen Prozessierung von Solarwafern im Atmosphärendruckbereich angewendet werden.

Es wurde eine Reaktor-Technologie entwickelt, welche die Homogenität der abgeschiedenen Antireflex- und Passivierungsschichten aus Siliziumnitrid, im Vergleich zum Stand der Technik, deutlich verbessert. Dadurch können die Prozessparameter zur Abscheidung von qualitativ hochwertigen Siliziumnitridschichten unabhängig von der Schichthomogenität variiert werden. Die Methode der Vergleichmäßigung der Schichtausbildung über einen bewegten Beschichtungskopf wurde zum Patent angemeldet.

Im Berichtszeitraum wurden am Fraunhofer IWS mehrere Parameterstudien und industrielle Testserien zum plasmachemischen Ätzen von Silizium erfolgreich durchgeführt. Für die Versuche wurden sowohl das bekannte NF_3 als auch COF_2 als potentieller nicht klimaschädlicher Ersatz für NF_3 eingesetzt. Mono- und erstmalig multikristalline Siliziumwafer wurden mittels Atmosphärendruck-Plasmaätzen erfolgreich kantenisoliert. Bei monokristallinen Siliziumwafern ergibt das plasmachemische Entfernen von durchschnittlich 1,4 µm Si Solarzellen-Wirkungsgrade vergleichbar mit den Ergebnissen des nasschemischen Ätzens. Eine Rückseitenschädigung der monokristallinen Wafer wurde nicht nachgewiesen.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass durch Anlagen- und Prozessentwicklungen innerhalb des beschriebenen Projektes ein wesentlicher und erfolgreicher Beitrag zur Weiterentwicklung der Atmosphärendruck-Plasmatechnik geleistet wurde. Die prinzipielle Anwendbarkeit der Cyrannus-Plasmaquelle für die Abscheidung von Siliziumnitridschichten sowie das Ätzen von Silizium wurde nachgewiesen. Im Rahmen der Aufskalierung ergaben sich Schwierigkeiten hinsichtlich der Verfügbarkeit und der Zuverlässigkeit der Generatoren mit hinreichend hoher Leistung (>10 kW), dafür müssen außerhalb des Projekts weiterführende Lösungen gefunden werden.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Das Klären der Probleme, welche sich im Rahmen der Aufskalierung der Generatorleistung auf Leistungen über 10 kW ergaben, bildet die Grundlage für die weitere Verwertung der Mikrowellenplasmatechnologie für eine großflächige Waferbehandlung unter Atmosphärendruckbedingungen innerhalb der Photovoltaik.

Eine Steigerung der Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Mikrowellengeneratoren für 2,54 GHz und Leistungen über 10 KW vorausgesetzt, eröffnet dieser Anlagentechnik eine zukunftsweisende Markperspektive. Es ist geplant, die im Rahmen des Projektes genutzte Mikrowellen-PECVD-Anlage zur Beschichtung von Solarwafern als eigenständiges Produkt zu vermarkten.

Das IWS bereitet die Anwendung bzw. des Konzeptes der Mikrowellen-PECVD-Anlage für andere Schichtmaterialien vor.

Teilergebnisse wurden im Rahmen des NEMO-Projektes ProHaVEm vorgestellt.

2.5 Fortschritte bei anderen Stellen

Bzgl. der Antireflexbeschichtung oder dem Trockenätzen von kristallinen Solarwafern sind keine relevanten Aktivitäten auf dem Gebiet der Atmosphärendruck-Mikrowellenplasmatechnik bekannt.

2.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

D. Linaschke , M. Leistner , G. Mäder , W. Grählert , I. Dani , S. Kaskel
"In-line plasma-chemical etching of crystalline silicon SOLAR wafers at atmospheric pressure and FT-IR spectroscopic Process control"
Photovoltaics International, 4/2008, S. 47 – 53

V. Hopfe, D. W. Sheel, R. Moeller
"Nanostructured c-Si Photovoltaic Cells by Atmospheric Pressure Plasma Processing"
International Conference on Functional Nanocoatings 30 March-2 April 2008 Budapest

V. Hopfe, D. W. Sheel
"Atmospheric Pressure Plasmas for Crystalline Silicon Photovoltaics"
2008 51st SVC Annual Technical Conference, April 19-24, 2008, Chicago

I. Dani
"Atmospheric pressure plasmas for the manufacturing of solar cells"
New technologies and processes for the photovoltaic industry Conference, 11/2008, Turin

I. Dani, E. Lopez, B. Dresler, J. Roch, G. Mäder, P. Grabau, V. Hopfe
„Kontinuierliche Prozessierung von kristallinen Si-Solarwafern durch plasmachemisches Ätzen und Beschichten bei Atmosphärendruck"
XV. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen
Mühlleithen / Vogtland, 4.-6. März 2008

I. Dani, E. López, B. Dresler, D. Linaschke, H. Beese, V. Hopfe, S. Kaskel
„Atmospheric pressure plasma processes for photovoltaics"
Nanofair 2008, Workshop energy, Dresden

E. Lopez, B. Dresler, G. Mäder, S. Krause, I. Dani, V. Hopfe, M. Heintze, R. Möller, H. Wanka, M. Kirschmann, J. Frenck, A. Poruba, R. Barinka, R. Dahl, H. Nussbaumer
„Plasma enhanced CVD and plasma chemical etching at atmospheric pressure for continuous processing of crystalline silicon solar wafers"
2008 51st SVC Annual Technical Conference, April 19-24, 2008, Chicago

E. López, I. Dani, V. Hopfe, M. Heintze, R. Möller, H. Wanka, H. Nußbaumer, R. Dahl, A. Poruba, R. Barinka, M. Kirschmann, J. Frenck
"Plasma enhanced chemical etching at atmospheric pressure for crystalline silicon wafer processing"
23th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 09/2008, Valencia, Spain

B. Dresler, J. Roch, I. Dani, V. Hopfe, M. Heintze, R. Möller, M. Kirschmannn, J.Frenck, R. Dahl
"Silicon nitride produced by atmospheric pressure microwave PECVD"
23th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 09/2008, Valencia, Spain

I. Dani, G. Mäder, J. Roch, P. Grabau, B. Dresler, D. Linaschke, S. Tschöcke, E. López, V. Hopfe
"Equipment for atmospheric pressure plasma processing"
Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch, 09/2008

E. López, D. Linaschke, H. Beese, G. Mäder, I. Dani, V. Hopfe, M. Kirschmann, J. Frenck
"Plasma Chemical Etching for in-line c-Si Solar Cell Processing at Atmospheric Pressure"
Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch, 09/2008

V. Hopfe, I. Dani, E. López, B. Dresler, M. Heintze, R. Möller, H. Wanka, A. Poruba, R. Barinka, M. Kirschmannn, J. Frenck
"Atmospheric Pressure Plasmas for Coating and Etching of Solar Wafers"
Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch, 09/2008

B. Dresler, J. Roch, I. Dani, V. Hopfe, B. Leupolt, A. Poruba, R. Barinka, M. Kirschmannn, J.Frenck
"Atmospheric Pressure Microwave PECVD of Silicon Nitride Layers for Passivation of Solar Wafers"
Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch, 09/2008

Linaschke, D.; Leistner, M.; Grabau, P.; Mader, G.; Grahlert, W.; Dani, I.; Kaskel, S.; Beyer, E.
„In-Line Plasma-Chemical Etching of Crystalline Silicon Solar Wafers at Atmospheric Pressure"
IEEE Transactions on Plasma Science, 37, 6 (2009) 979 – 984

I. Dani, G. Mäder, P. Grabau, B. Dresler, D. Linaschke, E. Lopez, S. Kaskel, and E. Beyer
"Atmospheric-Pressure Plasmas for Solar Cell Manufacturing"
Contrib. Plasma Phys. 49, No. 9, 662 – 670 (2009)

Dorit Linaschke, Patrick Grabau, Gerrit Mäder, Ines Dani, Stefan Kaskel, Volkmar Hopfe, Eckhard Beyer
„Atmosphärendruckplasmaquelle zum plasmachemischen Ätzen"
14. Fachtagung Plasmatechnologie (PT14), 2.-4.3.2009, Bergische Universität Wuppertal

J. Roch, B. Dresler, B. Leupolt, I. Dani, S. Kaskel, E. Beyer
„Abscheidung von SiN :H mittels Mikrowellen-PECVD bei Atmosphärendruck“
14. Fachtagung Plasmatechnologie (PT14), 2.-4.3.2009, Bergische Universität Wuppertal

Julius Roch, Stefan Kaskel, Ines Dani, Dorit Linaschke, Birte Dresler, Gerrit Mäder, Patrick Grabau
„Entwicklung und Anwendung von Atmosphärendruckplasmaquellen am Fraunhofer IWS Dresden“
XVI. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen
Mühlleithen / Vogtland, 3.-5. März 2009

B.Dresler, J.Roch, G. Mäder, I. Dani, S. Kaskel
“Atmospheric Pressure PECVD of Silicon Nitride for photovoltaic applications”
International Symposium on Plasma Chemistry ISPC 19, 27.-31.7.2009, Bochum

E. Lopez, D. Linaschke, G. Maeder, M. Leistner, I. Dani, S. Kaskel, E. Beyer, M. Riva
“Evaluation of COF2 as etch gas for plasma-chemical etching at atmospheric pressure for crystalline silicon wafer processing”
24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21.-25.9.2009, Hamburg

B. Dresler, J. Roch, B. Leupold, M. Leistner, W. Grählert, I. Dani, S. Kaskel, E. Beyer
„Atmospheric pressure microwave PECVD of silicon nitride and silicon carbide”
24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21.-25.9.2009, Hamburg

Ines Dani, Gerrit Mäder, Julius Roch, Patrick Grabau, Birte Dresler, Dorit Linaschke, Sebastian Tschöcke, Elena López, Stefan Kaskel, Eckard Beyer
„Atmosphärendruck-Plasmen für die Solarzellen-Fertigung“
14. Fachtagung Plasmatechnologie (PT14), 2.-4.3.2009, Bergische Universität Wuppertal

Ines Dani, Elena Lopez, Dorit Linaschke, Stefan Kaskel, Eckhard Beyer
„Trockenätzen von Solarwafern mit Oberflächenstrukturen im sub-µm Bereich“
EFDS-Workshop Mikro- und Nanostrukturen an Oberflächen - Herstellung und Anwendung, 9.10.2009, Dresden.

I. Dani, G. Mäder, E. Lopez, B. Dresler, P. Grabau, S. Tschöcke, T. Abendroth, H. Althues, M. Leistner, W. Grählert, S. Kaskel, E. Beyer
„Atmosphärendruck-Plasmaprozesse für die Photovoltaik“
V2009 Vakuumbeschichtung und Plasmaoberflächentechnik, 20.-22.10.2009, Dresden

Literatur

1 V. Hopfe, R. Spitzl, I. Dani, G. Maeder, L. Roch, D. Rogler, B. Leupolt, B. Schöneich, Chem. Vapour Dep. 11-12 (2005) 510-522

2 V. Hopfe "Atmospheric pressure PECVD coating and plasma chemical etching for continuous processing" The 33rd IEEE International Conference on Plasma Science, June 4 - 8, 2006, Traverse City, Michigan, USA

3 V. Hopfe "Atmospheric Pressure Plasma CVD for Wide Area Coating" 16th International Vacuum Congress / International Conference Solid Surfaces, Venice, 28. Juni - 02. Juli 2004

4 V. Hopfe, D. W. Sheel "Atmospheric Pressure Plasmas for Continuous Thin Film Deposition and Etching" 10th International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2006 September, 10-15, 2006, Garmisch-Partenkirchen

5 V. Hopfe, I. Dani, E. López, M. Rosina, G. Maeder, R. Möller, H. Wanka, M. Heintze "Atmospheric Pressure PECVD and Atmospheric Plasma Chemical Etching for Continuous Processing of Crystalline Silicon Solar Wafers" 21th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition September, 4-8, 2006, Dresden

6 Kaiser, Matthias: mündliche Mitteilung, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Workshop Angewandte Mikrowellen und Plasmatechnologie, Pfinztal 12. – 13.10.2006

7 Mäder, Gerrit: Diplomarbeit: Konstruktion eines Arc-Jet CVD-Reaktors, Technische Universität Dresden 2000

8 http://www.cyrannus.com/pages/plasmaquellen.html

9 Gerrit Mäder „Atmosphärendruck-Plasma-Beschichtungsreaktoren", Dissertation, TU Dresden Fakultät Maschinenwesen, 2008

10 G. Murillo, E. Andrade, J.C. Alonso, L. Acosta, M.F. Rocha, E.P. Zavala, R. Policroniades „Concentration and depth profiles of elements in SixNyHz/Si thin films produced by PECVD" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249 (2006) 417–420

11 H. Schlemm, A. Mai, S. Roth, D. Roth, K.-M. Baumgartner, H. Muegge "Industrial large scale silicon nitride deposition on photovoltaic cells with linear microwave plasma sources" Surface and Coatings Technology 174 – 175 (2003) 208–211

12 Daniel N. Wright, Erik S. Marstein and Arve Holt "DOUBLE LAYER ANTI-REFLECTIVE COATINGS FOR SILICON SOLAR CELLS" 2005 IEEE

13 Cheng, Q. „High-rate, low-temperature synthesis of composition controlled hydrogenated amorphous silicon carbide films in low-frequency inductively coupled plasmas" J. Phys. D: Appl. Phys. 41 055406 (2008) S. 1-9