

Deposition



TCO-Beschichtung in der Industrie

G. Bräuer
Fraunhofer-Institut für
Schicht- und
Oberflächentechnik IST,
Braunschweig
braeuer@ist.fhg.de

Elektrisch leitfähige, für sichtbares Licht transparente Oxidschichten (Transparent Conductive Oxides oder TCO's) haben in den vergangenen 20 Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die derzeitigen Hauptanwendungsgebiete sind:

- Transparente Elektroden für flache Bildschirme (Flat Panel Displays)
- Transparente Elektroden für Berührungsschalter auf Bildschirmen (Touch Panels)
- Transparente Hochfrequenzabschirmungen und Beschichtungen zum Vermeiden von Aufladungen auf Schirmen von Kathodenstrahlröhren (CRT's)
- Frontelektroden für Solarzellen
- Elektrisch beheizbare Schichten für Flugzeug- und Autoscheiben
- Transparente Wärmereflektoren

TCO-Materialien sind Indium-Zinn-Oxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ oder ITO), aluminiumdotiertes Zinkoxid ($\text{ZnO}:\text{Al}$) und fluordotiertes Zinnoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$). Dabei lassen sich für Schichten im Bereich von 10-100 nm typische spezifische Widerstände von $1,1 \times 10^{-4}$ Wcm (ITO), 3×10^{-4} Wcm ($\text{ZnO}:\text{Al}$) bzw. 5×10^{-4} Wcm ($\text{SnO}_2:\text{F}$) erreichen.

ITO und $\text{ZnO}:\text{Al}$ werden heute überwiegend in vollreaktiven bzw. teilreaktiven Magnetroneeräubungsprozessen hergestellt, wobei die zu beschichtenden Substratbreiten mehrere Meter betragen können. Dabei liegt die besondere Problematik des vollreaktiven Prozesses in der geeigneten Prozessführung zur langzeitstabilen Abscheidung von

Schichten mit höchstmöglicher Leitfähigkeit. Für besonders niederohmige Beschichtungen (z.B. für den Einsatz in LCD-Displays) wird daher derzeit überwiegend der teilreaktive Prozess unter Verwendung keramischer Targets eingesetzt.

Der Vortrag gibt eine kurze Einführung in einige der oben genannten Anwendungen und stellt die verschiedenen Varianten der Beschichtungsverfahren vor.



Magnetron-gesputterte Zinkoxidschichten: Stand, Perspektiven und physikalische Grenzen

K. Ellmer
Hahn- Meitner-Institut,
Solare Energetik
ellmer@hmi.de

Zinkoxid gewinnt als Material für dünne, transparente Elektroden zunehmend an Bedeutung, da es gegenüber Indiumzinnoxid (ITO) und Zinnoxid wesentlich billiger ist. Insbesondere für Dünnschichtsolarzellen ist es das Material der Wahl. Die Abscheidung von Zinkoxid und anderen TCO-Schichten mittels Magnetron-Sputterns ermöglicht es, niederohmige transparente Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen (bis herab zu Raumtemperatur) herzustellen. Darüber hinaus ist das Magnetron-Sputtern ein etabliertes Verfahren, das es erlaubt, großflächige Schichtabscheidungen (z.B. auf Glasplatten $3 \times 6 \text{ m}^2$) durchzuführen. Gegenüber thermisch aktivierten Abscheidungsverfahren (Aufdampfen, chemische Abscheidung) weist das Magnetron-Sputtern als Plasmaverfahren einen wesentlich höheren Energieeintrag in die wachsende Schicht auf, der im wesentlichen bedingt ist durch den Ionenbeschuss des Substrates während des Schichtwachstums [1]. Eine Übersicht über in der Literatur berichteten elektrischen Eigenschaften von homogen dotierten, polykristallinen ZnO-Schichten zeigt, dass die niedrigsten spezifischen Widerstände ρ , die erreicht wurden, bei ca. $2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ liegen (Abb. 1). Die für die ZnO-Schichten verwendeten Dotanden Al, B, Ga, In und Si liefern vergleichbare spezifische Widerstände. Aluminium ist jedoch der am häufigsten untersuchte und verwendete Dotand in ZnO. Die Auftragung der ρ -Werte über der Substrattemperatur (Abb. 1a) zeigt keinen eindeutigen Trend einer Abnahme des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur, wie es bei ther-

misch aktivierten Abscheidungsverfahren (z.B. Aufdampfen, CVD) beobachtet wird. Das ist bedingt durch das ionen-unterstützte Wachstum beim Magnetron-Sputtern, wodurch kristallographisch gute Schichten bereits bei Raumtemperatur abgeschieden werden können. Auch eine Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Argon-Sputterdruck, die auf einen Einfluss des Teilchenbeschusses (gesputterte Spezies, Argon-Ionen, reflektierte Argon-Atome und negative Sauerstoffionen) während des Schichtwachstums auf die elektrischen Eigenschaften hinweisen könnte, ist nicht erkennbar.

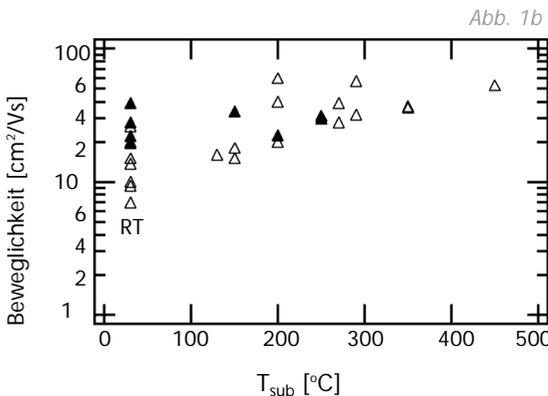
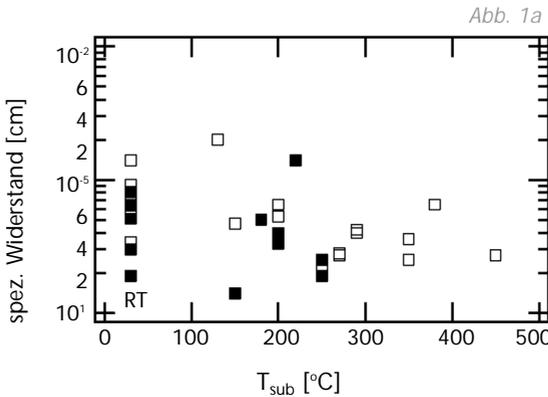


Abbildung 1
 Spezifischer Widerstand (a) und Hall Beweglichkeit (b) von dotierten ZnO-Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (RT-Raumtemperatur). Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen Schichten, bei denen das Substrat senkrecht zum Target angeordnet war.

Trägt man die gemessenen Hall-Beweglichkeiten über der Substrattemperatur auf (*Abb. 1b*), ist ein Trend zu höheren Beweglichkeiten mit zunehmender Substrattemperatur zu sehen, was durch die bessere Kristallinität der gesputterten Schichten bei höheren Temperaturen erklärt werden kann. Das weist darauf hin, dass auch die Kristallinität der Schichten (mechanische Spannungen, Punktdefekte, Versetzungen) die elektrischen Transporteigenschaften beeinflussen. Die Unabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von solch wesentlichen externen Parametern wie Substrattemperatur und Sputterdruck kann jedoch nicht dahingehend interpretiert werden, dass diese Parameter keinen Einfluss ausüben. Offensichtlich sind noch andere Parameter der jeweiligen Abscheideexperimente, wie Target-Substrat-Abstand, Typ der verwendeten Sputterquellen (balanciertes oder unbalanciertes Magnetfeld), Abscheiderate, Anordnung des Substrates relativ zum Target (parallel oder senkrecht) für die Schichteigenschaften wesentlich. Diese werden jedoch häufig nicht mitgeteilt. Die bei Raumtemperatur gemessenen Beweglichkeiten der hochdotierten polykristallinen Zinkoxidschichten liegen im Bereich von ca. 10 bis 60 cm²/Vs. Die besten bisher gemessenen Elektronen-Beweglichkeiten von niedrig dotierten Zinkoxid-Einkristallen liegen dagegen im Bereich um 200 cm²/Vs [2], im wesentlichen begrenzt durch die Streuung an polaroptischen Phononen. Für Ladungsträgerkonzentrationen N_d oberhalb von 10²⁰ cm⁻³, wie sie für die Anwendung von ZnO-Schichten als transparente Elektroden notwendig sind, wird die Beweglichkeit durch die Streuung an ionisierten Störstellen dominiert, wie von Bellingham et al. [3] gezeigt wurde. Die Korngrenzenbarrieren in den polykristallinen Schichten sind dagegen bei diesen hohen Elektronenkonzentrationen so schmal, dass sie durchtunnelt werden und damit die Beweglichkeit nicht begrenzen. Die in ZnO- aber auch in anderen TCO-Schichten gemessenen Beweglich-

keiten für $N_d > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ sind vergleichbar mit denen in ein-kristallinem Silizium [4] (siehe Abb.2b).

Das ist dadurch bedingt, dass sich die Materialparameter, die die Streuung an ionisierten Störstellen bestimmen – Dielektrizitätskonstante ϵ_r und effektive Elektronenmasse m^* - für beide Halbleiter nur wenig unterscheiden ($\epsilon_{\text{Si}}=11.7$, $\epsilon_{\text{ZnO}}=8.75$, $m^*(\text{Si})=0.337$, $m^*(\text{ZnO})=0.27$).

Abb. 2a

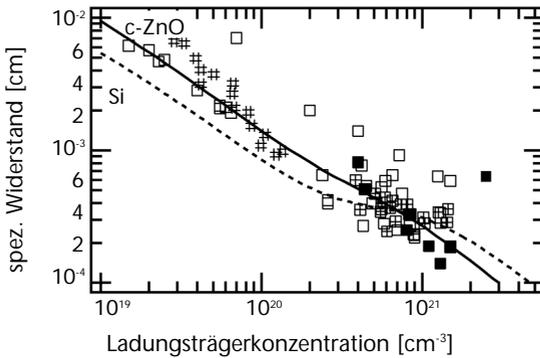


Abb. 2b

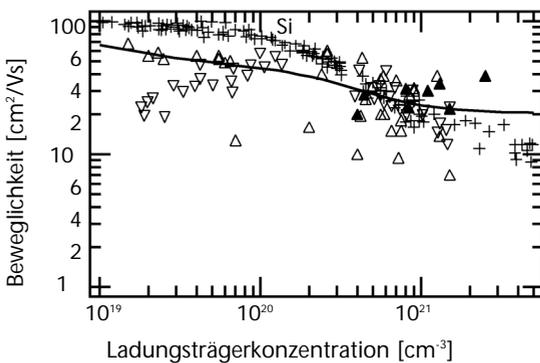


Abbildung 2
Spezifischer Widerstand (a) und Hall-Beweglichkeit (b) von dotierten ZnO-Schichten in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration. Zum Vergleich sind die spezifischen Widerstände (- - -) und Beweglichkeiten (+) von phosphordotiertem Silizium eingetragen. Die durchgezogenen Linien sind Fitkurven an die ZnO-Daten.

Die von Bellingham et al. [3] angegebene theoretische Grenze der störstellenbegrenzten Beweglichkeit von ca. $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wird weder bei den polykristallinen ZnO-Schichten

noch beim hochdotierten einkristallinen Silizium für $N_d > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erreicht. Für Silizium wird für den erneuten Abfall der Beweglichkeit oberhalb von $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ der Mechanismus der Clusterung von ionisierten Störstellen diskutiert [4]. Er führt zu einer höheren Streuung. Dieser Streuprozess, aber auch eine zusätzliche Streuung an neutralen Störstellen (elektrisch nicht aktive Dotandenatome), können in Betracht gezogen werden, um die niedrigeren Beweglichkeiten im ZnO zu erklären.

Für polykristalline Zinkoxidschichten existiert eine starke Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von den strukturellen Eigenschaften und von den sich bildenden Phasen [5]. So wurden für aluminiumdotierte Zinkoxidschichten die Phasen ZnO (hexagonal), ZnO (kubisch), ZnO_2 , Al_2O_3 und ZnAl_2O_4 (Gahnit, Zinkspinnell) nachgewiesen. Der genaue Dotiermechanismus im Zinkoxid – Einbau der Dotanden auf Zinkgitterplatz oder Erzeugung von Sauerstoff-Leerstellen im ZnO-Gitter durch Bildung des Dotandenoxides ist ebenso wenig geklärt wie die des entsprechenden Zink-Spinells. Niedrigere spezifische Widerstände als ca. $2 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ erscheinen möglich, wenn die Beweglichkeiten erhöht werden. Dazu muss die elektrische Aktivierung der Dotanden und die Kristallitqualität verbessert werden, was durch höhere Substrattemperaturen und/oder durch erhöhte Ionenunterstützung des Wachstumsprozesses möglich sein sollte. Für darüber hinausgehende Verbesserungen könnte die Modulationsdotierung [6] geeignet sein.

Literatur

- [1] R. Cebulla, R. Wendt and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 1087.
- [2] D.C. Look, J.W. Hensky and J.R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 2552.
- [3] J.R. Bellingham, W.A. Phillips and C.J. Adkins, *J. Mat. Sci. Lett.*, 11 (1992) 263.
- [4] D.B.M. Klaassen, *Solid-State Electr.*, 35 (1992) 961.
- [5] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33 (2000) R17.
- [6] R. Dingle, H.-L. Störmer, A.C. Gossard and W. Wiegmann, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 665.



Roll to Roll APCVD of FTO for Solar Cells

Erik Middelma,
Arthur van der Zijden,
Paul Peters,
Maurice Besselink,
Rutger Schlatmann
Akzo Nobel Central
Research, Arnheim
Erik.Middelma@
akzonobel.com

We have developed a roll to roll process for APCVD of fluorine doped tin oxide (FTO). The TCO is deposited on a temporary superstrate. With this process we prepared TCOs having a wide range of adjustable textures, conductivities and optical properties. The films have been analysed by SEM-EDX, TEM, XRD, XPS. For process optimisation and equipment design computational fluid dynamics coupled with the reaction kinetics was used. Results of this work will be presented including a short overview of the process.

Herstellung von großflächigen, niederohmigen ITO-Schichten ohne Temperaturbelastung mit Sputterverfahren

Optisch transparente Elektroden stellen für viele verschiedene Anwendungen eine entscheidende funktionelle Komponente dar. Geordnet nach der erforderlichen Leitfähigkeit sind hier nur einige aufgeführt: Transparente elektromagnetische Abschirmungen, selektive Fenster, Kontaktierungen zum Anlegen eines elektrischen Feldes wie bei LCD-Anzeigen, transparente Kontaktschichten zum Einbringen eines elektrischen Stromes wie bei elektrochromen Elementen oder die Kontaktierung von Photovoltaikelementen, bei denen eine extrem hohe Leitfähigkeit gewünscht wird.

Nur bei den Anwendungen als elektromagnetische Abschirmung und als spektral selektive Fenster kann die Optimierung der Beschichtung systemunabhängig erfolgen. In allen anderen Fällen müssen die Schichteigenschaften – ausgenommen die mechanische Haftung – systemabhängig optimiert werden. Dies bezieht sich vor allem auf die spektralen und elektrischen Eigenschaften.

Besonders wichtig ist die Systemoptimierung bei Anwendungen, in denen elektrochemische Reaktionen eine Funktion darstellen, wie bei elektrochromen Fenstern oder bei Farbstoffsolarzellen. Die Optimierung von Leitfähigkeit und Transparenz, zusammen mit den elektrochemischen Grenzflächeneigenschaften, muss in Verbindung mit Haftung und Schichtstruktur erfolgen. Das Ergebnis eines solchen Entwicklungsprozesses sind unterschiedliche Schichtcharakteristika für verschiedene Anwendungsfälle. Für viele Elemente ist es unerwünscht, die Proben während oder

W. Graf, V. Wittwer
Fraunhofer Institut für
Solare Energiesysteme ISE
graf@ise.fhg.de

nach dem Beschichtungsverfahren zu erhitzen. Dadurch ergeben sich anspruchsvolle Bedingungen für die Beschichtungstechnik, um die entsprechenden Eigenschaften zu erreichen.

Am Fraunhofer ISE können die Beschichtungen auf einer Sputteranlage mit einer Substratgröße von 0,6 m * 1,1 m unter verschiedenen Bedingungen hergestellt werden. Neben der optischen und elektrischen Vermessung können auch Systeme elektrochemisch charakterisiert werden.

Konzepte für die industrielle Abscheidung von TCO-Schichten

Dünnschichtsolarmodule haben im Vergleich zur Si-Wafer-technologie ein deutlich höheres Potential die Herstellungskosten/Peakwatt zu senken. Gegenwärtig dominiert die Wafertechnologie mit etwa 80% den Markt. Für die kommenden zwei bis vier Jahre wird jedoch mit einem Rückgang dieses Marktanteils auf 40-50% zugunsten der Dünnschichtsolarmodule gerechnet. Die in diesen Modulen als transparente Elektrode zum Einsatz kommende TCO Schicht kann durch Magnetron-Kathodenzerstäubung (Sputtern) in für die Massenproduktion optimierten In-Line Beschichtungsanlagen kostengünstig aufgebracht werden. Neben der bereits etablierten DC bzw. HF Sputtertechnologie wird seit einiger Zeit auch das reaktive Mittelfrequenzsputtern evaluiert (z.B. für ZnO:Al).

Durch die Zusammenlegung der Bereiche Display Products (Balzers Process Systems) und Large Area Coatings (Leybold Systems) hat sich sowohl das Anlagenportfolio als auch die zur Verfügung stehende Prozesstechnik des neu entstandenen Bereichs stark erweitert. Von Maschinen mit horizontalem Substrattransport (z.B. für die Architekturglasbeschichtung) über vertikale Beschichtungsanlagen für Flachbildschirmanwendungen (mit oder ohne Substratheizung) bis hin zu den Bandanlagen kann je nach Anwendung das optimale Maschinenkonzept für die industrielle Abscheidung von TCO Schichten ausgewählt werden.

Für die Abscheidung von ITO im Display-Bereich kommen die ARISTO- sowie NEW ARISTO-Anlagen zum Einsatz. Bei Substrattemperaturen von bis zu 380°C werden spezifi-

C. Daube, M. Ruske
Balzers Process Systems,
Alzenau
K.mueller@bda.bps.
balzers.net

sche Widerstände unter $150 \mu\Omega\text{cm}$ bei Schichttransmissionen von über 98% (im Maximum) erreicht. Durch Verwendung der MoveMag-Technologie beim DC-Magnetron werden auf Produktionsanlagen Targetausnutzungen von mehr als 45% erreicht. Durch Verwendung einer HF-/DC-Überlagerung gelingt es auch für Substrattemperaturen unter $250 \text{ }^\circ\text{C}$ spezifische Widerstände unter $160 \mu\Omega\text{cm}$ zu erreichen. Dieser Prozess wird insbesondere für die TCO Beschichtung temperatursensitiver Substrate eingesetzt.

Die gleiche Anlagen-Technologie ist auch für die Abscheidung von ZnO:Al geeignet. Unter Verwendung keramischer Targets können bei einer Substrattemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Schichten mit 7Ω Flächenwiderstand bei einem spezifischen Widerstand von $400 \mu\Omega\text{cm}$ und Transmissionsmaxima von 90% abgeschieden werden. Diese Werte werden auch bei höheren Target-Leistungsdichten bei einem stabilen Prozess realisiert.

Doppelmagnetron- Anordnung zur Herstellung niederohmiger ITO Schichten

Die Herstellung photovoltaischer CTS-Solarmodule stellt hohe Anforderungen an die Prozesstechnologie zur Basiskontakt-Abscheidung. Als Material der leitfähig transparenten Basisschicht kommt Indium-Zinn-Oxid (ITO) zum Einsatz, das großflächig durch reaktives Magnetron-Sputtern auf Floatglas abgeschieden wird. Die Herausforderung für diesen Beschichtungsprozess besteht darin, stabile Schichteigenschaften mit besonders niedrigem spezifischen Widerstand bei hoher Transmission im sichtbaren Spektralbereich zu gewährleisten. Als Targetmaterial kommen keramische ITO-Platten zum Einsatz. Es werden vergleichende Untersuchungen zu erzielten ITO-Schichteigenschaften vorgestellt, die mit einer Einzelmagnetron- und einer Doppelmagnetron-Anordnung abgeschieden wurden. Es konnten niedrigere spezifische Widerstände mit der Doppelmagnetron-Anordnung erzielt werden, obwohl kein Plasmaschirm mit einschränkender Aperturblende benutzt wurde.

Außerdem zeigte sich, dass mit der Doppelmagnetron-Anordnung im DC/DC mode niedrigere spezifische Widerstände erreichbar sind als im bipolaren Mittelfrequenz (MF) mode. Bei einer Substrattemperatur von 255°C wurden ITO Schichten mit einem spezifischen Widerstand von 160 $\mu\Omega\text{cm}$ mit der Doppelmagnetron-Anordnung im DC/DC mode hergestellt. Außerdem wurde bei der Doppelkatode durch Weglassen einer inneren Trennwand eine Erhöhung der dynamischen Beschichtungsrate um 60% gegenüber der Einzelkatode festgestellt. Es wird eine Vertikal-Inline-Produktionsanlage zur großflächigen Herstellung von ITO-Schichten mit Flächenwiderständen $R < 10\Omega$ vorgestellt, die mit drei Doppelmagnetron-Katoden ausgerüstet ist.

J. Strümpfel, C. May
Ardenne Anlagentechnik
GmbH
struempfel@ardenneat.de



TCO-Schichten in organischen Leuchtdioden und Displays

Wolfgang Kowalsky,
Institut für
Hochfrequenztechnik,
Technische Universität
Braunschweig
w.kowalsky@tu-bs.de

Seit der ersten Publikation über organische Elektrolumineszenz von C. W. Tang und S. A. Van Slyke wuchs die Anzahl der in diesem Feld tätigen Arbeitsgruppen aus industrieller und universitärer Forschung zwar rasch an, aber auch diese Technologie schien sich zunächst aufgrund einer ungenügenden Stabilität der OLEDs in den Kreis der zum Scheitern verurteilten Technologien einzureihen. Wider Erwarten wurde dann aber doch ein »überraschender Fortschritt in den letzten Jahren« erzielt (Stanford Resources). Neben wesentlichen Verbesserungen der photonischen Eigenschaften (>10 lm/W, >25 cd/A, Leuchtdichten ($cw @ RT$) $>10^5$ cd/m²) ist dieser Technologie insbesondere durch die erhebliche Steigerung der Lebensdauer ($>10^4$ h @ 100 cd/m²) eine zunehmende Akzeptanz zuzuschreiben. Nach jüngsten Recherchen sind weltweit bereits 55 Unternehmen in diesem Feld tätig.

Nach kurzer Diskussion des OLED-Funktionsprinzips werden die technologischen Prozesse zur OLED-Herstellung vorgestellt. In der konventionellen OLED-Struktur wird die organische Schichtenfolge auf einem TCO-beschichteten Glassubstrat abgeschieden. Der Präparation der TCO-Anode ist dabei eine zentrale Bedeutung beizumessen, da ihre Morphologie und ihre Austrittsarbeit wesentlich die Leistungsmerkmale und die Lebensdauer bestimmen. Anschließend werden OLED-Anforderungen für den Einsatz in Displays abgeleitet und Konzepte zu deren Präparation vorgestellt.