

**UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL**

Institut de Microtechnique

**VHF-Plasmaabscheidung von amorphem  
Silizium: Einfluß der Anregungsfrequenz, der  
Reaktorgestaltung sowie Schichteigenschaften**

Dissertation

vorgelegt bei der Fakultät der Wissenschaften zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. sc.)

von

Ulrich Justus Kroll

Hartung-Gorre Verlag

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

**Kroll, Ulrich Justus:**

VHF-Plasmaabscheidung von amorphem Silizium : Einfluss der  
Anregungsfrequenz, der Reaktorgestaltung sowie  
Schichteigenschaften / Ulrich Justus Kroll. - 1. Aufl. -

Konstanz : Hartung-Gorre, 1995

Zugl.: Neuchâtel, Univ., Diss., 1994

ISBN 3-89191-905-0

Alle Rechte beim Autor

Erste Auflage 1995

HARTUNG - GORRE VERLAG  
KONSTANZ

ISBN 3-89191-905-0

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

VHF-Plasmaabscheidung von amorphen Silizium: Einfluss  
der Anregungsfrequenz, der Reaktorgestaltung sowie  
Schichteigenschaften

de M. Ulrich Kroll

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

Messieurs A. Shah, G. Süss-Fink, S. Nowak (Fribourg),  
W. Fuhs (Marburg) et K.D. Ufert (Munich)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 17 décembre 1994

Le doyen



H.-H. Nägeli

*"In bunten Bildern wenig Klarheit,  
Viel Irrtum und ein Fünkchen Wahrheit ..."*

aus "Faust" von Johann Wolfgang Goethe

# VHF-Plasmaabscheidung von amorphem Silizium: Einfluß der Anregungsfrequenz, der Reaktorgestaltung sowie Schichteigenschaften

## Überblick

Wir benutzen anstatt der üblichen, standardisierten Industriefrequenz von 13,56 MHz eine Frequenz von 70 MHz, da, wie in einer früheren Studie herausgefunden wurde, eine Frequenzerhöhung von einem starken Anwachsen der Depositionsrate begleitet wird. Durch Impedanzmessungen des Plasmas, optische Emissionsspektroskopie und Spannungsmessungen an der Kathode zeigen wir im Bereich von 40-70 MHz, daß die Erhöhung der Anregungsfrequenz das Plasma verändert, und die Zunahme der Depositionsrate eine Konsequenz daraus ist. Weiterhin belegt eine Impedanzanalyse des Reaktors, daß in diesem Bereich keine Resonanzfrequenz des Reaktors liegt, und daher ein Effekt durch die Reaktorgeometrie verworfen werden kann.

Durch spektroskopische Ellipsometrie konnte nachgewiesen werden, daß aufgrund der steigenden Anregungsfrequenz die Porosität der abgeschiedenen a-Si:H-Schichten zunimmt.

Nachdem dargelegt wurde, daß die höhere Abscheiderate durch echte Plasmaeffekte hervorgerufen wird und systembedingte Artefakte auszuschließen sind, wird schließlich phänomenologisch das lichtinduzierte Degradationsverhalten dieses a-Si:H-Materials, das bei 70 MHz abgeschieden wurde, untersucht. Trotz beträchtlicher Variationen der Mikrostruktur, starker Reduzierung des Wasserstoffgehalts und der atmosphärischen Verunreinigungen können wir jedoch kein vermindertes Degradationsverhalten beobachten.

Die Reaktorausgasrate und die intrinsische Gasverunreinigung können durch die Verwendung eines Gasreinigers als hauptsächliche Kontaminationsquellen atmosphärischer Elemente in den Schichten quantitativ identifiziert und reduziert werden.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Einleitung</b> .....	1
<b>1.1 Aufbau dieser Arbeit</b> .....	2
<b>1.2 Allgemeines zum PECVD-Prozeß</b> .....	4
<b>2 Depositionssystem</b> .....	6
<b>2.1 Beschreibung des Depositionssystems</b> .....	6
2.1.1 Übersicht .....	6
2.1.2 Reaktor und Elektroden .....	7
<b>2.2 Charakterisierung des Depositionssystems</b> .....	9
2.2.1 Volumenbestimmung des Reaktors .....	9
2.2.2 Kalibrierung der Substrattemperatur .....	10
2.2.3 Mittlere Gastemperatur und Flußkalibrierung .....	11
2.2.4 Pumpgeschwindigkeit verschiedener Gasarten .....	13
2.2.5 Impedanzanalyse des Reaktors ohne Plasma .....	16
<b>2.3 Abschließende Diskussion und Zusammenfassung</b> .....	19
<b>3 Frequenzverhalten</b> .....	21
<b>3.1 Die kapazitiv gekoppelte RF-Glimmentladung (RF-GD)</b> .....	21
<b>3.2 Impedanzanalyse des Plasmas</b> .....	22
3.2.1 Kapazität und Dicke des Dunkelraums ('Sheath') .....	24
3.2.2 Leistungsdissipation in der 'Sheath' und im 'Bulk'-Plasma .....	25
<b>3.3 Optische Emission des SiH*-Radikals im 'Bulk'-Plasma</b> .....	26
<b>3.4 RF-Spannungsverhalten</b> .....	27
<b>3.5 Depositionsrate</b> .....	29
<b>3.6 Ellipsometrische Messungen an a-Si:H-Schichten</b> .....	31
<b>3.7 Zusammenfassung</b> .....	32
<b>4 Depositionsserien mit amorphem Silizium</b> .....	33
<b>4.1 Mikrostruktur und deren Charakterisierung</b> .....	33
<b>4.2 Argon- und Xenonverdünnung</b> .....	35
4.2.1 Experimentelle Details .....	35
4.2.2 Depositionsrate .....	35
4.2.3 Strukturelle Eigenschaften (Mikrostruktur) .....	36
4.2.4 Wasserstoffgehalt .....	39
4.2.5 Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen .....	40

4.2.6	Photonenabsorption in der optischen Bandlücke.....	40
4.2.7	Photo- und Dunkelleitfähigkeit.....	42
4.2.8	Untersuchungen zum Plasma.....	43
4.2.9	Abschließende Diskussion und Zusammenfassung.....	46
<b>4.3</b>	<b>Änderung der Depositionstemperatur.....</b>	<b>48</b>
4.3.1	Experimentelle Details.....	48
4.3.2	Pulverbildung im Plasma.....	48
4.3.3	Depositionsrate.....	49
4.3.4	Mechanische Filmspannungen.....	50
4.3.5	Strukturelle Eigenschaften (Mikrostruktur).....	50
4.3.6	Wasserstoffkonzentration der a-Si:H-Filme.....	54
4.3.7	Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration.....	54
4.3.8	Photonenabsorption in der optischen Bandlücke.....	55
4.3.9	Photo- und Dunkelleitfähigkeit.....	57
4.3.10	Abschließende Diskussion und Zusammenfassung.....	58
<b>4.4</b>	<b>Filmverunreinigungen.....</b>	<b>59</b>
4.4.1	Filmkontamination und Depositionsrate bzw. Plasmaleistung.....	61
4.4.2	Ausgasrate des Reaktors und Gasqualität.....	63
4.4.3	Degradationsverhalten.....	65
4.4.4	Abschließende Diskussion und Zusammenfassung.....	67
<b>5</b>	<b>Gesamtzusammenfassung.....</b>	<b>69</b>
<b>6</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>72</b>
<b>6.1</b>	<b>Reinigungsmethoden.....</b>	<b>72</b>
6.1.1	Substrate.....	72
6.1.1.1	Glassubstrate.....	72
6.1.1.2	Kristalline Silizium-Substrate.....	73
6.1.1.3	Aluminiumfolie für SAXS-Messungen.....	73
6.1.2	Substrathalter und Elektrodenplatte.....	73
<b>6.2</b>	<b>Substrate und Depositionsablauf.....</b>	<b>73</b>
<b>6.3</b>	<b>Methoden der Schichtcharakterisierung.....</b>	<b>74</b>
6.3.1	Bestimmung der Schichtdicken.....	74
6.3.2	Bestimmung der Schichtspannungen.....	74
6.3.3	'Small Angle X-ray Scattering'-Messung.....	74
6.3.4	Spektroskopische Ellipsometrie im UV-Bereich.....	76
6.3.5	IR-Spektroskopie.....	77
6.3.5.1	Bestimmung der Absorption aus der Transmission.....	78
6.3.5.2	Bestimmung des Wasserstoffgehaltes.....	79
6.3.5.3	Bestimmung des Mikrostrukturparameters R.....	80
6.3.6	Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS).....	82
6.3.7	Leitfähigkeitsmessungen.....	83
6.3.8	'Secondary Ion Mass Spectroscopy' (SIMS).....	84
6.3.9	Lichtinduzierte Degradation der a-Si:H-Schichten.....	85
<b>7</b>	<b>Referenzen.....</b>	<b>87</b>

# I EINLEITUNG

Amorphes, wasserstoffhaltiges Silizium (a-Si:H) wurde per Zufall von Chittick [Chittick 1969] durch eine induktiv gekoppelte RF-Glimmentladung (RF-GD: 'Radiofrequency-Glow-Discharge') in Silangas entdeckt. Danach deponierten Spear und LeComber gezielt a-Si:H-Material durch eine RF-Glimmentladung bei 13,56 MHz und untersuchten seine elektrooptischen Eigenschaften [LeComber 1970]. Aufgrund seines eingebauten Wasserstoffs, der freie Siliziumbindungen absättigt, bekommt dieses Material gegenüber amorphem Silizium ohne Wasserstoff ausgezeichnete elektrooptische Eigenschaften. Als es später sogar gelang, das a-Si:H-Material erfolgreich sowohl n- als auch p-leitend zu dotieren [Spear 1975], gewann dieser Dünnschichtmaterial für die Herstellung von billigen Solarzellen [Carlson 1977] und anderen Bauelementen an Beachtung. Diese Resultate erregten weltweites Interesse, und viele Gruppen begannen mit seiner Deposition und Untersuchung. Abgesehen von einigen exotischen Depositionstechniken, hat die 'Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition' (PECVD) in der kapazitiven Konfiguration mit einer elektrischen Plasmaanregung bei der Standardindustriefrequenz von 13,56 MHz die größte Verbreitung gefunden. Nur wenige Gruppen fingen an, bei anderen Frequenzen zu arbeiten, z. B.: 27,12 MHz [Kausche 1989], 40,68 MHz [Spear 1981], 110 MHz [Chatham 1989], 144 MHz [Oda 1988] und 250 MHz [Zedlitz 1992, Heintze 1993].

In unserem Labor hat sich die Verwendung von 70 MHz (VHF-Bereich: 'Very High Frequency') etabliert, nachdem Curtins et al. [Curtins 1987] im untersuchten Bereich von 25 bis 150 MHz bei dieser Frequenz ein Maximum in der Depositionsrate gefunden haben.

Ein bis heute noch bestehender Mangel des a-Si:H-Materials ist, daß es bei Beleuchtung degradiert (Stabler-Wronski-Effekt), und sich somit der Wirkungsgrad der a-Si:H-Solarzellen beim Einsatz verschlechtert. Obwohl die Degradation nach einer gewissen Beleuchtungsdauer sätigt, und sich das a-Si:H-Material dann nicht mehr verschlechtert, verliert es dadurch an Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen Solarzellenmaterialien.

Trotz intensiver Forschung in den vergangenen Jahren gelang es noch nicht, den genauen Mechanismus bzw. die Ursache des Stabler-Wronski-Effekts (SWE) zu identifizieren und in Fachkreisen herrschen teils kontroverse Ansichten und Meinungen darüber. Dennoch werden ansatzweise bestimmte Filmeigenschaften und Mechanismen diskutiert, die mit dem SWE im Zusammenhang stehen sollen, und durch deren Beherrschung dieser vielleicht reduziert werden kann.

Durch die Tatsache, daß die Degradation mit einer Erhöhung der Elektronenspindichte der Defekte einhergeht, entwickelten Stutzmann et al. ihr 'Weak Bond Breaking'-Modell [Stutzmann 1985a], welches einen mikroskopischen Mechanismus vorschlägt. Das Vorhandensein einer gewissen Anzahl schwacher Silizium-Siliziumbindungen ist eine Folge der amorphen Struktur. Weiterhin können vorhandene mechanische Spannungen in den Schichten ebenfalls zu einer Verminderung der Bindungsenergien führen. Stutzmann et al. gehen davon aus, daß durch die freiwerdende Energie einer bimolekularen Rekombination eines Elektron-Loch-Paares eine schwache Silizium-Siliziumbindung im amorphen Netzwerk aufgebrochen werden kann. Um zu verhindern, daß die gebrochenen Si-Bindungen wieder eine Rückreaktion eingehen können, muß sich ein bewegliches, benachbartes H-Atom zwischen die beiden ungesättigten Bindungen setzen und sie dadurch räumlich trennen.

Da besonders bewegliche H-Atome und schwache Si-Si-Bindungen an den Oberflächen von Mikrokavitäten ('Microvoids') zu finden sind, wurde die Idee aufgebaut, daß die Mikrostruktur der a-Si:H-Schichten mit der lichtinduzierten Degradation verknüpft ist [Carlson 1986], und diese durch eine geeignete Mikrostruktur reduziert werden kann. Tatsächlich wurde beobachtet, daß eine reduzierte Mikrostruktur bzw. ein verminderter 'Microvoid'-Anteil in den intrinsischen

a-Si:H-Schichten den Wirkungsgrad von Solarzellen heraufsetzt und zusätzlich die lichtinduzierte Degradation des Zellenwirkungsgrades verringert [Guha 1992].

Vanecek et al. haben, ermutigt durch Degradationsexperimente an wasserstoffarmen Schichten ('Hot-wire'-Schichten), das Modell noch erweitert. Sie haben abgeschätzt, daß für die Absättigung der ungesättigten Bindungen, den sogenannten 'Dangling Bonds', im amorphen Netzwerk ein Wasserstoffgehalt von ca. 2% völlig ausreichend ist [Vanecek 1991, 1992]. Da der übliche Wasserstoffgehalt der Standard-PECVD-Schichten aber ca. 10% beträgt, wird ein Großteil des Wasserstoffs nicht für die notwendige Absättigung von gebrochenen Bindungen benötigt und wirkt nur störend, indem er sich zwischen gebrochene Si-Si Bindungen setzen kann und eine Rückreaktion verhindert.

Eine andere mögliche Ursache für das Auftreten der Degradation wurde von Redfield et al. [Redfield 1991] erörtert. Sie schlagen einen Mechanismus vor, wonach der SWE auf vorhandene Filmverunreinigungen im a-Si:H zurückzuführen ist.

Effusionsmessungen des Wasserstoffes legen nahe, daß unsere Schichten sich strukturell von den üblichen 13,56 MHz Standardschichten unterscheiden. Daher liegt die Motivation für diese Arbeit in der Untersuchung des Verhaltens von a-Si:H-Filmen, die bei einer höheren Anregungsfrequenz (70 MHz) abgeschieden wurden. Einer der Schwerpunkte liegt hierbei auf den phänomenologischen Untersuchungen des Degradationsverhaltens unserer VHF-Schichten, wie sie im Falle von 13,56 MHz Standardschichten schon vielfach und seit längerem vorhanden sind. Neben dem allgemeinen Degradationsverhalten wurde, ähnlich wie in anderen Studien, an 13,56 MHz Standardschichten überprüft, inwiefern bei unserem VHF-GD deponierten a-Si:H eine Veränderung der anfangs erwähnten Materialeigenschaften die lichtinduzierte Degradation beeinflusst.

Vorab muß jedoch sichergestellt bzw. ausführlich untersucht werden, wie die höheren Anregungsfrequenzen in das Plasma selbst eingreifen und dieses verändern. Bevor also überhaupt die Materialeigenschaften detailliert studiert werden, sollte bekannt sein, welche Veränderungen die höhere Anregungsfrequenz im Plasma hervorruft, ob ein Effekt der Anregungsfrequenz plasmaintern überhaupt existiert oder ob dieser nicht depositionssystembedingt ist.

Um Effekte aufzudecken, die von der Konstruktion des Depositionssystems stammen und somit nicht allgemeingültig sind, ist eine Charakterisierung des Systemverhaltens notwendig. So können sich z.B. vorhandene Resonanzen des Depositionssystems in bestimmten Anregungsfrequenzbereichen stark auf das Plasma und damit auf die Filmdeposition auswirken. Wenn man die Impedanz des Depositionssystems kennt, kann man diesen Sachverhalt überprüfen und derartige Effekte ausschließen.

Durch eingehende Untersuchungen oben genannter Möglichkeiten konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß die Erhöhung der Abscheiderate ein tatsächlicher Frequenzeffekt ist und auf Veränderungen im Plasma zurückzuführen ist. Ein maßgeblicher Einfluß, bedingt durch die Geometrie der Kathode und des Reaktors, kann in unserem Fall verworfen werden. Unsere a-Si:H-Schichten weisen bei einer bedeutend höheren Abscheiderate qualitativ dasselbe Degradationsverhalten auf wie übliche 13,56 MHz Standardschichten.

## 1.1 Aufbau dieser Arbeit

Diese Arbeit gliedert sich in drei Hauptteile. Einen, der das Depositionssystem behandelt, einen, in dem die Effekte der Plasmaanregungsfrequenz diskutiert werden und einen, der ausschließlich die Filmdeposition und die Degradation betrifft.

### Teil I:

Hier wird der **Aufbau des VHF-GD-Depositionssystems** umrissen. Anschließend werden die Resultate der durchgeführten Systemcharakterisierung dargestellt, denn nur bei genauer Kenntnis des Systemverhaltens können die relevanten Depositionsbedingungen ermittelt und depositions-systembedingte Artefakte aufgedeckt werden. Dazu wurden folgende wichtige Systemgrößen und Abhängigkeiten untersucht und ermittelt:

das **Volumen des Reaktors**, dessen Kenntnis notwendig ist, um ständig eine genaue Gasflußmessung vornehmen zu können. Die Erfahrung lehrte uns, daß eine ständige Funktionsüberprüfung der Flußmesser dringend notwendig ist, da die vom Werk angegebene Kalibrierung der Flußmesser über einen längeren Zeitraum oft eine beträchtliche Drift aufweist.

die **exakte Temperatur des Substrates** in einem großen Temperaturbereich für verschiedene Silangasdrücke.

die **mittlere Silangastemperatur** im Reaktor in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

die **Pumpgeschwindigkeit der Prozeßpumpe** für verschiedene Gasdrücke und Gasarten, um bei Verwendung von Gemischen den Grad der Entmischung abschätzen zu können.

das **Impedanzverhalten des Reaktors bzw. der Kathode** in Abhängigkeit der Frequenz, um die Resonanzfrequenzen des Depositionssystems zu ermitteln.

### Teil II:

Im zweiten Teil wird das Plasmaverhalten und dessen Einfluß auf die Filmstruktur bei verschiedenen Anregungsfrequenzen studiert. Hierzu wurde das Frequenzverhalten der **Plasmalimpedanz**, der **Spannung an der Kathode** und der **optischen Emission** im Plasmavolumen ('Bulk'-Plasma) untersucht. Aus den Interpretationen der Ergebnisse kann der Anstieg der Depositionsrate erklärt und als **Plasmafrequenzeffekt** eingestuft werden. Mittels **spektroskopischer Ellipsometrie** wird der Einfluß der Anregungsfrequenz auf die Schichtstruktur dargestellt. In einer früheren Studie [Curtins 1987a] wurde schon gezeigt, daß Defektdichte, Urbachenergie und Photoleitfähigkeit sehr wenig bzw. gar nicht von der Anregungsfrequenz beeinflußt werden.

### Teil III:

Nachdem die Effekte der Anregungsfrequenz auf das Plasma und die Filmstruktur nachgewiesen wurden, wird im dritten und letzten Teil, anhand speziell deponierter Serien, phänomenologisch dargestellt, inwiefern sich eine veränderte Mikrostruktur, eine Verminderung des Wasserstoffgehalts und eine Reduktion der Filmverunreinigungen auf das Degradationsverhalten unserer VHF-GD-Schichten auswirken. Besonders viel Sorgfalt wurde auf die ausreichende Charakterisierung der komplexen Mikrostruktur verwendet. Die Veränderung in der **Mikrostruktur** der Schichten wurde durch Infrarot-Spektroskopie (IR), 'Small Angle X-ray Scattering' (SAXS)- und ellipsometrische Messungen nachgewiesen. Ebenfalls durch IR-Spektroskopie wurde der Wasserstoffgehalt der Schichten ermittelt. Die **Filmverunreinigungen** wurden durch 'Secondary Ion Mass Spektroskopie' (SIMS) detektiert.

Um die Stabilität der Schichten zu klassifizieren, wurden jeweils vor und nach der Lichtdegradation die Defektdichte, die Photo- und die Dunkelleitfähigkeit der einzelnen Schichten verglichen. Die optischen Parameter - wie die Defektabsorption, die Urbachenergie und die optische Bandlücke - wurden durch die photothermale Deflektionsspektroskopie (PDS) bestimmt. Neben der Schichtcharakterisierung und der Untersuchung der Schichtstabilität werden in Kapitel 4.1 (Edelgasverdünnung) noch Plasmauntersuchungen (optische Emissionsspektroskopie und Analyse der Ionenzusammensetzung) vorgenommen und mit den beobachteten Schichteigenschaften korreliert.

In Kapitel 4.2 wird der Einfluß der Depositionstemperatur im Bereich von 200-400°C auf Schichteigenschaften und Pulverbildung in der Plasmaphase diskutiert. Selbstverständlich wurden auch die Proben dieser Serie der Degradation durch Licht unterzogen.

Schließlich werden in Kapitel 4.3 die hauptsächlichen Ursachen der Filmkontamination bzw. die Quellen der Fremdstoffe identifiziert und deren Anteil an der gesamten Filmverunreinigung abgeschätzt. Die Kontamination wurde durch 'Secondary Ion Mass Spectroscopy' (SIMS) gemessen. Durch die Verwendung eines Gasreinigers und der Einbeziehung von gewonnenen Erkenntnissen gelang es uns, extrem reine Schichten herzustellen. Ebenso wurde an diesen Filmen, die verschiedene Verunreinigungsniveaus aufweisen, das Degradationsverhalten untersucht.

Am Schluß jedes Teils wird eine Zusammenfassung gegeben und meistens werden die gewonnenen Resultate noch ergänzend diskutiert. Vor dem Anhang befindet sich die Zusammenfassung der gesamten Arbeit und die daraus gewonnenen Erkenntnisse. Im Anhang, der das Ende der Arbeit bildet, wird ausführlich auf die verwendeten Charakterisierungsmethoden, ihre Probleme und Aussagen eingegangen. Für Informationen über die Substratreinigungsmethoden, die verwendeten Substrate und den Depositionsablauf verweisen wir ebenfalls auf den Anhang.

## 1.2 Allgemeines zum PECVD-Prozeß

Das Konzept der 'Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition' ist aus dem CVD-Prozeß abgeleitet, bei dem ein geeignetes Gas thermisch an einer heißen Fläche zersetzt wird, was zu einer Deposition von dünnen Schichten führt. Beim CVD-Prozeß sind die oft erforderlichen hohen Depositionstemperaturen, die die Produktionskosten steigern und die Substratauswahl beschränken, von Nachteil. Dahingegen wird beim PECVD-Prozeß durch ein zusätzliches Plasma die Gaszerersetzung verstärkt, was dazu führt, daß die Depositionstemperatur beträchtlich gesenkt werden kann. Die Standarddepositionstemperatur für das amorphe Silizium beträgt bei der PECVD ca. 200°C. Für eine CVD-Deposition des a-Si:H sind mindestens 550°C erforderlich.

Die Plasmen, die für die Deposition des amorphen Siliziums (a-Si:H) verwendet werden, sind nur schwach ionisiert. Der Ionisierungsgrad liegt bei ca.  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$ . Außerdem ist dieses Plasma nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, da die Elektronentemperatur ca. 4500 K (4 eV) und die Iontemperatur ca. 500 K betragen. Wegen dieser geringen Iontemperatur wird hierbei auch von einem kalten Plasma gesprochen.

Die hochenergetischen Elektronen können ihre Energie durch Stöße auf die Gasmoleküle übertragen, worauf diese entweder dissoziieren und Radikale bilden, die eine Deposition herbeiführen, oder einfach nur in einen angeregten Zustand übergehen. Die Möglichkeiten der jeweiligen Reaktionen sind im allgemeinen sehr mannigfaltig. Um zu verhindern, daß eine Abkühlung der Elektronen stattfindet und das Plasma erlischt, muß dem Plasma ständig Energie von außen zugeführt werden. Dies geschieht durch ein elektrisches Feld, das die Elektronen beschleunigt.

Im einfachsten Fall wird eine Gleichspannung (DC-Entladung) an zwei in das Gas eingebrachte, parallele, leitfähige Elektrodenplatten angelegt. Die Deposition führt jedoch zu einer Belegung der Elektrodenoberflächen, die im Fall eines isolierenden Materials den weiteren Stromfluß stört bzw. behindert und zu Aufladungen führt. Aus letzteren Gründen ist auch eine Abscheidung auf Glas bzw. nichtleitende Substrate durch eine DC-Entladung mit Schwierigkeiten verbunden. Dieses Problem kann umgangen werden, indem an die Elektroden eine Radiofrequenz (z.B. 13,56 MHz) angelegt wird. Da hier der Strom zum größten Teil aus einem kapazitiven Verschiebestrom besteht, stören die dünne isolierende Schicht und das isolierende Substrat nicht mehr. Dieses Prinzip wird kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz-Entladung genannt und ist ohne Zweifel das meistbenutzte. Weniger Verbreitung hat die induktive Einkopplung, bei der die Hochfrequenz an eine um das Reaktionsgefäß gewickelte Spule angelegt wird.

In dieser Studie wurde ausschließlich die kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz-Glimmentladung (RF-GD: 'Radio Frequency-Glow Discharge') benutzt.

## 2 DEPOSITIONSSYSTEM

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf den Aufbau des Depositionssystems und seine wesentlichen Komponenten eingegangen. Der zweite Teil befaßt sich mit der Systemcharakterisierung, durch die wir die nötige Kenntnis von systembedingten Abhängigkeiten und Effekten erlangen.

### 2.1 Beschreibung des Depositionssystems

#### 2.1.1 Übersicht

Das Herzstück des Depositionssystems sind die beiden Elektroden (Kathode und Anode) und die Vakuumkammer; zusammen bilden sie den Reaktor. An der oberen, geerdeten Elektrode, der Anode, ist das Substrat montiert. Die untere Elektrode ist über ein Impedanzanpassungsnetzwerk - kurz 'Match-Box' - mit der Hochfrequenz(HF)-Quelle im Radiofrequenzbereich verbunden. Zwischen der HF-Quelle und der 'Match-Box' ist ein 'Standing-Wave-Ratio'(SWR)-Meter in das 50  $\Omega$  Koaxialkabel eingesetzt. Das 'SWR-Meter' dient dazu, sowohl die Vorwärtsleistung als auch die reflektierte Leistung zu messen. Durch die 'Match-Box' läßt sich die Ausgangsimpedanz des Verstärkers (50  $\Omega$ ) an die Reaktorimpedanz anpassen, wodurch die Rückstreuung der HF-Leistung minimalisiert werden kann.

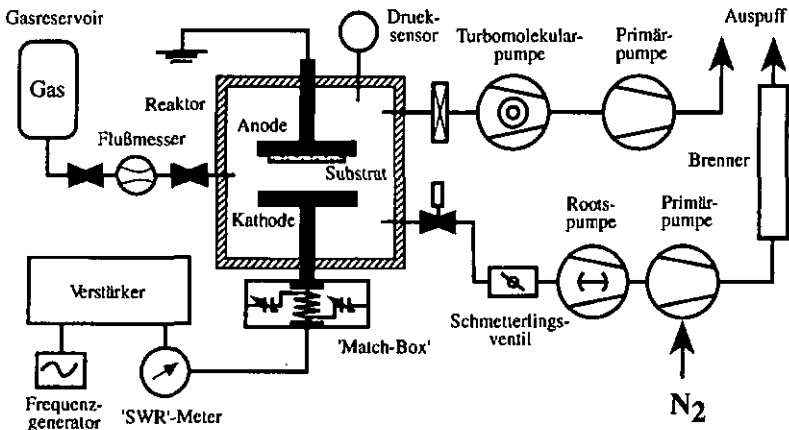


Fig. 2.1: Schema des Depositionssystems mit all seinen wesentlichen Komponenten. (Schema wurde modifiziert aus Ref. [Prasad 1991] übernommen)

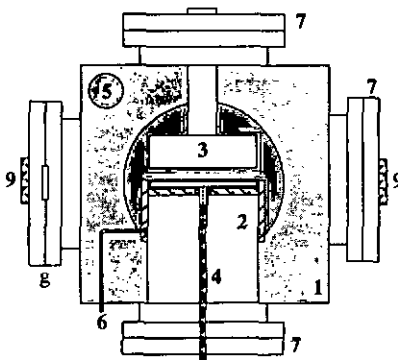
Die Turbomolekularpumpeneinheit, bestehend aus Turbomolekular- und Primärpumpe, sorgt für die Evakuierung des Reaktors auf Hochvakuum; dadurch werden Fremdgasatome aus dem Reaktor entfernt. Die beiden Elektroden und die Reaktorwände werden durch fest installierte Heizleiter während der Pumpzeit geheizt, um deren Oberflächen auszugasen. Nach einer Ausheizzeit von 12 Stunden wird bei abgekühltem Reaktor und kalten Elektroden ein Druck von  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar erreicht.

Die Rootspumpeneinheit, bestehend aus Roots- und Primärpumpe, dient als Prozeßpumpe während der Plasmadeposition. Dabei fließt frisches Prozeßgas (in unserem Fall Silangas) von der Gasflasche über einen Flußregler, der die Gasmenge mißt und regelt, in den Reaktor ein. Gleichzeitig pumpt die Prozeßpumpe das teilweise verbrauchte Gas ab. Das Schmetterlingsventil regelt die Pumpgeschwindigkeit, um im Reaktor einen wählbaren, konstanten Prozeßdruck einzustellen. Er liegt gewöhnlich zwischen 0,1 und 0,5 mbar und wird durch ein kapazitives Manometer gemessen.

Da Silangas bei Sauerstoffkontakt sofort explodiert, wird dem abgepumpten Prozeßgas in der Primärpumpe der Rootspumpeneinheit durch das Gasballastventil inerten Stickstoff zugeführt. Das Gasgemisch wird dann über die Auspuffleitung der Primärpumpe einem Brenner zugeleitet, wo das restliche Silangas an einer ca. 800°C heißen Metalloberfläche thermisch zu Silizium zersetzt und anschließend ins Freie geleitet wird.

### 2.1.2 Reaktor und Elektroden

Nach der kurzen Erläuterung des gesamten Depositionssystems wird im folgenden auf die Reaktorkammer eingegangen. Figur 2.2 zeigt schematisch den Depositionsreaktor und seinen inneren Aufbau. Die würfelförmige Stahlkammer (1) ist an jeder Seitenfläche mit einem 150 mm und zwei 35 mm 'ConFlat'-Flanschen (7), die nicht in Figur 2.2 eingezeichnet sind, versehen. Durch die Ladetüre (8), die durch einen Viton-O-Ring abgedichtet ist, kann das Substrat mittels eines Substratschlittens schnell auf die fest installierte Anode (3) an- und abmontiert und kleinere Säuberungsarbeiten durchgeführt werden. Am oberen und unteren 'ConFlat'-Flansch sind die beiden Elektroden (2, 3) angeschraubt und durch einen 'ConFlat'-Kupferring abgedichtet. Am hinteren Flansch (im Schema verdeckt) ist die Turbomolekularpumpe über ein UHV-Schieberventil angebracht. Zwei horizontale, gegenüberliegende Flansche (einer davon ist die Ladetüre) sind mit Fenstern (9) versehen, um das Plasma beobachten und optische in-Situ-Diagnostikmethoden anwenden zu können. Durch ein Edelstahlrohr wird Prozeßgas von der Flasche in den Kathoden-'Shield' (Fig. 2.3) eingeleitet. Das Prozeßgas in der Kammer wird über den 35 mm 'ConFlat'-Flansch (5) und dem anschließenden UHV-Eckventil von der Rootspumpe abgesaugt. Die Anode ist durch eine dicke, flexible Kupferlitze (4) elektrisch mit dem Ausgang der 'Match-Box' verbunden.



- 1: Reaktorkammer
- 2: Kathode
- 3: Anode
- 4: Kupferlitze von der 'Match-Box'
- 5: Ausgang zur Rootspumpe
- 6: Gaszuführung
- 7: 'ConFlat'-Flansche
- 8: Ladetüre
- 9: Fenster

Fig. 2.2: Reaktorschema (Seitenansicht)

Besonders viel Sorgfalt wurde auf die Konstruktion der beiden Elektroden, d.h. der Anode und insbesondere der Kathode verwendet, um vakuum-, hochfrequenz- und heiztechnische Probleme

aufeinander abzustimmen. Oft mußten jedoch Kompromisse eingegangen werden, da z.B. eine einwandfreie hochfrequenztechnische Lösung mit anderen Anforderungen nicht kompatibel ist.

Im Vergleich zur Kathode ließ sich die Anode relativ einfach realisieren, da sie in allen Teilen auf Massepotential liegt. Der Heizleiter (Thermokoax) wurde im Inneren der hohlen Anode montiert und die Enden des Heizleiters durch das Rohr nach außen geführt. Durch den immer vorhandenen Atmosphärendruck im Inneren der Anode herrscht ein ausreichend guter Wärmekontakt zwischen Heizleiter und Anode, um eine lokale Überhitzung bzw. das Durchbrennen des Heizleiters zu vermeiden. Ebenfalls durch das Rohr wurde ein Temperaturmeßfühler des Typs Pt-100 eingeführt und am Anodenboden fixiert.

Nachdem aus einem vorab gefertigten Prototyp einer Kathode wichtige Erkenntnisse und Erfahrungen gesammelt wurden, konnte schließlich die hier beschriebene Kathode gefertigt werden.

Um starke Temperaturgradienten zwischen den Elektroden bzw. im Plasma zu vermeiden, versahen wir die Kathode ebenfalls mit einer Heizung. Die Elektrodenplatte ( $\varnothing$  133 mm) wurde direkt an das sich im Vakuum befindliche Ende der HF-Zuführung montiert. Gehalten vom Metallstab der HF-Zuführung, ist die Elektrodenplatte - elektrisch gegen Masse isoliert - ca. 2 mm über dem Boden des Kathodentopfs fixiert. Ein Brennen des Plasmas zwischen der Elektrodenplatte und dem auf Masse liegenden Boden des Kathodentopfs ist nahezu unmöglich (Paschen-Gesetz), da dieser Abstand bei den von uns verwendeten Drücken (maximal 0,4 mbar) und Depositionsbedingungen in der Größenordnung der Dunkelraumdicke des Plasmas liegt. Am anderen, atmosphärenseitigen Ende der HF-Zuführung wurde eine Kupferlitze angebracht, über die die HF-Leistung eingespeist wird. Um eine starke kapazitive Ankopplung der Hochfrequenz an die Seele des Thermokoaxialheizleiters zu vermeiden, muß dessen Außenleiter unbedingt auf Massepotential liegen. Daher wurde der Heizdraht an den atmosphärenseitigen Kathodenboden angebracht und die Elektrodenplatte der Kathode durch die Strahlungswärme und die Gaskonvektion geheizt.

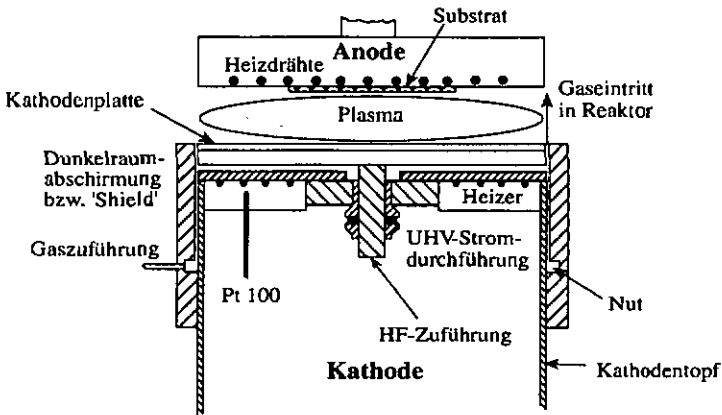


Fig. 2.3: Schema der Kathode

Über den Kathodentopf wird die ringförmige Abschirmung (der 'Shield') gestülpt. Sie verhindert, aus schon genannten Gründen (Dunkelraumabschirmung), ein Brennen des Plasmas zwischen dem Rand der Kathodenplatte und dem Mantel des Kathodentopfes. Zusätzlich bildet der 'Shield' eine Art Duschkopf für den Gaseintritt in den Reaktor. Hierfür wurde der 'Shield'-Ring ab der Höhe der Gaszuführung bis nach oben ein wenig größer (1 mm) ausgedreht als der

Außendurchmesser des Elektrodentopfes, wodurch zwischen beiden ein Spalt entsteht. Außerdem ist in Höhe der Gaszuführung eine quadratische Nut in den 'Shield' eingestochen. In diese wird frisches Prozeßgas über eine Edelstahlleitung zwischen 'Shield' und Kathodentopf eingelassen. Dadurch, daß der Leitwert des Gases in der Nut höher ist als in dem 0,5 mm schmalen und 3 cm langen Spalt, wird eine homogene Druckverteilung des Gases in der ganzen Nut erzielt. Somit strömt frisches Prozeßgas rundherum gleichmäßig durch den Spalt um die Kathodenplatte in das Vakuum bzw. Plasma ein. Ein weiterer nützlicher Effekt dieser Kathodenkonstruktion ist, daß sich das Prozeßgas, das in der Edelstahlleitung und der Gasflasche Raumtemperatur aufweist, während der Passage durch den Spalt an dem heißen Elektrodentopf erwärmt. Das Gas wird also schon vorgewärmt der Plasmazone zugeführt.

## 2.2 Charakterisierung des Depositionssystems

### 2.2.1 Volumenbestimmung des Reaktors

Prinzipiell ist die genaue Kenntnis des Reaktorvolumens für die Schichtdeposition nicht nötig. Ist das Kammervolumen jedoch bekannt, läßt sich mittels der Druckanstiegsmethode schnell und einfach eine Kalibrierung der Flußmesser vornehmen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Flußmesser, vor allem die der Silanleitung, im Laufe der Zeit eine beträchtliche Drift aufweisen können. Sollte daher Ist- und Sollwert des Flusses zu stark differieren, können die Kalibrationskonstanten der Flußmesser korrigiert werden. Ohne ständige Kalibrierung bleibt diese Drift jedoch unerkannt und führt zu Depositionen mit falschen Flußwerten. Eine regelmäßige Kontrolle ist deshalb dringend zu empfehlen.

Eine einfache und direkte Methode, um das Volumen zu ermitteln, wäre es, die Kammer mit Wasser auszulitem. Eine weniger nasse Methode, unter Verwendung eines Testvolumens und der allgemeinen Gasgleichung, führt aber ebenfalls zum Ziel. Zu diesem Zweck wurde eine kleine Testkammer, deren genaues Volumen (1,83 l) aus ihren Abmessungen errechnet wurde, über ein Absperrventil zusätzlich mit der Kammer verbunden. Die Testkammer, die mit einem kapazitiven Manometer versehen war, wurde auf einen bestimmten Druck (ca. 10 mbar) mit Stickstoffgas aufgefüllt. Durch Öffnen des Absperrventils floß dann ein Teil des Stickstoffs in den vorher auf Hochvakuum evakuierten Reaktor über, und ein neuer, gemeinsamer Gleichgewichtsgasdruck stellte sich im Reaktor und dem Testvolumen ein.

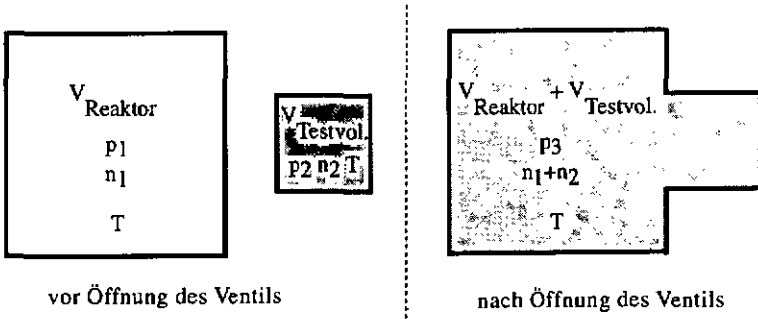


Fig. 2.4: Volumenbestimmung mittels Testvolumen (bei konstanter Temperatur)

Aus der allgemeinen Gasgleichung und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Temperatur vor und nach dem Überströmen des Stickstoffgases identisch ist, kann, gemäß folgenden Gleichungen, das Kammervolumen  $V_{\text{Reaktor}}$  aus  $p_3$  und bekanntem  $V_{\text{Testvolumen}}$  berechnet werden:

$$p_3 \cdot (V_{\text{Reaktor}} + V_{\text{Testvolumen}}) = (n_1 + n_2) \cdot k \cdot T \quad (2-1)$$

$$p_2 \cdot V_{\text{Testvolumen}} = n_2 \cdot k \cdot T,$$

wobei  $n_1$  gegenüber  $n_2$  vernachlässigt werden kann, da der Reaktordruck  $p_1$  vor Öffnen des Ventils in diesem Fall kleiner als  $10^{-5}$  mbar war.

Das Experiment wurde für verschiedene Ausgangsdrücke  $p_2$  mehrmals wiederholt und daraus das statistische Mittel für das Reaktorvolumen  $V_{\text{Reaktor}}$  bestimmt. Aus diesem Experiment wurde ein Volumen  $V_{\text{Reaktor}}$  von  $32,3 \pm 0,1$  l ermittelt. Dieses deckt sich mit dem überschlagenen Wert, der aus der Reaktorgeometrie abgeschätzt wurde.

Unabhängig von dieser Methode wurde das Resultat noch durch die Druckerhöhung pro Zeiteinheit unter bekannten Argon-, Wasserstoff- und Silanflüssen in den Reaktor verifiziert. Hierbei wurden neue, qualitativ hochwertige Flußmesser benutzt und die Kalibrierungsfaktoren der verschiedenen Gase dem Manual entnommen. Die ermittelten Volumina für verschiedene Flüsse und Gase streuten statistisch mit einer Abweichung von ca. 1 l um den Wert 30,9 l.

Die Mittelwerte beider Methoden weichen nur ca. 5% voneinander ab und liegen im Rahmen der Meßunsicherheit.

## 2.2.2 Kalibrierung der Substrattemperatur

Die Temperatur wird während der Deposition von einem in die Elektrode eingebauten Pt-100 Thermofühler gemessen. Diese Temperatur wird an einen Regler übergeben, der den Heizleiter der Elektrode ansteuert und diese auf der eingestellten Solltemperatur hält. Durch eine schlechte thermische Leitfähigkeit des Substrates, nicht optimalen Wärmekontakt zwischen Substrat und Substrathalter und Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion ist zu erwarten, daß die Temperatur direkt auf der Substratoberfläche tiefer ist als die im Heizblock gemessene. Um diesen Einfluß zu kennen, ist es daher notwendig, eine Kalibrierungskurve aufzunehmen. Zu diesem Zweck wurde mittels einer Metallscheibe ein zusätzliches Pt-100 direkt auf das an diesem Punkt mit Leitsilber beschichtete Substratglas geklemmt und verschiedene Depositionsbedingungen (ohne Plasma) durchgeführt.

Aus Figur 2.5 ist ersichtlich, daß tatsächlich eine Temperaturdifferenz zwischen Substrat und Heizblock besteht. Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit vom Reaktordruck und der Reaktorwandtemperatur festgestellt. Flußänderungen oder ein anderer Gastyp ergaben jedoch keinen meßbaren Einfluß.

Am tiefsten ist die Substrattemperatur im Hochvakuum bei ungeheizten Reaktorwänden. Allein durch das Aufheizen der Reaktorwände wird die Substrattemperatur durch deren Strahlungswärme erhöht.

Durch Druckerhöhung von Hochvakuum in den Bereich von  $10^{-1}$  mbar erhöht sich die Substrattemperatur weiter. Neben der nun vorhandenen Gaskonvektion ist das hauptsächlich auf einen verbesserten Wärmeaustausch zwischen Substrat und Substrathalter zurückzuführen. Mikroskopisch betrachtet besteht zwischen dem Substrat und dem Halter, abgesehen von einigen wenigen direkten Auflagepunkten, ein sehr schmaler Spalt, über den der Wärmefluß zu erfolgen hat. Im Hochvakuum geschieht dies hauptsächlich durch Strahlung. Sind jedoch genügend Gasatome

in diesem Spalt vorhanden, übernehmen diese, durch Stöße zwischen Halter und Substrat, den Wärmetransport. Aufgrund der Zunahme der Gasdichte verbessert sich daher mit steigendem Druck die thermische Leitfähigkeit des Gases. Der Vollständigkeit halber muß noch erwähnt werden, daß die Wärmeleitfähigkeit bei steigendem Druck nur solange rapide zunimmt, wie die Spaltabmessungen klein gegen die mittlere freie Weglänge der Gasatome sind. Danach strebt die Wärmeleitfähigkeit des Gases einen konstanten Wert an.

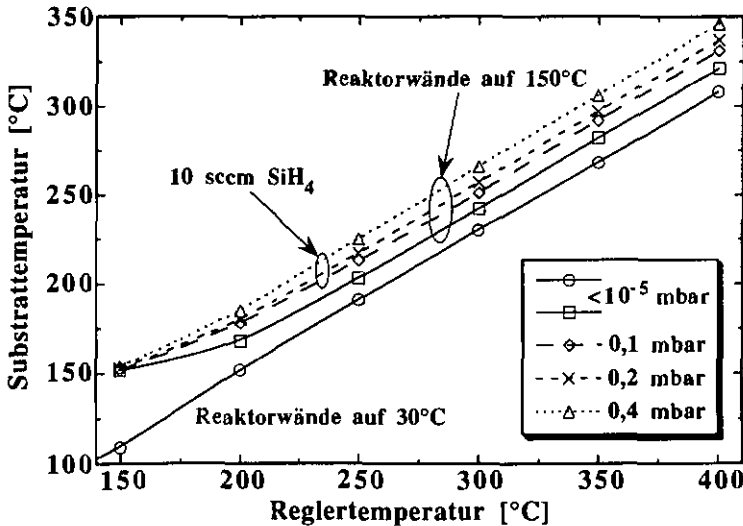


Fig. 2.5: Substrattemperatur in Abhängigkeit der eingestellten Reglertemperatur (annähernd gleicher Sollwert für Kathode und Anode) für verschiedene Gasdrücke und Reaktorwandtemperaturen.

Mittels der gemessenen Kalibrierungskurve kann nun die effektive Substrattemperatur für die gängigen Depositionsbedingungen und Plasmaleistungen bis zu  $\pm 10^\circ\text{C}$  genau bestimmt werden.

Ferner wurde von K. Prasad [Prasad 1991] beobachtet, daß das vorhandene Plasma die Substrattemperatur zusätzlich erhöht. Er hat bei einem 20 W Wasserstoffplasma einen weiteren Temperaturzuwachs von  $20^\circ\text{C}$  gemessen.

Alle angegebenen Depositionstemperaturen beziehen sich auf die in Figur 2.5 gemessenen Substrattemperaturen ohne Einbeziehung des Plasmas.

### 2.2.3 Mittlere Gastemperatur und Flußkalibrierung

Während das Prozeßgas, das sich in der Leitung vor dem Reaktor noch auf Raumtemperatur befindet, in den Reaktor einströmt, kommen die noch kalten Gasatome mit den heißen Metalloberflächen der Reaktorwände und vor allem mit den noch heißeren Elektroden in Berührung, wodurch eine Gaserwärmung eintritt. Der Effekt der Gaserwärmung wird bei der Flußkalibrierung mit der Druckanstiegsmethode bei unterschiedlichen Substrattemperaturen beobachtet. Dabei ergibt ein konstanter Gasfluß bei einer höheren Substrattemperatur einen scheinbar höheren Gasfluß, da sich das wärmere Gas stärker ausdehnt und dadurch einen zusätzlichen Druckanstieg bewirkt.

Nach der Überprüfung der Linearität des kapazitiven Manometers durch ein Testleck bei Raumtemperatur, wurde das Druckanstiegs-Zeitverhalten für verschiedene Gase, Flüsse und Depositionstemperaturen aufgenommen. Figur 2.6 zeigt repräsentativ das Druckanstiegs-Zeitver-

ten für einen kalibrierten Silanfluß von 11 sccm bei verschiedenen Substrattemperaturen. Ein abweichendes Verhalten bei der Verwendung von Argon- oder Wasserstoffgas konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden. Aus der Steigung der Geraden bei Raumtemperatur und dem Kammervolumen errechnet sich der Fluß nach folgender Gleichung (kann aus der allgemeinen Gasgleichung hergeleitet werden):

$$Q \text{ [sccm]} = \frac{\Delta p \text{ [mbar]} \cdot V_{\text{Reaktor}} \text{ [l]}}{\Delta t \text{ [s]}} \cdot 60 \quad (2-2)$$

Die Bezeichnung 'sccm' steht für 'Standard Cubic Centimeter per Minuit' und 1 sccm entspricht der Gasmenge von einem Kubikzentimeter pro Minute bei Standardbedingungen. Der Faktor 60 berücksichtigt in obiger Gleichung den Dimensionswechsel.

Das lineare Verhalten (Fig. 2.6) des Druckanstiegs-Zeitverhaltens bleibt bei höheren Depositionstemperaturen bestehen, was darauf hindeutet, daß die Gaserwärmung im Rahmen der Meßzeit nahezu spontan stattfindet. Der Gaserwärmungseffekt bewirkt daher eine scheinbare Flußerhöhung, wenn Gleichung 2-2 benutzt wird.

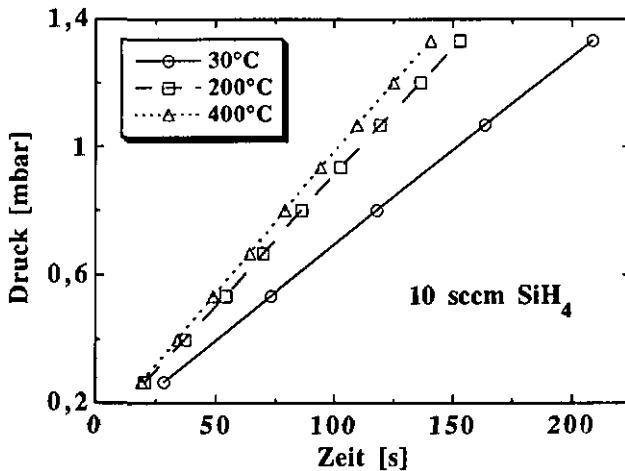


Fig. 2.6: Druckanstiegs-Zeitverhalten eines Silanflusses von 10 sccm in die Reaktorkammer bei verschiedenen Depositionstemperaturen.

In der Gleichung 2-2 muß deshalb für die Berechnung des tatsächlichen Flusses bei höheren Depositionstemperaturen noch die Gaserwärmung berücksichtigt werden. Wird die mittlere Gastemperatur in die Gleichung 2-2 eingeschlossen, ergibt sich für den effektiven bzw. tatsächlichen Gasfluß:

$$Q_{\text{eff}} \text{ [sccm]} = \frac{\Delta p \text{ [mbar]} \cdot V_{\text{Reaktor}} \text{ [l]} \cdot T_{\text{Gas}} \text{ [K]}}{\Delta t \text{ [s]} \cdot 300 \text{ K}} \cdot 60 \quad (2-3)$$

Umgekehrt kann nun, wenn der tatsächliche Gasfluß bekannt ist, die mittlere Gastemperatur aus dem Druckanstiegs-Zeitverhalten abgeleitet werden.

Die mittleren Gastemperaturen für verschiedene Depositions- bzw. Substrattemperaturen sind in Figur 2.7 aufgetragen. Unabhängig von der verwendeten Gasart (Silan, Argon oder Wasserstoff) und von veränderten Gasflüssen (10-50 sccm) wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit immer dieselbe mittlere Gastemperatur ermittelt.

Aus dieser Studie ergibt sich, daß bei der Flußkalibrierung - nach Depositionsende - durch die Druckanstiegsmethode unbedingt noch die mittlere Gastemperatur berücksichtigt werden muß, um exakte Flußwerte zu erhalten. Besonders, wenn die Depositionstemperaturen variiert werden, ist die Miteinbeziehung der mittleren Gastemperaturen sehr wichtig, da sonst die Fehler bzw. Abweichungen nichtlinear werden.

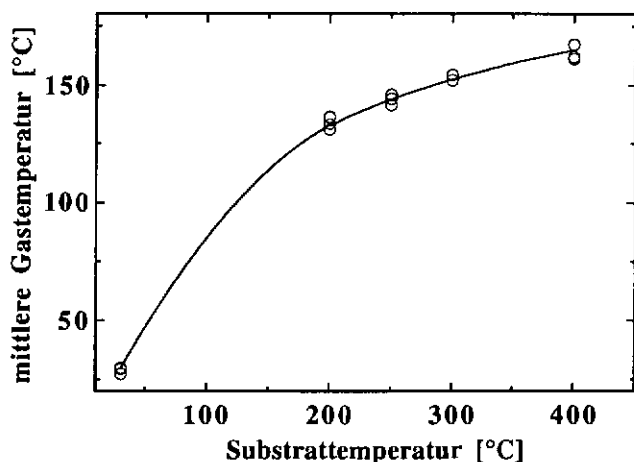


Fig. 2.7: Mittlere Gastemperatur in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Die Gastemperatur ist unabhängig von der Gasart ( $\text{SiH}_4$ , Ar und  $\text{H}_2$ ) und dem Gasfluß (10-50 sccm).

## 2.2.4 Pumpgeschwindigkeit verschiedener Gasarten

Dem Datenblatt der Prozeßpumpe ist zu entnehmen, daß ihr Pumpvermögen bzw. ihre -geschwindigkeit von der zu pumpenden Gasart und dem -druck abhängt. Zusätzlich können noch die Strömungswiderstände der Gase in der Zuleitung vom Reaktor zur Pumpe gasarten- und druckabhängig sein. Bei Verwendung von Gasmischungen kann durch diese Umstände eine Verschiebung der Zusammensetzung des ursprünglich in den Reaktor einfließenden Gasgemisches auftreten.

Eine genaue Analyse der Gasmischung bzw. -entmischung im Reaktor könnte mit einem differentiell gepumpten Massenspektrometer vorgenommen werden.

Um diesen Einfluß wenigstens qualitativ zu erfassen, wurden die sich einstellenden Gleichgewichtsdrücke in der Kammer für verschiedene Gasarten und Gasflüsse aufgezeichnet. Die Klappe des Schmetterlingsventils war dabei in einer Stellung - nahe der üblichen Standarddeposition - starr fixiert.

Da die einfließende und die abgepumpte Gasmenge im stationären Zustand identisch sind, ergibt sich die effektive Pumpgeschwindigkeit unter dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck wie folgt [Leybold 1987]:

$$S_{\text{eff}} \left[ \frac{\text{l}}{\text{s}} \right] = \frac{Q_{\text{eff}} [\text{sccm}]}{p [\text{mbar}] \cdot 60} \quad (2-4)$$

Aus Figur 2.8 ist ersichtlich, daß Wasserstoff im gesamten untersuchten Druckbereich viel besser gepumpt wird als Silangas. Im Fall des Argongases ist es umgekehrt, aber der Unterschied ist weniger ausgeprägt.

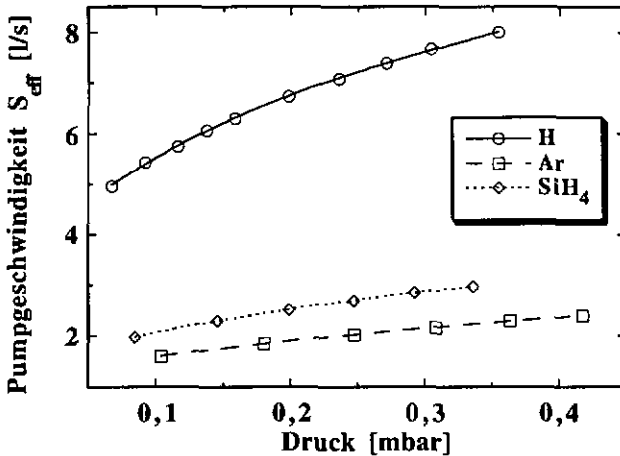


Fig. 2.8: Pumpgeschwindigkeit des verwendeten Rootspumpenstandes inklusive der Zuleitung für verschiedene Gasarten bei einer Klappenstellung von 45°. Die Linien repräsentieren die Anpassungskurven eines Polynoms dritten Grades.

Angenommen, daß eine molekulare Strömung vorliegt, läßt sich für die Anreicherung des Argons in Silan bzw. für die Verarmung von Wasserstoff in Silan eine maximal mögliche Obergrenze abschätzen, was wir im folgenden tun wollen. Da bei der molekularen Strömung die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen größer ist als der Leitungsquerschnitt, stoßen die strömenden Gasteilchen hauptsächlich mit den Leitungswänden ( $\varnothing$  40 mm) und können sich daher ohne gegenseitige Behinderung frei bewegen. Tatsächlich befinden wir uns jedoch im Übergangsbereich (Knudsen-Strömung) zwischen viskoser und molekularer Strömung, wo bereits eine nicht vernachlässigbare Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander stattfindet. In diesem Bereich beginnen sich die verschiedenen Gasteilchen durch Stöße zu beeinflussen, so daß sie nicht mehr vollständig unabhängig voneinander strömen können, was den Effekt der Entmischung abschwächt.

Aufgrund der Kontinuitätsgleichung gilt im stationären Zustand allgemein:

$$Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = p_{tot} \cdot S_{eff,tot}(p_{tot}) \tag{2-5}$$

$$p_{tot} = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

Liegt molekulare Strömung vor, können die verschiedenen Gasteilchen als voneinander unabhängig betrachtet werden, und die Summe der ersten Gleichung zerfällt dadurch in n unabhängige Gleichungen:

$$Q_1 = p_1 \cdot S_{\text{eff}_1}(p_1)$$

$$Q_2 = p_2 \cdot S_{\text{eff}_2}(p_2)$$

⋮

$$Q_n = p_n \cdot S_{\text{eff}_n}(p_n)$$

$$P_{\text{tot}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

(2-6)

Als Beispiel werden wir die Verschiebung des Mischungsverhältnisses im Reaktor für ein eingelassenes Argon-Silan-Gemisch von 1:1 bei einem Druck von 0,3 mbar abschätzen. Hierfür genügt es, dessen Partialdruckverhältnis, das dem Gasteilchenverhältnis entspricht, zu ermitteln. Dieses ergibt sich aus Gleichung 2-6 und entsprechender Umformung:

$$\frac{p_{\text{Ar}}}{p_{\text{SiH}_4}} = \frac{Q_{\text{Ar}} \cdot S_{\text{effSiH}_4}(p_{\text{SiH}_4})}{Q_{\text{SiH}_4} \cdot S_{\text{effAr}}(p_{\text{Ar}})}$$

und

(2-7)

$$P_{\text{tot}} = p_{\text{Ar}} + p_{\text{SiH}_4}$$

Da die Pumpgeschwindigkeiten  $S_{\text{eff}}$  (Fig. 2.8) jedoch Funktionen der gesuchten Partialdrücke sind, lassen sich diese Gleichungen nicht explizit lösen. Es muß daher eine numerische Lösungsmethode benutzt werden. Durch Anpassungsfunktionen  $S_{\text{eff}}(p)$  (Polynome 3-ten Grades), die die experimentell gemessenen Werte ausgezeichnet annähern, wurde für das Beispiel folgende numerische Lösung ermittelt:

$$p_{\text{Ar}} = 0,166 \text{ mbar}$$

$$p_{\text{SiH}_4} = 0,133 \text{ mbar}$$

$$\text{bei } P_{\text{tot}} = 0,3 \text{ mbar}$$

Dies entspräche - aufgrund der unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeiten bei molekularen Strömungsverhältnissen - einer Anreicherung des Argongases im Reaktor von ursprünglich 50% auf 55%.

Da im Falle von Argon- und Silangas die Druckabhängigkeit von der Pumpgeschwindigkeit  $S_{\text{eff}}$  nicht besonders ausgeprägt ist (Fig. 2.8), können für eine grobe Abschätzung auch die Werte bei 0,15 mbar für beide Gase benutzt werden, was den ungefähren Partialdrücken entspricht. In dieser Abschätzung wird eine Anreicherung von 7% für das obige Beispiel ermittelt.

Durch diese Abschätzung, bei der molekulare Strömungsverhältnisse zugrundegelegt wurden, ist eine Obergrenze für die Entmischung ermittelt worden. Da sich die Gasteilchen bei diesem Druck jedoch schon im Knudsenbereich befinden, wird die oben abgeschätzte Entmischung - aufgrund der untereinander wechselwirkenden Gasteilchen - in Wirklichkeit noch geringer sein und daher für diese Gaskombination im weiteren vernachlässigt. Wegen dieses geringen Effektes wurde ebenfalls auf eine genauere Gasanalyse im Reaktor durch ein differentiell gepumptes Massenspektrometer verzichtet.

## 2.2.5 Impedanzanalyse des Reaktors ohne Plasma

Im Gegensatz zur Gleichstromtechnik, wo Widerstand, Spannung und Strom in einer sehr einfach zu berechnenden Beziehung zueinander stehen (Ohm'sches Gesetz), können bei der Wechselstromtechnik Resonanzphänomene auftreten. Ferner: Während in der niederfrequenten Wechselstromtechnik kleine Streukapazitäten und Zuleitungsinduktivitäten bedenkenlos vernachlässigt werden können, gewinnen diese mit steigender Frequenz zunehmend an Bedeutung; sie können bei sehr hohen Frequenzen sogar das Impedanzverhalten entscheidend mitbestimmen und dadurch unerwartete Resonanzen erzeugen.

Die benutzten Plasmaanregungsfrequenzen im MHz-Bereich, bei denen die PECVD-Depositionen üblicherweise durchgeführt werden, sollten daher nicht mit einer Resonanzfrequenz des Reaktors bzw. der Kathode zusammenfallen oder in deren Nähe sein. Eine prinzipiell mögliche Berechnung dieser Resonanzfrequenzen aus der Reaktor- bzw. Elektrodengeometrie wird sehr schnell kompliziert und führt leicht zu großen Fehlern. Es ist daher einfacher und besser, das Impedanzverhalten des Reaktors experimentell zu ermitteln, daraus ein passendes Ersatzschaltbild zu konstruieren und dessen Komponenten zu berechnen.

Für die Impedanzmessungen im Bereich von 5 bis 250 MHz wurde ein 'HP-Impedance-Analyser' benutzt. Nach der Kalibrierung, die die Impedanz der Zuleitung vom 'Analyser' zum jeweiligen Meßpunkt kompensiert, wurde er direkt mit dem Ende der Kupferlitze der Kathode verbunden, nachdem diese von der 'Match-Box' abgeklemmt worden ist.

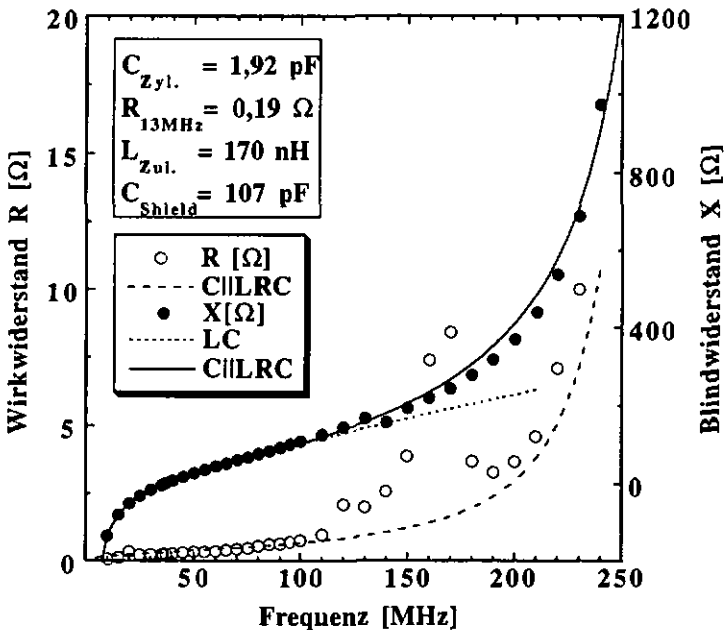


Fig. 2.9: Impedanz des Reaktors ohne Plasma in Abhängigkeit der Frequenz. Der Elektrodenabstand betrug 15 mm. Die im oberen Kasten angegebenen Werte sind für die Fitkurven im C||LRC-Modell benutzt worden, wobei auch der 'Skin'-Effekt in der Zuleitung berücksichtigt wurde.

Figur 2.9 zeigt das Ergebnis der Impedanzmessung des Reaktors für einen Elektrodenabstand von 15 mm. Eine Veränderung des Elektrodenabstandes auf 10 und 20 mm führte zu keiner nennenswerten Veränderung der Reaktorimpedanz. Daraus kann geschlossen werden, daß das hier gemessene Impedanzverhalten des Reaktors ohne Plasma hauptsächlich durch die Kathode und deren Impedanzverhalten bestimmt wird. Weiterhin ist die gemessene Impedanz ohne Plasma unabhängig vom Gasdruck in der Kammer.

Nun kann nach und nach ein passendes Ersatzschaltbild für den Reaktor bzw. die Anode entwickelt werden. Dieses orientiert sich an deren Konstruktion und Geometrie (Fig. 2.3) und sollte das gemessene Impedanzverhalten aus Figur 2.9 aufweisen.

Das Frequenzverhalten des Blindwiderstandes, der mit steigender Frequenz vom kapazitiven zum induktiven Wert übergeht, läßt im einfachsten Fall auf eine Serienschaltung von Spule und Kondensator schließen. An Figur 2.2 kann die Zuleitung (Kupferlitze) als eine Spule bzw. Induktivität und die Anodenplatte, die einen kleinen Abstand zu dem auf Masse liegenden Anodentopf und 'Shield' hat (Fig. 2.3), als ein Kondensator bzw. eine Kapazität identifiziert werden. Aus dem Abstand und der Anodenplattenfläche kann eine Kapazität von 50 pF abgeschätzt werden. Die angepaßte Funktion ('Least Square Fit') des Blindwiderstandes, die aus einer einfachen Reihenschaltung von Spule und Kapazität besteht, ergibt eine ausgezeichnete Angleichung (LC-Kurve in Fig. 2.9) an die gemessenen Werte für die tiefen Frequenzen bis etwa 90 MHz. Bei diesem einfachen Modell betragen die aus dem 'Least Squares Fit' erhaltenen Werte für die Kapazität 107 pF und für die Induktivität 188 nH.

Gegen höhere Frequenzen steigt die gemessene Kurve des Blindwiderstandes jedoch schneller an, als die angepaßte Kurve des LC-Gliedes. Unser Ersatzschaltbild muß daher noch mit weiteren Komponenten verfeinert werden. Bei genauerer Betrachtung kann eine weitere Kapazität, die durch die Zuleitung im Kathodentopf gebildet wird und einen Zylinderkondensator darstellt, identifiziert werden.

Gleichzeitig wird nun auch für die Zuleitung ein kleiner ohmscher Widerstand angenommen und der auftretende 'Skin'-Effekt miteinbezogen. Die relative Wirkwiderstandsveränderung der Zuleitung durch den 'Skin'-Effekt kann durch folgende Gleichung, die willkürlich auf den Widerstand R bei 13 MHz bezogen ist, erfaßt werden:

$$R(f) = R_{13\text{MHz}} \cdot \sqrt{\frac{f}{13\text{MHz}}} \quad (2-8)$$

Das letztendlich benutzte Ersatzschaltbild für die Kathode mit den Elementen  $C_{\text{Zyl.}}$ ,  $R(f)$ ,  $L_{\text{Zul.}}$  und  $C_{\text{Shield}}$  ist in Figur 2.10 dargestellt.

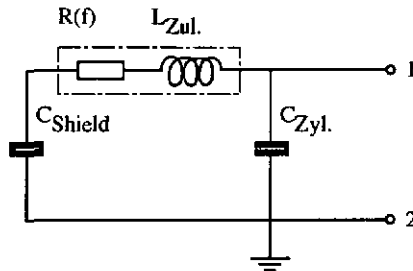


Fig. 2.10: Ersatzschaltbild für die Kathode.

Die Berechnung der Impedanz Z zwischen den Punkten 1 und 2 dieses Ersatzschaltbildes ergibt:

$$Z = \frac{\left[ \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_{\text{Shield}}} + R_{13\text{MHz}} \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot \pi}} + i \cdot \omega \cdot L_{\text{Zul.}} \right] \cdot \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_{\text{Zyl.}}}}{\frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_{\text{Shield}}} + R_{13\text{MHz}} \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2 \cdot \pi}} + i \cdot \omega \cdot L_{\text{Zul.}} + \frac{1}{i \cdot \omega \cdot C_{\text{Zyl.}}}} \quad (2-9)$$

$$\text{wobei } f = \frac{\omega}{2 \cdot \pi} \text{ ist.}$$

Die vollständige Auswertung des noch nicht vereinfachten Ausdrucks und eine Trennung nach Real- und Imaginärteil führt zum Wirk- und Blindwiderstand des Ersatzschaltbildes. Durch ein Numerikprogramm wurde eine Anpassung ('Least Square Fit') von Gleichung 2-9 an die in Figur 2.9 dargestellten Meßwerte durchgeführt. Hierbei wurden gleichzeitig Blind- und Wirkwiderstand angepaßt. Die Blind- und Wirkwiderstandskurven der angepaßten Funktionen sind in Figur 2.9 eingetragen und mit CILLRC bezeichnet. Die aus dem 'Least Square Fit' erhaltenen Komponentenwerte sind im oberen Kasten aufgeführt. Dieses Ersatzschaltbild beschreibt das grobe Impedanzverhalten der Kathode nun ausreichend genau, daher wird von einer weiteren Verfeinerung abgesehen.

Die aus dem Ersatzschaltbild und den ermittelten Werten der Elemente berechnete Serienresonanzfrequenz liegt bei 37,2 MHz und stimmt mit der gemessenen bei 36 MHz gut überein. Unterhalb dieser Resonanzfrequenz hat das Verhalten der Kathode einen kapazitiven Charakter und wechselt oberhalb in einen induktiven. Die kleine Zylinderkapazität, die durch die Zuleitung und den Kathodentopf gebildet wird, ruft ein überproportionales Ansteigen des Blindwiderstandes für Frequenzen über 150 MHz hervor. Hier bildet die Zylinderkapazität mit der Gesamtinduktivität der Zuleitung und der Kathodenkapazität einen in Resonanz geratenden Parallelschwingkreis, wodurch Blind- und Wirkwiderstand ansteigen. Dahingegen ist unser Modell nicht in der Lage, den Hügel des Wirkwiderstandes und den kleinen Knick des Blindwiderstandes bei 160 MHz wiederzugeben. Dies verdeutlicht, daß das entwickelte Ersatzschaltbild für die Kathode noch nicht als vollständig angesehen werden kann und in Wirklichkeit noch viel komplexer ist. Für unsere Anforderungen ist es jedoch ausreichend, da die bei uns verwendeten Frequenzen unter 100 MHz liegen.

Die Impedanz der Anode bzw. des Reaktors wurde gemessen, indem das Impedanzmeßsystem direkt an die Anode angelegt wurde. Sie entspricht einer Induktivität von 125 nH mit einem Wirkwiderstand von 1,5  $\Omega$  im Frequenzbereich von 40 bis 90 MHz. Im wesentlichen wird diese Impedanz durch die Rückleitung der Hochfrequenz über die Anode und das Reaktorgehäuse zu der Masse der 'Match-Box' hervorgerufen.

Die selbstgebaute 'Match-Box' besteht aus einem  $\pi$ -Filter und hat die Aufgabe, die Gesamtreaktorimpedanz inklusive Plasma an die Verstärker Ausgangsimpedanz anzupassen. Die kommerziellen Vakuumkondensatoren C1 und C2 (je 500 pF) sind über eine Spule, die aus einem ca. 1 cm breiten Kupferband gewickelt wurde, verbunden. Sie hat 6 Windungen und ca. 1 cm Durchmesser. Unterhalb von 40 MHz ist eine Anpassung mit dieser 'Match-Box' unmöglich (Resonanzfrequenz der Kathode), und oberhalb von 90 MHz wird sie zunehmend schlechter. Im letzteren Fall kann aber durch einen Spulenwechsel der Anpassungsbereich noch bis zu 160 MHz erweitert werden.

In Figur 2.11 ist das Ersatzschaltbild des gesamten Depositionssystems aufgezeichnet, um die Verschaltung der einzelnen Komponenten im gesamten darzustellen. In Figur 2.11 wurde bereits die Plasmaimpedanz  $Z_{\text{Plasma}}$ , die im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert wird, eingezeichnet.

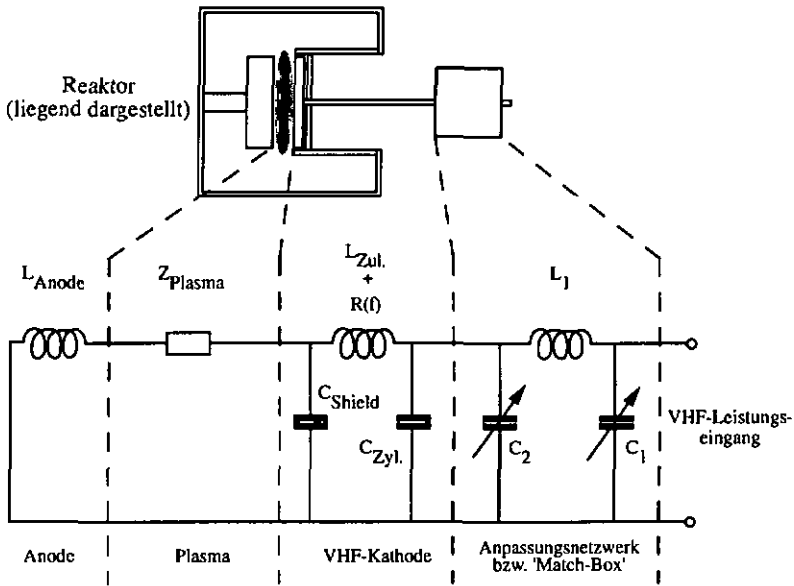


Fig. 2.11: Vereinfachtes Gesamtersatzschaltbild des Depositionssystems mit Entladung.

### 2.3 Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Das konzipierte Depositionssystem hat ein Reaktorvolumen von ca. 32 l und ermöglicht Abscheidungen bei Substrattemperaturen bis zu 400°C. Um dem Depositionssystem eine kleine Ausgasrate und eine hohe Temperaturbeständigkeit zu geben, benutzen wir fast ausschließlich 'Con-Flat'-Dichtungen. Die totale Ausgasrate des kalten Reaktors konnte somit auf  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar·l/s reduziert werden. Durch die zusätzliche Beheizung der Kathode während der Deposition werden nachteilige Temperaturgradienten in der Plasmaphase verringert. Die Erhöhung der Substrattemperatur von 200 auf 400°C setzt in unserem Reaktor die mittlere Gastemperatur des Prozeßgases von ca. 130 auf 165°C herauf.

Wir bestimmten die Pumpgeschwindigkeit der Prozeßpumpe für verschiedene Gasarten repräsentativ bei einer Stellung des Schmetterlingsventils (Drossel). Es wurde beobachtet, daß Argon- und Silangas sich in der Pumpgeschwindigkeit nicht wesentlich voneinander unterscheiden; eine nennenswerte Entmischung von Argon/Silangemischen ist nicht zu erwarten. Da Wasserstoff jedoch sehr viel besser gepumpt wird als Silan, ist bei der Verwendung von Wasserstoff/Silangemischen und tiefen Prozeßdrücken eine bedeutende Gasentmischung nicht auszuschließen.

Mit einem 'HP-Impedance Analyser' wurde die Impedanz der Kathode für ein breites Frequenzband ausgemessen und ein Ersatzschaltbild konstruiert. Die Kathode weist eine Serienresonanz bei ca. 36 MHz auf. Bei dieser Frequenz ist der Blindwiderstand null und die Kathode ist quasi gegen die Masse kurzgeschlossen. Eine Plasmazündung ist hier nahezu unmöglich, da die HF-Leistung zur Masse abfließt und nicht in das Plasma eingekoppelt werden kann. Oberhalb dieser Resonanz-

frequenz hat die Kathode (inklusive Zuleitung) einen induktiven Charakter, unterhalb einen kapazitiven. Ab Frequenzen über 150 MHz macht sich die sehr kleine (einige pF!) Zylinderkapazität, die aus der Zuleitung und dem Kathodentopf gebildet wird, sehr stark bemerkbar. In diesem Frequenzbereich gerät der Parallelresonanzkreis, der durch den Zylinderkondensator und den Rest der Kathode gebildet wird, in Resonanz. Dies hat zur Folge, daß der Wirk- und Blindwiderstand der Kathode sich beträchtlich erhöht und die HF-Spannung schlechter an das Plasma transferiert wird. Die Zylinderkapazität legt eindrucksvoll dar, daß in der Hochfrequenztechnik, je nach Verschaltung, selbst sehr kleine Kapazitäten das Impedanzverhalten eines ganzen Systems entscheidend beeinflussen können. Eine direkte Konsequenz daraus ist, daß bei Frequenzen über ca. 160 MHz die HF-Leistungsverluste in der Kathode stark zunehmen und dieser Frequenzbereich daher zu meiden ist.

Unser einfaches Ersatzschaltbild der Kathode gibt das gemessene Impedanzverhalten sehr gut wieder. Es wird in der Hauptsache von den Abmessungen und der Konstruktion der Kathode bestimmt.

Die Impedanz der Anode bzw. des Reaktors hat das Verhalten einer Induktivität von 125 nH mit einem Wirkwiderstand von 1,5  $\Omega$ . Im wesentlichen wird diese Impedanz durch die Rückleitung der Hochfrequenz über die Anode und das Reaktorgehäuse zu der Masse der 'Match-Box' hervorgerufen.

Abgesehen von Einflüssen der 'Match-Box' vermuten wir, daß das für die alten Reaktoren gefundene Maximum der Depositionsrates bei 70 MHz [Curtins 1987] durch das Impedanzverhalten der Kathode bzw. des Reaktors erzeugt wurde. Tatsächlich beobachteten Zedlitz et al. einen kontinuierlichen Anstieg der Depositionsrates bis hinauf zu 250 MHz [Zedlitz 1992].

### 3 FREQUENZVERHALTEN

#### 3.1 Die kapazitiv gekoppelte RF-Glimmentladung (RF-GD)

Bei der kapazitiv gekoppelten RF-Glimmentladung wird eine sinusförmige Hochfrequenzwechselspannung im Bereich der Radiofrequenz an die Elektrode eines Plattenkondensators angelegt. Die gegenüberliegende Kondensatorplatte befindet sich auf Massepotential. Im Spalt zwischen den Platten bildet sich daher ein elektrisches Wechselfeld aus. Dieses übt Coulombkräfte auf die geladenen Teilchen im Plasma aus und versucht, sie zu Schwingungen anzuregen. Die Plasmafrequenz der Ionen ist jedoch viel kleiner als die Anregungsfrequenz. Dies bedeutet, daß die Ionen aufgrund ihrer Masseträgheit dem schnellen Wechselfeld nicht rasch genug folgen können und dementsprechend nur auf das gemittelte, elektrische Wechselfeld reagieren. Im Gegensatz dazu ist die Plasmafrequenz der Elektronen sehr viel höher als die Anregungsfrequenz, d.h., die Elektronen können mühelos dem elektrischen Wechselfeld folgen. Dies hat zur Konsequenz, daß nur die Elektronen Energie aus dem elektrischen Wechselfeld gewinnen können.

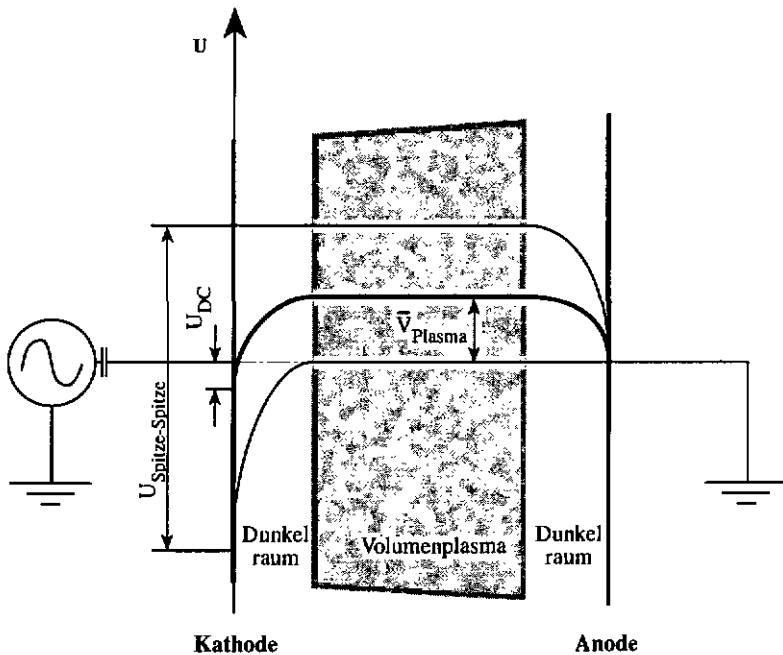


Fig. 3.1: Schema bzw. Potentiale der kapazitiv gekoppelten Glimmentladung (RF-GD).

Aufgrund der viel größeren Geschwindigkeit der Elektronen gegenüber den Ionen baut sich vor Wänden und Objekten, die mit dem Plasma in Kontakt stehen, eine positive Raumladung auf, die schließlich die beiden Teilchenflüsse bzw. Strombeiträge gleich hält. Durch diese Raumladung ist

das Plasmapotential gegenüber dem Massepotential stets positiv; entsprechend können die Potentiale wie in Figur 3.1 dargestellt werden. Hierbei stellt die dicke Linie das über einen RF-Zyklus gemittelte Potential dar, auf welches die Ionen wegen ihrer hohen Massesträgheit reagieren.

Da bei den von uns benutzten Frequenzen und der symmetrischen Elektrodenanordnung die DC-Aufladung  $U_{DC}$  der Kathode, das sog. 'Self-Bias', vernachlässigt werden kann, wird dieser Effekt hier nicht besprochen. Für weitere Details verweisen wir auf das Buch von B. Chapman [Chapman 1989].

## 3.2 Impedanzanalyse des Plasmas

Nachdem das Impedanzverhalten der Kathode nun ausreichend bekannt war, wurde das interessantere Impedanzverhalten des Plasmas bzw. der Entladung in Abhängigkeit der Frequenz untersucht. Auch hierfür benutzten wir den 'HP-Impedance-Analyser'. Um mit ihm die Plasmaimpedanz messen zu können, wurde folgendermaßen verfahren:

An der 'Match-Box' wurden die beiden Kondensatoren bei brennendem Plasma so eingestellt, daß eine optimale Anpassung vorlag, d.h., die reflektierte Leistung betrug nur ca. 1% der Vorwärtsleistung. Da nun Anpassung herrscht, beträgt die Gesamtimpedanz des Systems, bestehend aus 'Match-Box', Kathode, Kammer und Plasma, am Eingang der 'Match-Box'  $50 \Omega$ . Dann wurde, nach Löschung des Plasmas, das  $50 \Omega$  Koaxialkabel, das vom Verstärker kommt, von der 'Match-Box' abgeschraubt und statt dessen ein  $50 \Omega$  Widerstand angeschlossen. Nach Belüftung der Kammer haben wir mit dem Impedanzmeßsystem die Impedanz an der Kathodenplatte gemessen, ohne die Stellung der beiden Kondensatoren zu verändern. Der konjugiert komplexe Wert der gemessenen Impedanz von der Kathode und der mit  $50 \Omega$  abgeschlossenen 'Match-Box' entspricht der Gesamtimpedanz des Reaktors mit dem Plasma [Roosmalen 1983, Logan 1969].

Bei nicht zu hohen Plasmaleistungen und nicht zu tiefen Drücken brennt das Plasma nur zwischen den Elektroden; ein ausgeprägter Kontakt mit den Reaktorwänden findet nicht statt. In diesem Fall besteht die Reaktorimpedanz aus dem schon bekannten induktiven Anteil, der in Serie zur Plasmaimpedanz liegt.

Aufgrund der a-Si:H-Abscheidung, die die Kathodenplatte mit einer isolierenden Schicht belegt, und den hohen Depositionstemperaturen, ist die Messung eines Silanplasmas unter üblichen Depositionsbedingungen, nach der obigen Methode, nicht ohne weiteres möglich. Wir beschränkten uns daher darauf, nur das Impedanzverhalten eines Wasserstoffplasmas bei verschiedenen Anregungsfrequenzen und Raumtemperatur zu untersuchen. Mit unserer eigenkonstruierten 'Match-Box' ist es möglich, im untersuchten Frequenz- und HF-Leistungsbereich die nötige optimale Anpassung für ein Wasserstoffplasma zu erzielen. Ferner wurde sehr darauf geachtet, daß das Plasma bei allen Bedingungen nur zwischen den Elektroden brannte, um die mit dem Plasma in Kontakt kommenden Flächen der Elektroden gleich groß zu halten und einen Kontakt mit den Kammerwänden auszuschließen. Die letzte Bedingung ist bei einem Argonplasma nicht sehr gut erfüllt.

Figur 3.2 zeigt das Ergebnis der Plasmaimpedanzmessung (der Einfluß der Anodeninduktivität wurde herausgerechnet). Der Wirkwiderstand  $R$  und der kapazitive Blindwiderstand  $X$  sinken mit steigender Frequenz. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten in beiden Fällen keine eindeutigen Abhängigkeiten von der HF-Leistungseinspeisung beobachtet werden. Aus der Messung der Plasmaimpedanz ist zu entnehmen, daß mit steigender Frequenz das Plasmaverhalten zunehmend resistiven Charakter annimmt und der Scheinwiderstand sinkt.

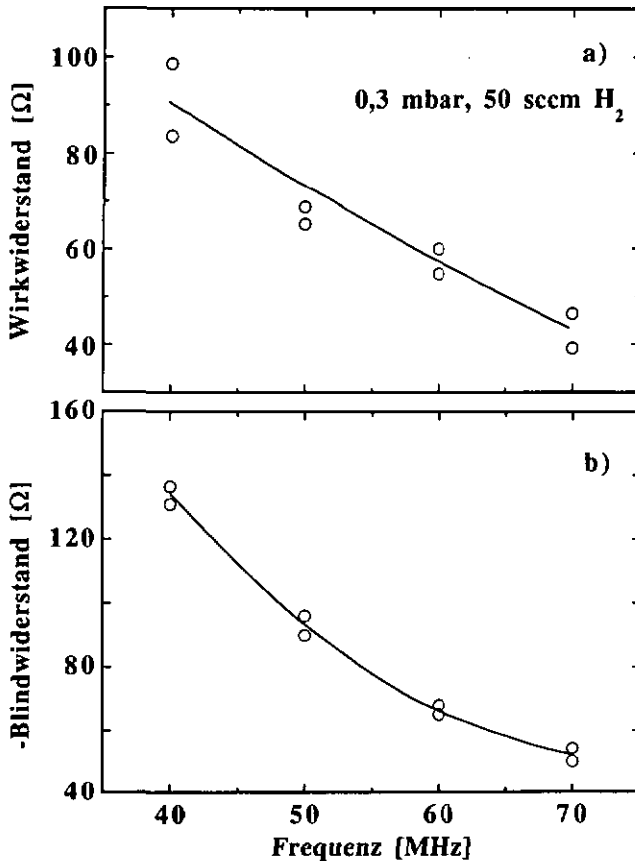


Fig. 3.2: Wirkwiderstand (a) und kapazitiver Blindwiderstand (b) eines Wasserstoffplasmas bei 0,3 mbar und 50 sccm in Abhängigkeit der Frequenz; 6 W und 9 W HF-Leistung (gemessen am 'SWR-Meter') ergeben nahezu identische Werte und sind deshalb durch gleiche Punkte dargestellt.

Um das gemessene Impedanzverhalten des Plasmas verstehen zu können, muß ein passendes, physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild des Plasmas ausgearbeitet und seine einzelnen Komponenten diskutiert werden. Ein brauchbares Ersatzschaltbild, welches den Dunkelraum ('Sheath') beschreibt, wurde zuerst von Schneider [Schneider 1954] vorgeschlagen. Dieses Ersatzschaltbild ist noch geringfügig zu erweitern, um der 'Presheath' Rechnung zu tragen. Das Verhalten der 'Presheath' kann durch einen kleinen Wirkwiderstand beschrieben werden und berücksichtigt die Leistungsdissipation der Elektronen aufgrund kleiner 'Sheath'-Oszillationen [Böhm 1992]. Da das Ersatzschaltbild von Schneider noch relativ überschaubar ist und unseren Anforderungen genügt, übernehmen wir es und schlagen den 'Presheath'-Widerstand auf die Seite des 'Bulk'-Plasmas. Die beiden Dunkelraumimpedanzen, die in unserem Fall als identisch betrachtet werden, sind in Serie zu der 'Bulk'-Plasmainpedanz geschaltet, die durch einen einfachen Wirkwiderstand dargestellt werden kann. Der induktive Anteil der 'Bulk'-Impedanz kann bei den verwendeten Gasdrücken und Anregungsfrequenzen vernachlässigt werden [Ulacia 1987].

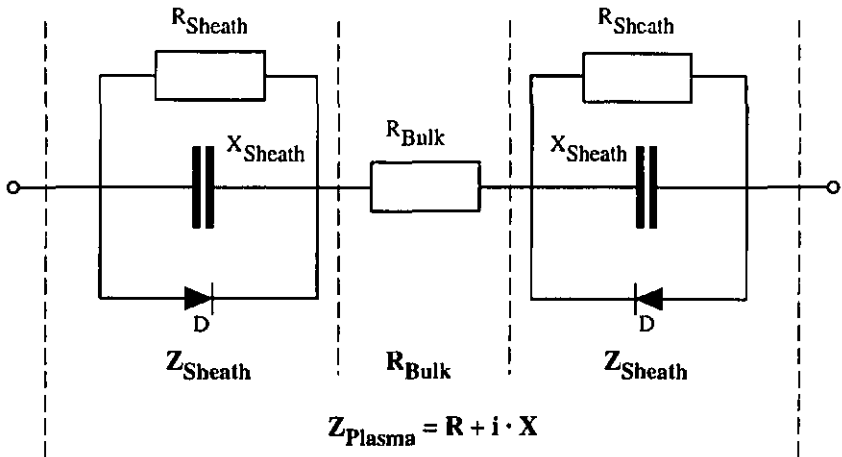


Fig. 3.3: Ersatzschaltbild des Plasmas. Ein leicht abgewandeltes wurde zuerst von Schneider [Schneider 1954] vorgeschlagen.  $X_{\text{Sheath}}$  repräsentiert die Dunkelraumkapazität,  $R_{\text{Sheath}}$  die Ionenbewegung. Die ideale Diode simuliert die Elektronenbewegung im Dunkelraum und soll verlustlos sein.

Es ist wichtig, anzumerken, daß bei der Impedanzmessung nur die zeitlich gemittelten Größen bestimmt werden, und daß folglich die Elemente des Modells ebenfalls nur den zeitlichen Mittelwerten entsprechen.

Der Ausdruck der totalen Impedanz dieses Modells, die der gemessenen entspricht, kann angegeben werden als:

$$Z_{\text{tot}} = R_{\text{Bulk}} + \frac{2 \cdot R_{\text{Sheath}}}{1 + (\omega \cdot C_{\text{Sheath}} \cdot R_{\text{Sheath}})^2} - i \frac{2 \cdot \omega \cdot C_{\text{Sheath}} \cdot R_{\text{Sheath}}^2}{1 + (\omega \cdot C_{\text{Sheath}} \cdot R_{\text{Sheath}})^2} \quad (3-1)$$

$$= R_{\text{Bulk}} + R_S - i \cdot X_S$$

### 3.2.1 Kapazität und Dicke des Dunkelraums ('Sheath')

Der 'Sheath'-Widerstand  $R_{\text{Sheath}}$  repräsentiert die Ionenbewegung im 'Sheath'-Potential und kann bei tiefen Drücken durch den kollisionslosen raumladungslimitierten Strom (Child-Langmuir-Relation) beschrieben werden [Chapman 1980]. Werden Kollisionen zugelassen, geht die kollisionslose Child-Langmuir-Relation in eine mobilitätslimitierte Relation über. Wir erwarten, daß der Ionenstrom geringer sein wird als bei einer kollisionslosen Passage, da es jetzt schwieriger ist, die Ionen zu beschleunigen [Chapman 1980]. Für Silanplasmen bei 13.56 MHz Standarddepositionen kann ein Wert im  $k\Omega$ -Bereich [Böhm 1992] abgeschätzt werden. Da die Masse des Wasserstoffs viel geringer ist als die der Silanmoleküle, wird unser 'Sheath'-Widerstand jedoch geringer ausfallen.

Aus der Messung ist ersichtlich, daß  $R$ , das der Summe von  $R_{\text{Bulk}}$  und  $R_{\text{Sheath}}$  entspricht, immer kleiner als der Betrag von  $X$  ist. Somit ist auch  $R_S$  immer kleiner als  $X$ . Durch Vergleich der Komponenten  $R_S$  und  $X_S$  in Gleichung 3-1 kann daher abgeleitet werden:

$$X_{\text{Sheath}} = \frac{1}{\omega \cdot C_{\text{Sheath}}} < R_{\text{Sheath}} \quad (3-2)$$

aus Gleichung 3-1 und obiger Relation  $\Rightarrow X_{\text{Sheath}} \approx \frac{X_S}{2}$

Daraus kann nun die 'Sheath'-Kapazität ausgerechnet werden.

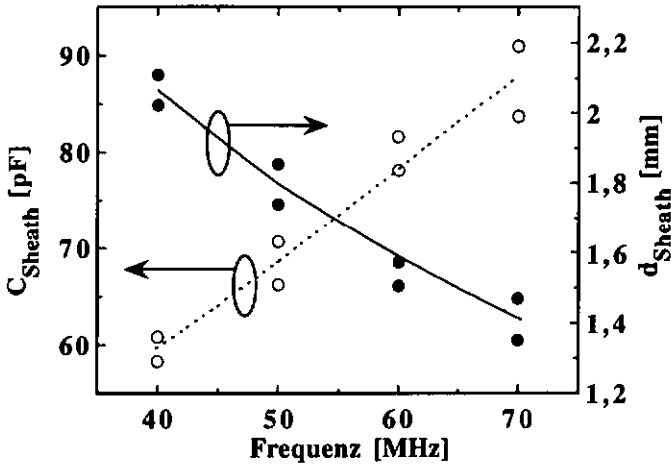


Fig. 3.4: 'Sheath'-Kapazität  $C_{\text{Sheath}}$  und zeitlich gemittelte 'Sheath'-Dicke  $d_{\text{Sheath}}$  eines Wasserstoffplasmas bei 0,3 mbar und 50 sccm in Abhängigkeit der Frequenz. Die HF-Leistungen, gemessen am 'SWR-Meter', betragen 6 W und 9 W.

Unter der Annahme, daß die 'Sheath'-Kapazität durch einen einfachen Plattenkondensator beschrieben werden kann, erhalten wir deren Dicke (ebenfalls in Fig. 3.4 aufgetragen) durch:

$$d_{\text{Sheath}} = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \frac{A}{C_{\text{Sheath}}} \quad (3-3)$$

wobei für die Elektrodenfläche  $A=138,8 \text{ cm}^2$  und für die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon=1$  eingesetzt wurde.

Figur 3.4 zeigt, daß die 'Sheath'-Kapazität mit steigender Frequenz zunimmt. Dies kann durch eine Abnahme der zeitlich gemittelten 'Sheath'-Dicke erklärt werden.

Schon von Beneking et al. [Beneking 1990, 1992] wurden in Argon- und Silanplasmen bei Frequenzerhöhung ein ähnliches Verhalten beobachtet. Sie bestimmten die Plasmaimpedanz direkt aus dem Spannungs- und Stromverhalten und deren Phasenbeziehung. Ihre ermittelten Werte für die 'Sheath'-Dicke sind jedoch höher als die von uns ermittelten.

In der Tat wird auch durch 'Particle-in-Cell/Monte Carlo'-Simulationen einer kapazitiv gekoppelten Glimmladung eine Reduzierung der 'Sheath'-Dicke bei höheren Anregungsfrequenzen vorhergesagt [Srendra 1991].

### 3.2.2 Leistungsdissipation in der 'Sheath' und im 'Bulk'-Plasma

Gleichung 3-1 beschreibt die Plasmaimpedanz in der Serienschaltungsschreibweise, d.h., die Elemente des Ersatzschaltbildes (Fig. 3.3) wurden in eine äquivalente Serienschaltung transformiert. Durch die Serienschaltungsschreibweise verliert man zwar den anschaulichen Bezug zum Ersatzschaltbild, sie bietet aber den Vorteil einer einfacheren rechnerischen Behandlung, da sie eher der eigentlichen Messung entspricht.

Allgemein bekannt ist, daß an einem Blindwiderstand keine Leistungsdissipation erfolgt, da hier Strom und Spannung 90° Phasenverschiebung aufweisen. Daher muß in Gleichung 3-1 nur der Wirkanteil herangezogen werden, um die Leistungsdissipation zu betrachten. Der Wirkanteil besteht in dieser Schreibweise aus einer Serienschaltung von  $R_{\text{Bulk}}$  und  $R_S$ .  $R_S$  ist der äquivalente Serienwiderstand der 'Sheath', wenn diese als  $Z_{\text{Sheath}} = R_S - i X_S$  ausgedrückt wird. Da die Stromstärke in  $R_{\text{Bulk}}$  und  $R_S$ , der die 'Sheath' repräsentiert, identisch ist, gilt für das Leistungsdissipationsverhältnis von 'Bulk' und 'Sheath':

$$\frac{P_{\text{Sheath}}}{P_{\text{Bulk}}} = \frac{R_S}{R_{\text{Bulk}}} = \frac{1}{R_{\text{Bulk}}} \cdot \frac{X_S}{\omega \cdot C_{\text{Sheath}} \cdot R_{\text{Sheath}}} \approx \frac{1}{R_{\text{Bulk}}} \cdot \frac{X_S^2}{R_{\text{Sheath}}} \quad (3-4)$$

Da  $X_S$  quadratisch im Zähler steht, erscheint es plausibel, daß sich dieser bei höheren Frequenzen schneller verkleinert als der Nenner, der sich aus der Summe von  $R_{\text{Bulk}}$  und  $R_{\text{Sheath}}$  zusammensetzt. Dies würde bedeuten, daß bei höheren Frequenzen verhältnismäßig mehr Leistung im 'Bulk' dissipiert wird und dementsprechend weniger in der 'Sheath'.

Einer Modellrechnung zufolge ist der 'Bulk'-Wirkwiderstand  $R_{\text{Bulk}}$  nur eine Funktion der Elektronendichte  $n_e$ , der Kollisionsfrequenz  $\nu_e$  und der Querschnittsfläche  $A$  des Plasmas und daher nicht explizit von der Anregungsfrequenz abhängig [Ufacia 1987]. Jedoch können andere Effekte, wie z.B. veränderte Leistungseinkopplung ins Plasma bei höheren Anregungsfrequenzen, indirekt über die Elektronendichte eine Frequenzabhängigkeit bewirken. Es kann auch davon ausgegangen werden, daß sich  $R_{\text{Sheath}}$  verringert, da die 'Sheath'-Dicke abnimmt, und somit der Weg der Ionen kürzer wird [Godyak 1991].

Durch die Impedanzmessung allein ist es uns daher nicht möglich, ganz zweifelsfrei zu zeigen, daß eine Frequenzerhöhung das Verhältnis der Leistungsdissipationen von der 'Sheath' in das 'Bulk'-Plasma verschiebt.

### 3.3 Optische Emission des SiH\*-Radikals im 'Bulk'-Plasma

Durch die Zusammenarbeit mit dem CRPP (Centre de Recherche en Physique de Plasma) in Lausanne/Schweiz kann ein zusätzlicher experimenteller Befund angeführt werden, der die These einer veränderten Leistungsdissipation erhärtet. Diese Messungen wurden in einem Reaktor durchgeführt, der mit den in Neuchâtel benutzten nahezu identisch ist. In ihrem Experiment haben sie bei Frequenzerhöhung eine Zunahme der optischen Emission der SiH\*-Linie (414 nm) im 'Bulk'-Plasma beobachtet [Howling 1992]. Die optische Emission der SiH\*-Linie wird vorwiegend durch dissoziative und anregende Stöße von Elektronen mit Silanmolekülen hervorgerufen und ist folglich proportional zur Elektronendichte  $n_e$  im Plasma [Perrin 1982, 1983]. Somit weist die Intensität der optischen SiH\*-Emissionslinie grob einen linearen Zusammenhang mit der dissipierten Leistung im 'Bulk'-Plasma auf, solange sich die Elektrentemperatur nicht zu stark ändert.

Bei diesen Messungen ist es von größter Wichtigkeit, daß die effektive Leistung im Silanplasma konstant gehalten wird. Die effektive Plasmaleistung bezeichnet hier die tatsächlich in das Plasma eingekoppelte Leistung und nicht die am Leistungsmesser ('SWR-Meter') angezeigte. Sie wurde mittels der subtraktiven Methode ermittelt [Horwitz 1983, Godyak 1990, Howling 1991].

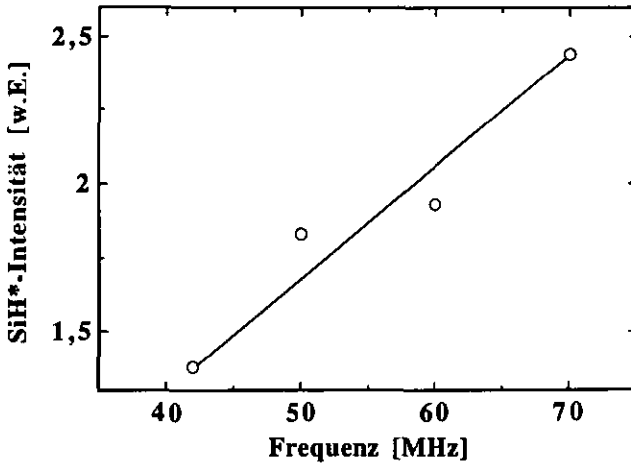


Fig. 3.5: Intensität der optischen SiH\*-Emission (414 nm) des 'Bulk'-Plasmas bei 5 W effektiver Plasmaleistung in Abhängigkeit der Frequenz bei 30 sccm Silanfluß, 0,3 mbar und 200°C. (abgeändert übernommen von Howling et al. [Howling 1992])

Neben einer veränderten Elektronenenergieverteilungsfunktion ('Electron Energy Distribution Function'; EEDF), die von Ferreira et al. in einem theoretischen Modell diskutiert worden ist [Ferreira 1984], erlauben unsere Resultate und Überlegungen die folgende, ergänzende Deutung: Der experimentell beobachtete Anstieg der optischen Emission der SiH\*-Linie trotz konstanter effektiver Plasmaleistung (Fig. 3.5) wird durch eine, im Verhältnis zur 'Sheath', höhere Leistungsdissipation im 'Bulk' herbeigeführt.

Aufgrund des optischen Emissionsverhaltens und der Impedanzmessung von Beneking [Beneking 1990] an Argongasentladungslampen, die zur gleichen Schlußfolgerung führte, sind wir überzeugt, daß durch eine Frequenzerhöhung allgemein ein höherer Anteil der eingekoppelten Plasmaleistung im 'Bulk' anstatt in der 'Sheath' dissipiert wird.

### 3.4 RF-Spannungsverhalten

Durch eine passive Spannungssonde wurden die Spitze-Spitze('Peak-to-Peak')-Spannungen an der Kathode unter den vorherigen Wasserstoffplasmabedingungen ermittelt (Fig. 3.6). Deutlich ist bei beiden HF-Leistungen zu erkennen, daß die Spitze-Spitze-Spannungen an der Kathode bei höheren Anregungsfrequenzen reduziert sind. Es muß jedoch angemerkt werden, daß Verluste bei der HF-Leistungseinkopplung in das Plasma unberücksichtigt blieben.

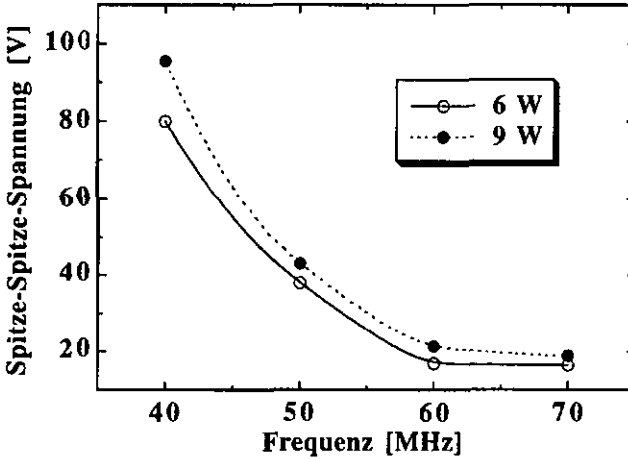


Fig. 3.6: Spitze-Spitze('Peak-to-Peak')-Spannung  $U_{pp}$  in Abhängigkeit der Frequenz der Wasserstoffplasmen, deren Impedanz in Kapitel 3.2 bestimmt wurde.

Den unberücksichtigt gebliebenen Verlusten wurde in einer Untersuchung Rechnung getragen, die im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem CRPP in Lausanne durchgeführt wurde. In dieser Studie wurden bei Silanplasmen und konstanter effektiver Plasmaleistung die Spitze-Spitze- und die Autopolarisationsspannung ('Self-Biasing') an der Kathode in Abhängigkeit der Frequenz untersucht [Howling 1992]. Ebenfalls wurde beobachtet, daß die Spitze-Spitze- und die 'Self-Bias'-Spannung mit wachsender Frequenz fällt. Bei Frequenzen über 60 MHz wird die 'Self-Bias'-Spannung vernachlässigbar.

Da die zuletzt genannte Messung bei konstanter effektiver Plasmaleistung durchgeführt wurde, sind wir überzeugt, daß die sinkenden Spitze-Spitze-Spannungen hauptsächlich auf die höhere Frequenz zurückzuführen sind, und andere Effekte eine untergeordnete Rolle spielen.

Anhand der Ergebnisse des Plasmaimpedanzverhaltens und dem diskutierten Modell kann nun auch verstanden werden, warum  $U_{pp}$  mit zunehmender Frequenz fällt.

Die Beziehungen der Spannungen, der Widerstände und der Leistungen untereinander können aus dem Zeigerdiagramm in der komplexen Ebene hergeleitet werden. Es gilt:

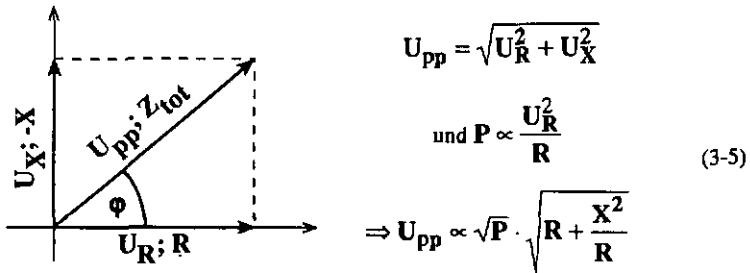


Fig. 3.7: Zeigerdiagramm der Spannungen und Plasmaimpedanzen.

Da der Blindwiderstand  $X$  immer größer ist als der Wirkwiderstand  $R$  und zu höheren Frequenzen hin schneller sinkt als  $R$ , ist die Verringerung von  $U_{pp}$  direkt aus Gleichung 3-5 ersichtlich. Der Hauptgrund für diese Verringerung liegt folglich darin, daß ein höherer Anteil der

an die Elektrode angelegten Spitze-Spitze-Spannung direkt zum Wirkwiderstand gelangt. Somit ist auch in diesem Fall die dünnere 'Sheath'-Dicke, die mit dem Blindwiderstand  $X$  verknüpft ist, mit dem Abfall der Spitze-Spitze-Spannung bei höheren Frequenzen verbunden.

Da die positiven Ionen durch das zeitlich gemittelte elektrische Feld in der 'Sheath', das mit der anliegenden Spitze-Spitze-Spannung korreliert ist [Köhler 1985, 1985a], in Richtung der Elektroden beschleunigt werden, wird mit einer kleineren Spitze-Spitze-Spannung auch eine Verminderung der maximalen Energie der Ionen herbeigeführt. Die Erhöhung der Plasmaanregungsfrequenz führt daher zu einem weniger energiereichen Ionenbombardement auf die Elektroden und den aufwachsenden Film. Da die Leistungsdissipation in der 'Sheath' nahezu ausschließlich von der Ionenbeschleunigung herrührt, und die einzelnen Ionen aufgrund der kleineren Potentialdifferenz nun weniger Energie in der 'Sheath' aufnehmen, könnte dies ein weiteres Indiz dafür sein, daß bei höheren Anregungsfrequenzen ein verringerter Anteil der Leistung in der 'Sheath' dissipiert wird.

### 3.5 Depositionsrate

Die Tatsache, daß eine Erhöhung der Frequenz zu einer höheren Abscheiderate bei a-Si:H-Depositionen führt, ist mittlerweile generell akzeptiert. Die genaue Ursache dafür ist aber immer noch unklar, und die Meinungen der Experten weichen voneinander ab.

Howling et al. konnten zeigen, daß bei der Variation der Frequenz ein veränderter Anteil der vom Verstärker gelieferten HF-Leistung in das Plasma eingekoppelt wird [Howling 1991]. Dies ist auf veränderte Leistungsverluste in der 'Match-Box' und in der Kathode zurückzuführen.

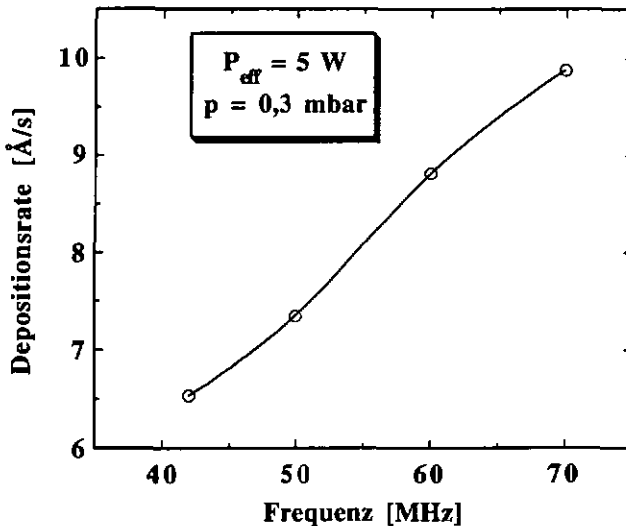


Fig. 3.8: Depositionsrate in Abhängigkeit der Frequenz bei 5 W effektiver Plasmaleistung und 0,3 mbar Silandruck (abgeändert übernommen von Howling et al. [Howling 1992])

Um zu überprüfen, ob ein Anstieg der Depositionsrate bei Frequenzerhöhung nicht einfach auf eine veränderte Leistungseinkopplung bzw. auf Verluste zurückzuführen ist, wurden a-Si:H-Schichten deponiert, bei denen die effektive Plasmaleistung konstant bei 5 W gehalten wurde.

Wie aus Figur 3.8 zweifelsfrei ersichtlich ist, kann auch bei konstanter Plasmaleistung ein deutlicher Anstieg der Depositionsrates beobachtet werden. Die veränderte Leistungseinkopplung in das Plasma ist daher keineswegs alleine für einen Anstieg der Depositionsrates verantwortlich, es müssen noch andere Gründe vorliegen.

Tatsächlich wurde von uns, trotz konstanter effektiver Plasmaleistung, eine Erhöhung der optischen Emission der  $\text{SiH}^*$ -Radikale beobachtet, die auf eine stärkere Ionisation bzw. Dissoziation im 'Bulk'-Plasma [Perrin 1982, 1983] hinweist. Dafür gibt es unseres Erachtens zwei Erklärungen:

- Eine veränderte Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF), die auf den theoretischen Modellrechnungen von Ferreira [Ferreira 1984] basiert und für deren Existenz es Indizien gibt [Oda 1990].
- Durch unsere Erkenntnisse, die wir aus den Impedanzmessungen gezogen haben, sind wir der Auffassung, daß dies hauptsächlich auf ein höheres Leistungsdissipationsverhältnis zugunsten des 'Bulk'-Plasmas zurückzuführen ist, d.h., der Anteil der Gesamtleistung, die im 'Bulk' frei wird, erhöht sich, während sich der 'Sheath'-Anteil dementsprechend verringert. Dies deckt sich im wesentlichen mit den Beobachtungen an Ar-Plasmen in Gasentladungslampen [Beneking 1990].

Heintze et al., die einen stärkeren, aber energieärmeren Ionenfluß auf die wachsende Schicht nachgewiesen haben, vertreten die Meinung, daß das Ionenbombardement die Mobilität der Radikale an der Wachstumsoberfläche und deren Haftungskoeffizienten erhöht [Heintze 1993].

Anhand unserer Resultate und unseres Modells können noch weitere Ursachen diskutiert werden, die unseres Wissens bisher noch nicht in der Literatur aufgegriffen worden sind.

Da die Anzahl der sich im Plasma befindlichen Ionen zu klein ist, um die beobachtete Depositionsrates zu erzielen, muß davon ausgegangen werden, daß hauptsächlich neutrale Radikale für die Deposition verantwortlich sind. Diese Radikale werden fast ausschließlich im 'Bulk'-Plasma durch Stöße von energiereichen Elektronen mit Silanmolekülen oder, zu einem geringeren Teil, mit anderen Radikalen produziert. Obwohl in der 'Sheath' eine Leistungsdissipation stattfindet, kann dort eine nennenswerte Radikalproduktion ausgeschlossen werden, da die Elektronendichte in ihr sehr schnell abnimmt. Die neutralen Radikale müssen daher vom 'Bulk'-Plasma bzw. dessen Rand durch die 'Sheath' an die Wachstumsoberfläche der Schicht diffundieren, um überhaupt zur Deposition beitragen zu können. Hierbei stoßen sie überwiegend mit Silangasmolekülen zusammen. Stöße mit anderen Spezies werden vernachlässigt, da sie nicht in genügend hohen Konzentrationen vorhanden sind. Wenig reaktive Radikale wie z.B.  $\text{SiH}_3$  bleiben durch diese Stöße meist unbeeinflusst. Hochreaktive Radikale wie z.B.  $\text{SiH}_2$  reagieren jedoch mit den Silanmolekülen (z.B. unter Bildung von  $\text{Si}_2\text{H}_6^*$ ) und sind somit meist für die direkte Deposition verloren. Wird nun die 'Sheath' dünner, erhöht sich - aufgrund des kürzeren Diffusionsweges - die Wahrscheinlichkeit, daß reaktivere Radikale, ohne eine Verlustreaktion in der 'Sheath', an die Filmoberfläche diffundieren können und dort durch ihre hohe Reaktionswahrscheinlichkeit fast immer zur Deposition beitragen.

Neben den Modellen von Ferreira und Heintze und der von uns vermuteten, heraufgesetzten, relativen Leistungsdissipation im 'Bulk'-Plasma, die dort sicherlich die Radikalkonzentrationen erhöht, kann somit als vierter Mechanismus noch die Verringerung der 'Sheath'-Dicke als Ursache für eine Erhöhung der Depositionsrates angeführt werden.

Da die möglichen Radikalreaktionen sehr komplex sind und uns zusätzliche Messungen nicht zur Verfügung stehen, ist ein weiterer Ausbau obenerwähnter Modellvorstellungen nicht möglich.

### 3.6 Ellipsometrische Messungen an a-Si:H-Schichten

Bis hierher wurde ausschließlich der Einfluß der Anregungsfrequenz auf das Plasma behandelt. Bereits in einer früheren Studie wurde dieser Einfluß auf die Filmeigenschaften untersucht [Curtins 1987a]. Dabei wurde beobachtet, daß sich die Defektdichte, die Urbachenergie und die Photoleitfähigkeit kaum verändern, wohingegen die Dunkelleitfähigkeit zu höheren Frequenzen hin abfällt.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, inwieweit die veränderten Plasmaeigenschaften die Schichtstrukturen der abgeschiedenen Filme beeinflussen. Hierzu wurden die bei verschiedenen Anregungsfrequenzen und konstanter Plasmaleistung deponierten Schichten durch spektroskopische Ellipsometrie untersucht. Die Messungen wurden an der 'Ecole Polytechnique' in Palaiseau/Frankreich am LPICM ('Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces') durchgeführt.

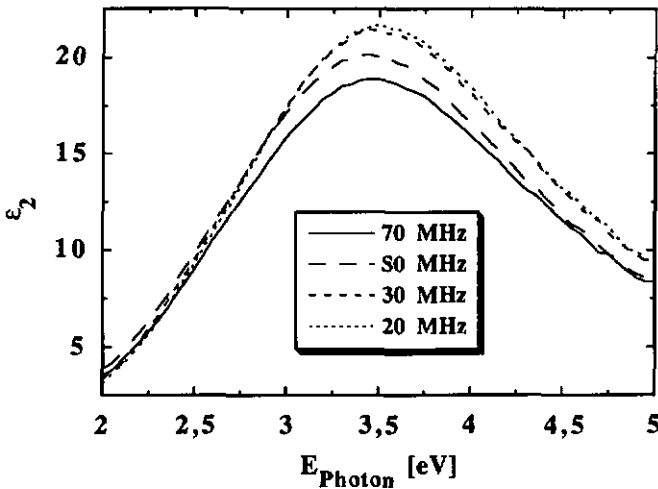


Fig. 3.9: Imaginärteil  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Photonenenergie für a-Si:H-Schichten, die bei verschiedenen Frequenzen deponiert wurden. Die restlichen Depositionsbedingungen waren: 5 W effektive Plasmaleistung,  $p = 0,3$  mbar, 30 sccm Silanfluß und  $T = 200^\circ\text{C}$ .

Ein Sinken und eine Positionsverschiebung des Maximums des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ist mit einer Herabsetzung der Materialdichte und einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit verknüpft. Da eine genaue quantitative Ermittlung des 'Void'-Anteils und der Oberflächenrauigkeit der Schichten aus den ellipsometrischen Spektren sehr viel Erfahrung voraussetzt, zeigen wir nur die qualitative Tendenz auf und verzichten auf eine eingehende quantitative Diskussion. Figur 3.9 weist auf eine erhöhte Porosität und eventuell auch auf eine erhöhte Oberflächenrauigkeit hin [Antoine 1987]. Dies steht mit schon gemachten Beobachtungen über reduzierte Filmspannungen im Einklang [Dutta 1992].

Als mögliche Ursachen, die dieses veränderte Strukturverhalten bewirken, können genannt werden:

- die höhere Depositionsrate, die die 'Voids' einfach zudeponiert.

- die reduzierte Spitze-Spitze-Spannung an der Kathode, die zu einer verminderten Energie des Ionenbombardements führt (Kap. 3.3), wodurch die aufwachsende Schicht weniger verdichtet wird.
- ein erhöhter Fluß reaktiver Radikale auf die Wachstumsoberfläche (Kap. 3.5), die aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine reduzierte Mobilität aufweisen und somit die Abscheidung mehr und mehr von einer 'Chemical Vapor Deposition' in eine 'Physical Vapor Deposition' überführen. Allgemein bekannt ist, daß eine 'Physical Vapor Deposition' leicht zu einer porösen Filmstruktur führt.

### 3.7 Zusammenfassung

In diesem Teil wurde der Einfluß der Anregungsfrequenz auf das Plasma und die daraus resultierende Filmstruktur studiert. Eine Impedanzanalyse der Entladung (Wasserstoff bei 0,3 mbar) zeigt, daß bei höheren Frequenzen das Plasma zunehmend resistiven Charakter annimmt, wobei der Scheinwiderstand abnimmt. Der beobachtete Abfall der Spitze-Spitze-Spannung bei höheren Anregungsfrequenzen deckt sich mit dem Impedanzverhalten des Plasmas und verringert die Energie des Ionenbombardements auf die Schichtoberfläche.

Unter Verwendung eines geeigneten Ersatzschaltbildes für die Entladung können aus der Impedanzmessung folgende zentrale Erkenntnisse gewonnen werden:

- Es gilt als sicher, daß eine höhere Frequenz die Leistungsdissipation in der 'Sheath' zugunsten des 'Bulk'-Plasmas reduziert, wodurch dort eine verstärkte Silandissoziation stattfindet. Durch die zunehmende Verschiebung der Leistungsdissipation von der 'Sheath' in den 'Bulk' kann das beobachtete Anwachsen der optischen SiH\*-Emissionslinie im 'Bulk'-Plasma trotz konstanter effektiver Plasmaleistung erklärt werden.
- Die Sheath-Kapazität wächst mit steigender Anregungsfrequenz, d.h., die 'Sheath'-Dicke nimmt ab. Dasselbe 'Sheath'-Verhalten wurde auch bei Argon- und Silanplasmen beobachtet [Beneking 1990, 1992] und zusätzlich in einer 'Particle-in-Cell/Monte Carlo'-Simulationen einer kapazitiv gekoppelten Glimmentladung vorhergesagt [Surendra 1991].

Trotz konstanter effektiver Plasmaleistung steigt die Depositionsrates mit steigender Frequenz kontinuierlich an. Daher können frequenzabhängige Verluste in 'Match-Box' und Kathode ausgeschlossen werden. Neben den Modellen von Ferreira [Ferreira 1984] und Heintze [Heintze 1993] können wir als Ursachen für die höhere Depositionsrates bei höherer Anregungsfrequenz noch anführen:

- eine verstärkte Leistungsdissipation im 'Bulk'-Plasma anstatt in der 'Sheath'.
- die reduzierte 'Sheath'-Dicke, da deshalb mehr neutrale reaktive Radikale ohne Verlustreaktion durch die 'Sheath' hindurchdiffundieren können und zur Deposition beitragen.

Durch spektroskopische Ellipsometrie an Schichten wird nachgewiesen, daß höhere Anregungsfrequenzen eine Zunahme der Porosität und eventuell auch der Oberflächenrauigkeit bewirken. Sowohl die reduzierte Ionenenergie, die höhere Depositionsrates als auch ein erhöhter Fluß reaktiver Radikale auf die Wachstumsoberfläche sind dazu geeignet, die beobachteten Zunahmen zu erklären.

## 4 DEPOSITIONSSERIEN MIT AMORPHEM SILIZIUM

In diesem dritten Teil wird auf die Herstellung der Filme, deren Charakterisierung und Degradation bei Beleuchtung eingegangen. Für Details, die in keinem direkt für das Verständnis notwendigen Zusammenhang stehen, verweisen wir auf den Anhang.

Es wurden drei spezielle Schichtserien hergestellt. Neben dem Studium des Einflusses der Depositionsparameter unseres VHF-Prozesses auf die allgemeinen Schichteigenschaften war unser Ziel hierbei, die Mikrostruktur der Schichten, den Wasserstoffgehalt und die Verunreinigungen zu verändern bzw. zu reduzieren und deren Einflüsse auf die lichtinduzierte Degradation zu untersuchen. Dazu wurden die bereitgestellten Filmserien (nach vorheriger Charakterisierung der Mikrostruktur, der Photo- bzw. Dunkelleitfähigkeit, der Defektdichte, der Urbachenergie und der Verunreinigungen) durch das Licht einer 400 W Hochdrucknatriumdampflampe bzw. einer 2 kW Halogenlampe degradiert. Da in diesem Kapitel immer wieder der Begriff 'Mikrostruktur' auftaucht, soll dieser zunächst erläutert werden.

### 4.1 Mikrostruktur und deren Charakterisierung

a-Si:H-Filme sind mikroskopisch betrachtet nicht kompakt, sondern mit Mikrokapitäten bzw. Blasen den sog. 'Microvoids' oder einfach 'Voids' unterschiedlicher Größe durchsetzt. Sie weisen eine gewisse Verteilung auf. Der Durchmesser der 'Voids' kann je nach Depositionsbedingungen und -technik zwischen 5 und 100 Å betragen. Sehr anschaulich ist der Vergleich mit einem 'Schweizer Käse'. Die Strukturen im Bereich von 10 nm bis hinunter auf die atomare Größenordnung wird allgemein als die Mikrostruktur von amorphen Filmen bezeichnet.

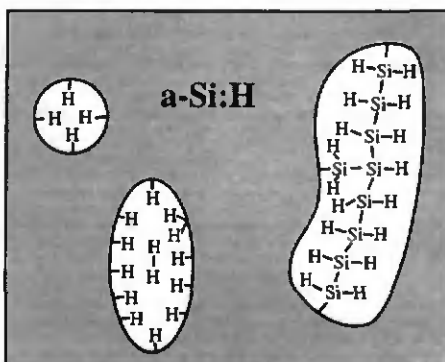


Fig. 4.1: Schematische Strukturen der Mikrokapitäten ('Microvoids') in a-Si:H-Material.

Dieses Konzept der Mikrostruktur beinhaltet Aspekte wie das tetraedrische Netzwerk, die Bindungskonfigurationen des Wasserstoffs ( $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  und Polysilangruppen  $(\text{SiH}_2)_n$ ), die inneren Oberflächen (verbunden mit den Mikrokapitäten), Dichteschwankungen und den ungebundenen molekularen Wasserstoff. Oft wird die kollumare Wachstumsstruktur, obwohl sie sich meist schon im Mikrometerbereich befindet, noch in das Konzept der Mikrostruktur mit eingeschlossen.

Da die Mikrostruktur mit all den oben genannten Aspekten verknüpft ist, ist es unmöglich, eine exakte Definition anzugeben. Ohne Zweifel ist der Begriff 'Mikrostruktur' jedoch immer eng mit den Mikrokavitäten ('Microvoids') verbunden. Wir betrachten daher die Mikrostruktur als eine Art Überbegriff und ziehen zu dessen Charakterisierung die Resultate von mehreren, prinzipiell unterschiedlichen Meßmethoden, die auf verschiedene Aspekte der 'Voids' sensitiv sind, heran.

Die wohl präzisesten Verfahren, um die 'Void'-Verteilung zu charakterisieren, sind die 'Small Angle X-ray Scattering' (SAXS)- und die 'Small Angle Neutron Scattering' (SANS)-Technik. Hierbei wird die Winkelaufweitung eines kollimierten Röntgen- bzw. Neutronenstrahls nach Durchgang durch die a-Si:H-Schicht gemessen. Die Strahlaufweitung wird durch eine im mikroskopischen nicht homogene Dichteverteilung bewirkt, die aufgrund der 'Voids' auftritt. Das Schema der SAXS-Meßapparatur von der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA) ist, neben weiteren Erläuterungen bezüglich der Meßtechnik, im Anhang dargestellt. Der Nachteil dieser Techniken ist, daß sie beide sehr aufwendig und kompliziert sind und eine Deposition auf einem speziellen Substrat erfordern.

Eine empfindliche und schnelle Methode den Anteil des 'Void'-Volumens in den Filmen zu bestimmen, ist die spektroskopische Ellipsometrie, die direkt den effektiven Brechungsindex der Schichten bestimmt. Diese Technik ist zerstörungsfrei und erfordert vor allem kein spezielles Substrat. Aus dem effektiven Brechungsindex, der in erster Linie das anteilige Mittel der Brechungsindizes der Schichtkomponenten darstellt, kann der 'Void'-Anteil der Schicht durch Simulationen quantitativ ermittelt werden. Ein enormes Problem, das sich hierbei stellt, ist die richtige Wahl des Simulationsmodells. Ohne ausreichende Erfahrung sollte daher besser von einer quantitativen Auswertung abgesehen und nur das qualitative Verhalten betrachtet werden.

Eine weitere Methode, die allerdings sehr indirekt ist, weil sie die verschiedenen Bindungsarten des Wasserstoffs detektiert, ist die Infrarot (IR)-Absorptionsspektroskopie. Photonen mit bestimmter Energie im IR-Bereich regen die Wasserstoff-Silizium-Bindungen in den a-Si:H-Filmen zu Schwingungen an, wodurch sie absorbiert werden. Die Art der Bindungen (z.B. SiH, SiH<sub>2</sub> usw.), deren Schwingungsmoden (z.B. Streck-, Schaukelschwingung usw.) und die Umgebung in der sie eingebettet sind, bestimmen die Energie der Photonen, bei der sie absorbiert werden. Aus experimentellen Befunden und Beobachtungen [Cardona 1983, Wagner 1983] wurde das Bild entworfen, daß in kompakten Filmen die inneren Oberflächen von 'Voids' mit Silizium-Wasserstoff-Einfachbindungen ausgekleidet sind und der Wasserstoff in das Innere der 'Voids' ragt (Fig. 4.1). Da der Absorptionsbereich von Wasserstoff-Silizium-Einfachbindungen an den 'Void'-Oberflächen nicht mit dem im dichten Material identisch ist, erlaubt eine IR-Absorptionsmessung - neben der Bestimmung des totalen Wasserstoffgehalts - eine grobe qualitative Abschätzung des 'Void'-Anteils (s. Anhang), indem das Verhältnis zwischen dem Oberflächenbeitrag und dem gesamten Beitrag des Wasserstoffs betrachtet wird. Weil die IR-Absorption aus einer Transmissionsmessung bestimmt wird, muß ein möglichst infrarottransparentes Substrat, wie z.B. ein Si-'Wafer', verwendet werden.

## 4.2 Argon- und Xenonverdünnung

Ein einfaches Bild von der Wirkungsweise der Edelgasverdünnung auf das Filmwachstum ist, daß das Edelgasionenbombardement auf der Wachstumsoberfläche die Mobilität der reaktiven Radikale erhöht, und dies zu einem relaxierteren Filmwachstum führt. Weiterhin können schwere Edelgasionen durch Stöße unerwünschte, schwach gebundene Radikale von der Filmoberfläche herausätzen (sputtern). Andererseits wird erwartet, daß ein zu hochenergetisches Bombardement unerwünschte Defekte in der Wachstumszone erzeugt. Schon sehr früh untersuchten Knights et al. [Knights 1981] und viele andere [z.B. Street 1978, Harbison 1984] den Einfluß der Edelgasverdünnung auf die a-Si:H-Filmeigenschaften. Sie benutzten jedoch ausschließlich die Standardindustriefrequenz bei 13,56 MHz. Da aber bei einer Anregungsfrequenz von 70 MHz die maximale Ionenenergie (s. Kap. 3.4) wesentlich geringer ist, erachteten wir es als lohnend, den Einfluß der Edelgasverdünnung unter Verwendung unseres VHF-Prozesses (70 MHz) zu studieren. Die Motivation für die Auswahl von Argon und Xenon war ihre größere Masse im Vergleich zum Silizium und vor allem ihr großer Massenunterschied untereinander (40 und 131 amu). Da Xe- und Ar-Verdünnungen in den untersuchten Schichteigenschaften sehr ähnliche Trends aufweisen, wurde schon bald auf die sehr kostspielige Xe-Verdünnung verzichtet. Ebenso wurden aufwendige Charakterisierungstechniken, die außerhalb unseres Instituts durchgeführt wurden, meist nur an den Proben durchgeführt, die durch Ar-Verdünnung hergestellt wurden. Neben den Filmeigenschaften wird in dieser Studie auch der Einfluß der Edelgasverdünnung auf das Plasma selbst behandelt.

### 4.2.1 Experimentelle Details

Der einzige Parameter, der in dieser Serie variiert wurde, war das Mischungsverhältnis von Argon bzw. Xenon und Silan. Alle anderen Depositionsbedingungen wurden konstant gehalten und betragen: 15 W HF-Leistung bei einem Elektrodenabstand von 15 mm, 0,3 bzw. 0,22 mbar Gasdruck bei Ar- bzw. Xe-Verdünnung, 50 sccm Gesamtgasfluß, 200°C Depositionstemperatur. Unter Verwendung der subtraktiven Methode [Horwitz 1983, Godyak 1990, Howling 1992] ermittelten wir eine effektive Plasmaleistung von ca. 6 W. Hierbei ist es wichtig, anzumerken, daß bei dieser Serie noch der Kathodenprototyp verwendet wurde. Dieser hat ein wesentlich schlechteres HF-Leistungseinkopplungsverhältnis in das Plasma als der in Kapitel 2.1.2 behandelte.

### 4.2.2 Depositionsrate

Die Depositionsrate (Fig. 4.2) sinkt für beide Edelgase erstaunlicherweise nicht proportional mit steigenden Edelgasverdünnungen, sondern langsamer. Bei der Ar-Verdünnung ist der Abfall der Depositionsratesogar noch langsamer als bei der Xe-Verdünnung. Sicherlich wirkt sich auf die Depositionsrategünstig aus, daß bei Edelgasverdünnung die Verlustreaktionen für die reaktiven Silanradikale (wie z.B.  $\text{SiH}_2$ ) durch eine verminderte Stoßwahrscheinlichkeit mit Silanmolekülen unterdrückt werden. Durch die nun verlängerte Lebensdauer der reaktiven Silanradikale erhöht sich deren Diffusionslänge im Plasma. Analoge Überlegungen, die schon in Kapitel 3.5 zur Erklärung der gesteigerten Depositionsrates bei Frequenzerhöhung angestellt wurden, können nun herangezogen werden, um das Verhalten der Depositionsrates zu erklären. Da die Trends für die Depositionsrates und vor allem die der Filmeigenschaften bezüglich ihrer Verdünnungskonzentrationen bei Ar- und Xe-Verdünnung jedoch verschoben sind, müssen neben dem reinen Verdünnungseffekt noch andere Effekte - im Plasma oder an der Wachstumsoberfläche - hereinspielen und berücksichtigt werden.

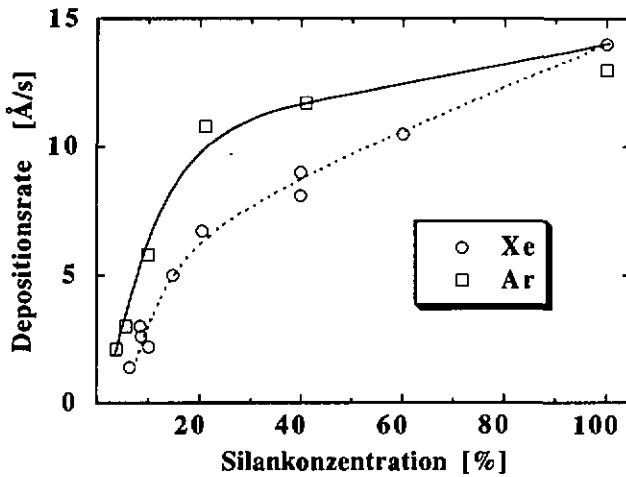


Fig. 4.2: Depositionsrate in Abhängigkeit der Silankonzentration in Ar- bzw. Xe-Gas unter sonst identischen Depositionsbedingungen.

### 4.2.3 Strukturelle Eigenschaften (Mikrostruktur)

In diesem Teil werden die Resultate der Mikrostrukturcharakterisierung durch die IR-Messungen (Fig. 4.3), die SAXS-Messungen (Fig. 4.4 und Fig. 4.5) und die ellipsometrischen Messungen (Fig. 4.6) dargestellt und miteinander verglichen.

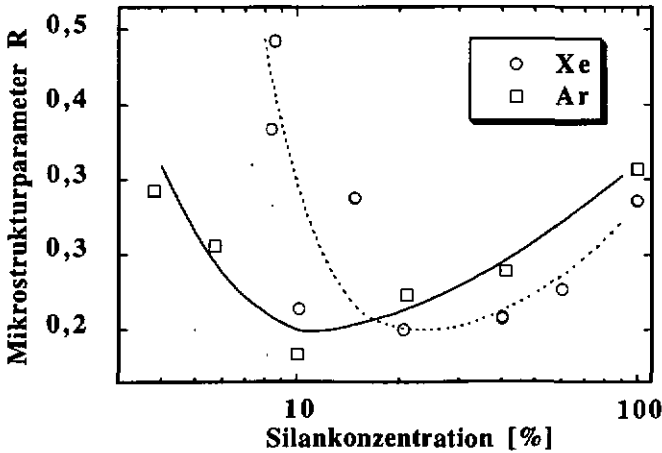


Fig. 4.3: Mikrostrukturparameter R in Abhängigkeit der Silankonzentration für Ar- und Xe-Verdünnung. Der Mikrostrukturparameter R wurde aus den Streckschwingungsmoden durch IR-Spektroskopie ermittelt.

Der Mikrostrukturparameter R wurde aus dem IR-Transmissionsspektrum einer a-Si:H-Schicht ermittelt. Als Substrat wurde kristallines Silizium benutzt. Wie der Mikrostrukturparameter R durch IR-Spektroskopie gewonnen wurde, ist im Anhang erklärt. Von reinem Silan ausgehend, fällt der Mikrostrukturparameter R (Fig. 4.3) mit steigender Xe- und Ar-Verdünnung bis zu Silan-konzentrationen von ca. 10-20%. Weitere Silanverdünnung führt dann bei beiden Edelgasen zu einem raschen Anwachsen des Mikrostrukturparameters.

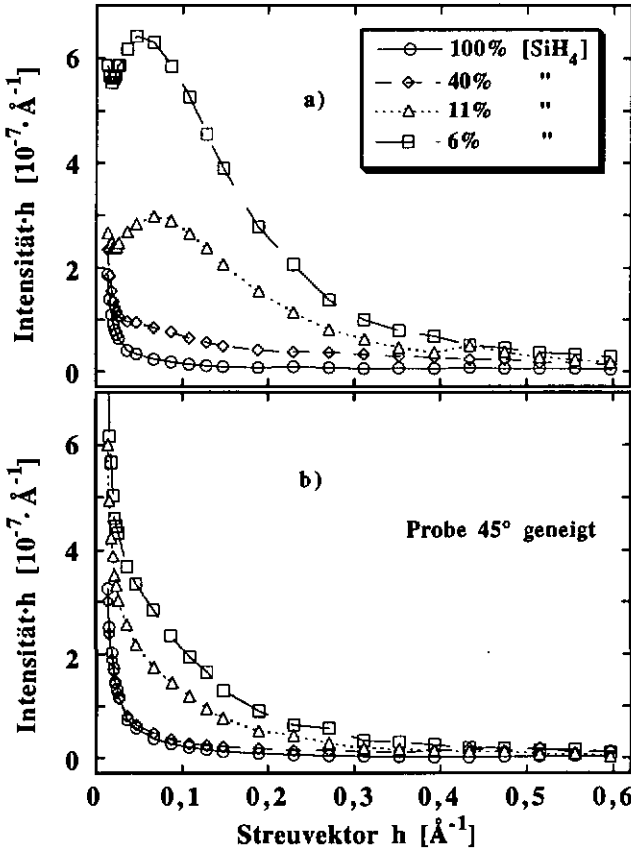


Fig. 4.4: Produkt der normalisierten Zählrate und des Streuvektors (I-h) in Abhängigkeit des Streuvektors h für a-Si:H-Schichten, die durch verschiedene Silananteile in Ar-Gas hergestellt wurden. In a) waren die Proben senkrecht zur Strahlrichtung und in b) 45° zur Strahlrichtung geneigt. Als h wird der Streuvektor der  $\gamma$ -Quanten nach dem Durchqueren der Schicht bezeichnet. Er entspricht dem Streuwinkel (s. Anhang). Als Substrat wurde eine 10  $\mu$ m dicke Al-Folie (99,999%) verwendet.

In Figur 4.4 sind die Spektren der 'Small Angle X-ray Scattering'(SAXS)-Messungen, die von Dr. S. J. Jones und Prof. Don Williamson an der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA) ausgeführt und ausgewertet wurden, dargestellt (s. auch [Jones 1994]). Das Schema der benutzten Meßapparatur ist im Anhang dargestellt. Das SAXS-Signal wächst mit fallendem Silananteil. Für

nicht geneigte Proben (Fig. 4.4 a); Fig. 4.5) steigen die integrierten SAXS-Intensitäten (Q-Faktor) um einen Faktor 17 an, sowie der Silananteil von 100% auf 6% abfällt. Bei kugelförmigen, statistisch verteilten Streuzentren bzw. 'Voids' ist die Fläche unter den Kurven der SAXS-Intensitäten proportional dem 'Void'-Anteil (Q-Faktor) in der Probe. Alle Proben wurden unter 45° Neigung zum einfallenden Primärröntgenstrahl nochmals gemessen. Die Probe, die unter Verwendung von 100% Silan hergestellt wurde, weist unabhängig von der Probenorientierung nahezu identische Spektren auf. Dies deutet darauf hin, daß hier die Streuzentren entweder sphärisch oder zufällig orientiert sind. Im Gegensatz dazu sind jedoch die SAXS-Intensitäten (Fig. 4.4 b)) bei den durch Ar-Verdünnung hergestellten Proben deutlich geringer als bei nicht gedrehter Probenorientierung (Fig. 4.4 a)). Dies besagt, daß eine Reduzierung des Silananteils im Plasma - neben einer kontinuierlichen Erhöhung des 'Void'-Anteils - noch zur Bildung von vorzugsweise senkrecht zur Filmoberfläche orientierten, nicht sphärischen Streuzentren führt. Diese wiederum deuten auf eine kolumnare Wachstumsstruktur hin. Eine numerische Simulation, die von ellipsoiden Streuzentren ausgeht, legt nahe, daß 'Voids' mit einer kleinen Halbachsenlänge von ca. 3 nm am häufigsten vorkommen.

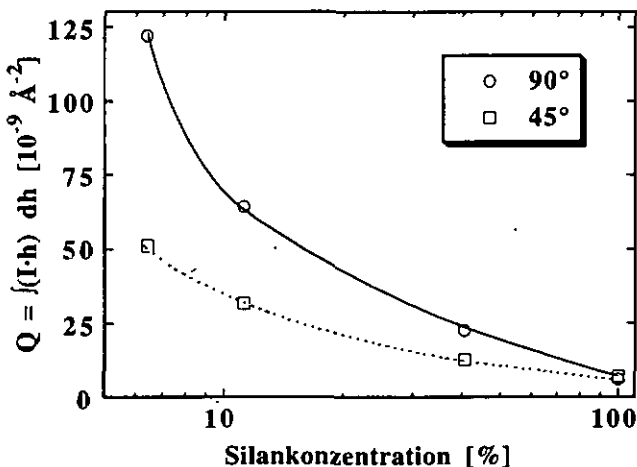


Fig. 4.5: Integrierte SAXS-Intensitäten für verschiedene Probenorientierungen in Abhängigkeit der Silankonzentration in Argon.

Wie in Kapitel 3.6 und im Anhang bereits erwähnt, korreliert die 'Peak'-Höhe und deren Position im ellipsometrischen Spektrum grob mit dem 'Void'-Anteil bzw. der Oberflächenrauhigkeit der Proben [Antoine 1987]. Die durch spektroskopische Ellipsometrie gemessenen Proben lassen eindeutig erkennen, daß der 'Void'-Anteil und die Oberflächenrauhigkeit mit steigender Ar-Verdünnung zunehmen; was qualitativ im Einklang mit den SAXS-Messungen steht.

Im Vergleich zu den zwei anderen Techniken liefert die Bestimmung der Mikrostruktur durch IR-Spektroskopie bei diesen Proben sehr stark abweichende Ergebnisse. Umstände, die die quantitative Bestimmung der Mikrostrukturveränderungen erschweren bzw. verfälschen, sind sicherlich die nicht isotrope 'Void'-Struktur der Proben und mögliche Veränderungen der Oszillatorenstärken der IR-Absorptionsbanden (s. Anhang). Bewiesen durch die Diskrepanzen, demonstriert diese Studie aber zweifellos, daß die Anwendung von nur einer Meßmethode (vor allem IR-Spektroskopie) für die Bestimmung der Mikrostruktur nicht ausreichend sein kann und leicht zu falschen Ergebnissen führt.

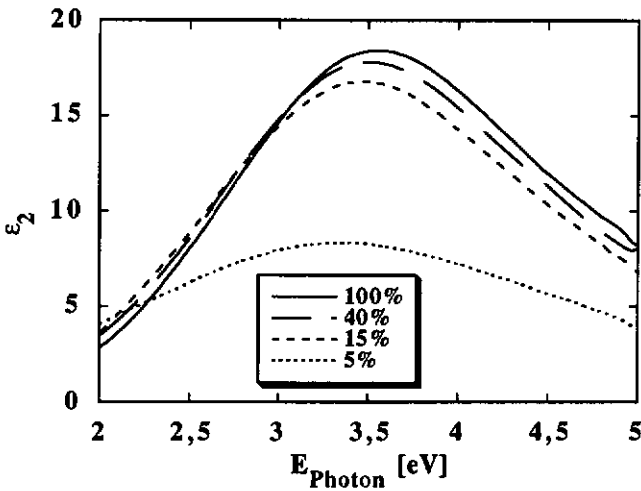


Fig. 4.6: Imaginärteil  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Photonenergie für a-Si:H-Schichten, die durch verschiedene Silananteile in Ar-Gas hergestellt wurden. Als Substrat diente doppelseitig poliertes, kristallines Silizium.

Alle drei Techniken gemeinsam weisen jedoch auf einen starken Anstieg der Mikrostruktur bzw. der Porosität hin, sobald die Silankonzentration eine gewisse Grenze unterschreitet. Weiterhin konnten durch Ramanspektroskopie in keinem Film irgendwelche kristalline Volumenanteile nachgewiesen werden. Es muß jedoch angemerkt werden, daß die Nachweisgrenze für kleinere kristalline Volumenanteile durch Ramanspektroskopie nicht besonders hoch ist.

#### 4.2.4 Wasserstoffgehalt

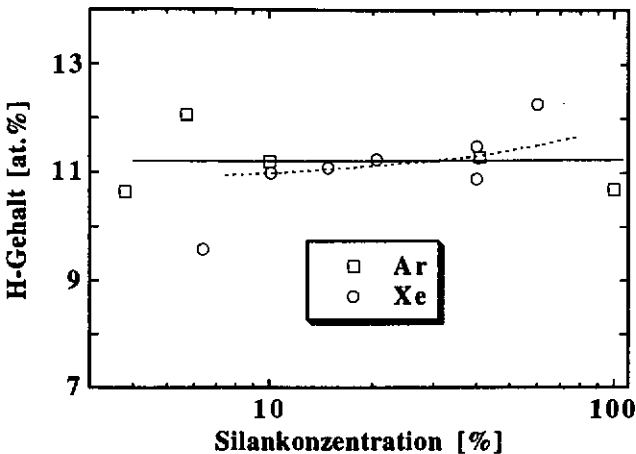


Fig. 4.7: Wasserstoffgehalt der Proben, der durch IR-Spektroskopie bestimmt wurde (s. Anhang), in Abhängigkeit der Silankonzentration für Ar- bzw. Xe-Verdünnung.

Der Wasserstoffgehalt der Proben, die durch Ar- bzw. Xe-Verdünnung hergestellt wurden (Fig. 4.7), ist durch IR-Spektroskopie ermittelt worden. Er zeigt, im Rahmen der Meßgenauigkeit, keine Abhängigkeit von der Silankonzentration und liegt im gesamten untersuchten Verdünnungsbereich zwischen ca. 10 und 12 Atomprozent (bezieht sich auf die Atomdichte des kristallinen Siliziums).

#### 4.2.5 Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen

Wie aus Figur 4.8 ersichtlich ist, nehmen die O-, C- und N-Verunreinigungen der a-Si:H-Filme mit steigender Ar-Verdünnung zu. Da die Schichten hierbei gleichzeitig poröser werden, besteht die Möglichkeit, daß die Verunreinigungen nachträglich durch Luftkontakt in den Film eindiffundiert sind. Obwohl die Verunreinigungsprofile in den Proben von der Schichtoberfläche bis zum Substrat nahezu horizontal waren und keinerlei typisches Diffusionsprofil aufwiesen, kann dieser Mechanismus nicht vollständig ausgeschlossen werden (vor allem nicht bei Filmen, die bei sehr geringen Silankonzentrationen hergestellt wurden und dadurch extrem porös sind). Die Quellen für die O-, C- und N-Verunreinigungen bei nicht porösen Schichten werden anhand weiterer Experimente in einem separaten Kapitel (4.4) noch ausführlich diskutiert. Darin gelangen wir zu der Überzeugung, daß die atmosphärischen Verunreinigungen schon während der Deposition in die Schichten gelangen, und eine nachträgliche Eindiffusion bei Luftkontakt auszuschließen ist. Als Hauptkontaminationsquellen kann das Ausgasen des Reaktors und das Depositionsgas selbst bzw. die Gasleitung identifiziert werden. Hiervon sind eventuell die sehr porösen Schichten (<10% Silankonzentration) mit kolumnaren Wachstumsstrukturen auszunehmen.

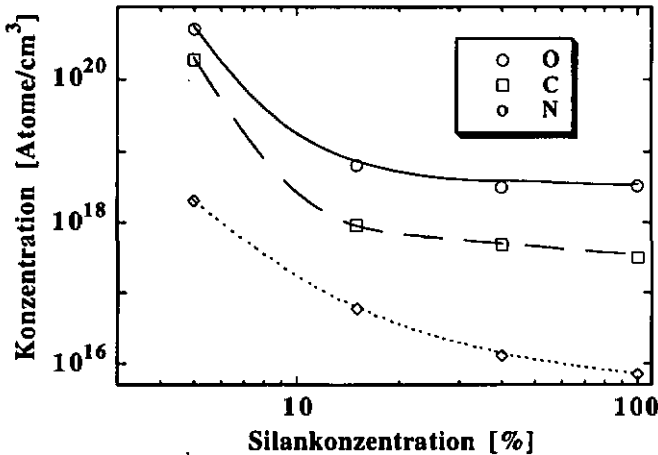


Fig. 4.8: Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration der a-Si:H-Filme bei Ar-Verdünnung in Abhängigkeit der Silankonzentration. Nachgewiesen durch 'Secondary Ion Mass Spectroscopy' (SIMS) von 'EVANS Europa Ltd.' in Uxbridge/GB.

#### 4.2.6 Photonenabsorption in der optischen Bandlücke

Für die Bestimmung der Lichtabsorption in der optischen Bandlücke ist die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) verwendet worden (s. Anhang). Wichtige Schichtparameter, die aus der Lichtabsorption in der optischen Bandlücke gewonnen werden können, sind die

Urbachenergie und die Defektabsorption. Die Urbachenergie kann als Maß für die Unordnung im amorphen Material angesehen werden [Cody 1981, 1992], da sie mit der mittleren Bindungswinkelabweichung der Siliziumatome vom idealen Tetraederwinkel [Amato 1992] korreliert. Aus der Defektabsorption  $\alpha_d$ , die in unserem Fall der Absorption bei der Photonenenergie von 1,2 eV entspricht und von unabgesättigten Siliziumbindungen herrührt, kann mittels einer Kalibrierungskonstanten ( $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) die Defektdichte ermittelt werden [Wyrsh 1991].

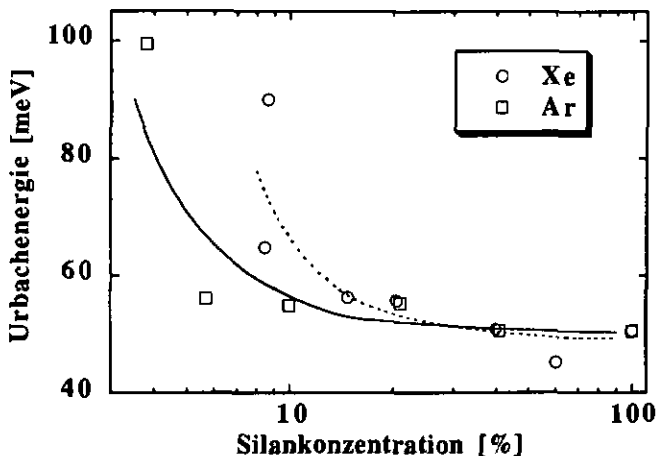


Fig. 4.9: Urbachenergie (ermittelt aus PDS-Messungen) in Abhängigkeit der Silankonzentration.

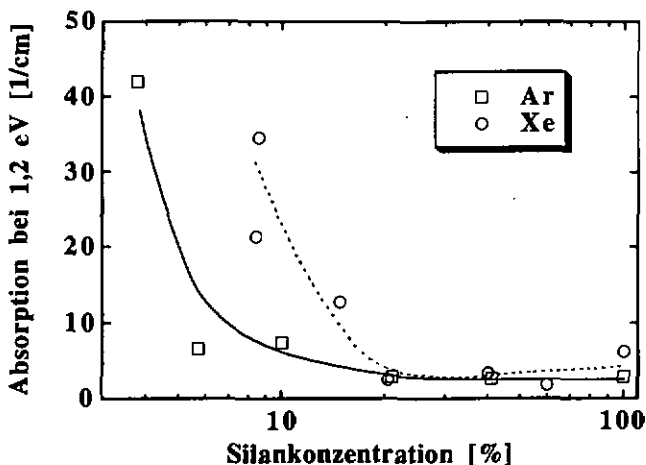


Fig. 4.10: Defektabsorption bei der Photonenenergie von 1,2 eV (ermittelt aus PDS-Messungen) in Abhängigkeit der Silankonzentration im undegradierten Zustand.

Von reinem Silan ausgehend bis zu einer Silankonzentration von ca. 10 bzw. 20% bleiben die Urbachenergie (Fig. 4.9) und die Defektabsorption (Fig. 4.10) bei Ar- bzw. Xe-Verdünnung

zunächst nahezu konstant. Die Oberflächendefekte und die 'Interface'-Zustände könnten hier die tatsächlichen 'Bulk'-Defekte überlagern bzw. verschleiern (s. Anhang), d.h., die wahren Defektdichten im 'Bulk' könnten geringer sein. Weitere Verdünnung führt jedoch zweifelsfrei zu einem rapiden Anwachsen von Urbachenergie und Defektdichte auf sehr hohe Werte. Genau im selben Verdünnungsbereich wird auch die rapide Zunahme der Mikrostruktur bzw. der Porosität beobachtet.

Nach einer ca. 4-tägigen Degradation der Schichten durch das weiße Licht einer 2 kW Halogenlampe ( $3 \text{ W/cm}^2$ ) werden die in Figur 4.11 dargestellten Defektabsorptionen gemessen. Sie liegen deutlich höher als die im undegradierten Zustand. Dies versichert uns, daß nun die wahre Defektdichte im 'Bulk' gemessen wird, und diese nicht durch Oberflächendefekte und 'Interface'-Zustände verschleiert wird. Ein Minimum in den Defektabsorptionen kann bei Xe- und Ar-Verdünnung nicht beobachtet werden; ein verbessertes Degradationsverhalten bezüglich der Defektdichte ist daher nicht vorhanden. Der tiefe Wert bei der Ar-Verdünnung (40% Silankonzentration) ist als 'Ausreißer' zu betrachten, wie weitere Degradationsresultate in Kapitel 4.4.3 belegen.

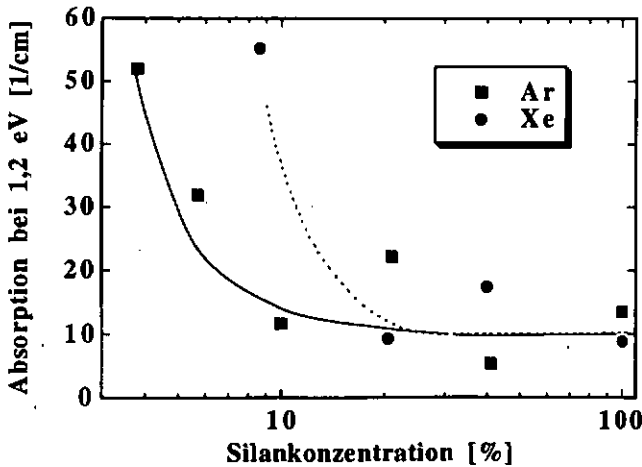


Fig. 4.11: Defektabsorption bei der Photonenenergie von 1,2 eV (ermittelt aus PDS-Messungen) in Abhängigkeit der Silankonzentration im degradierten Zustand.

#### 4.2.7 Photo- und Dunkelleitfähigkeit

Die Dunkel- und Photoleitfähigkeit wurde mittels aufgedampfter Aluminiumkontakte unter Vakuum gemessen. Anhand der Geometrie der Aluminiumelektroden, der Schichtdicke und dem gemessenen Widerstand wurde die Leitfähigkeit ermittelt (s. Anhang). Die Photoleitfähigkeit wurde bei diesen Schichtserien unter Beleuchtung durch eine 100 W Halogenlampe ( $60 \text{ mW/cm}^2$ ) gemessen. Ein Vergleich hat gezeigt, daß bei  $\alpha$ -Si:H-Schichten eine Beleuchtungsintensität von ca.  $60 \text{ mW/cm}^2$  durch das Halogenlampenspektrum zu einem Photostrom führt, der mit dem von  $100 \text{ mW/cm}^2$  (AM 1,5) durch das Sonnenlichtspektrum [Finger 1992] vergleichbar ist. Mit sinkender Silankonzentration kann sowohl für Xe- als auch für Ar-Verdünnung eine stetige Zunahme der Dunkelleitung beobachtet werden. Die in Figur 4.12 dargestellte Dunkelleitfähigkeit wurde nach einer 2-stündigen Temperung der Proben bei  $180^\circ\text{C}$  gemessen. Unter Berücksichtigung der SIMS-Resultate glauben wir, daß die Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit auf einen Anstieg der O-, N- und

C-Verunreinigungen, die als Dotierungen wirken [Morimoto 1990, 1991], zurückzuführen ist. Auf der anderen Seite sind diese Dotierungseffekte bei den vorhandenen hohen Defektdichten bemerkenswert.

Obwohl die Dunkelleitung mit steigender Verdünnung mindestens um 2 Größenordnungen ansteigt, bleibt die Photoleitfähigkeit über den gesamten Silankonzentrationsbereich für beide Edelgasarten nahezu konstant. Dies ist überraschend, da, wie bekannt ist, die Photoleitung sehr kritisch von der Lage des Fermi-niveaus, die die Besetzung der Zustände in der Bandlücke wiedergibt, abhängt [Beyer 1983], d.h., negativ geladene Zustände in der Bandlücke vergrößern die Lebensdauer der Elektronen und somit die Photoleitfähigkeit in n-Typ-Material.

Andererseits ist es außergewöhnlich, in Material mit einer so hohen Defektdichte (ca.  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) bzw. Defektabsorption (Fig. 4.10) noch eine so hohe Photoleitung zu finden. Es ist nicht auszuschließen, daß die starken Strukturänderungen teilweise für diese kontroversen experimentellen Beobachtungen verantwortlich sind. Der genaue Mechanismus ist jedoch unklar.

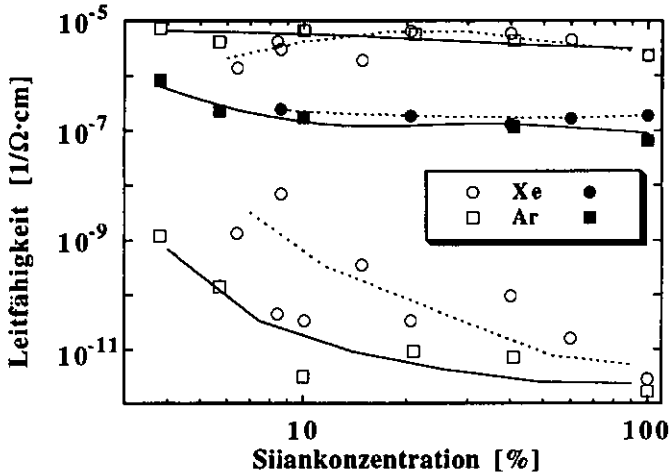


Fig. 4.12: Photoleitfähigkeit (oberhalb der Legende) bei Beleuchtung mit einer Halogenlampe ( $60 \text{ mW/cm}^2$ ) und Dunkelleitfähigkeit (unterhalb der Legende) in Abhängigkeit der Silankonzentration. Die schwarz dargestellten Meßpunkte entsprechen der Photoleitfähigkeit nach der Degradation.

Nach der Degradation fällt die Dunkelleitung bei jeder Probe um ungefähr eine Größenordnung (nicht gezeigt in Fig. 4.12); das bedeutet, daß das Fermi-niveau in Richtung Bandmitte absinkt. Da die Photoleitfähigkeit (Fig. 4.12) ebenfalls für jede Probe um ca. 1,5 Größenordnungen vom ursprünglichen Wert abfällt, bleibt das ursprüngliche Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten (Photosensitivität) nahezu erhalten.

#### 4.2.8 Untersuchungen zum Plasma

Im Rahmen unserer Zusammenarbeit mit dem CRPP ('Centre de Recherche en Physique de Plasma') in Lausanne/Schweiz, wurden dort speziell für den Fall der Edelgasverdünnungen Plasmauntersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen umfaßten die optische Emission und die Ionenzusammensetzung von edelgasverdünnten Silanplasmen. Da Xe- und Ar-Verdünnung ähnliche Trends bezüglich der untersuchten Plasmaeigenschaften aufweise, beschränken wir uns

der Übersichtlichkeit halber darauf, repräsentativ nur die Resultate der Ar-Verdünnung darzustellen. Die experimentellen Bedingungen bei den Plasmauntersuchungen waren: 6 W effektive Plasmaleistung, 50 sccm Gesamtgasfluß, 0,13 mbar Gasdruck. Die Ionenzusammensetzung wurde durch ein Massenspektrometer ('Hiden Analytical Plasma Monitor' Type HAL-EQP 500), das am Rand der Entladungsregion montiert war, bei ausgeschaltetem Filament analysiert. Weil der Massenspektrometerkopf wie die Substratanode auf Massepotential liegt, sollte die gemessene Ionenzusammensetzung grob mit jener an der Substratoberfläche übereinstimmen.

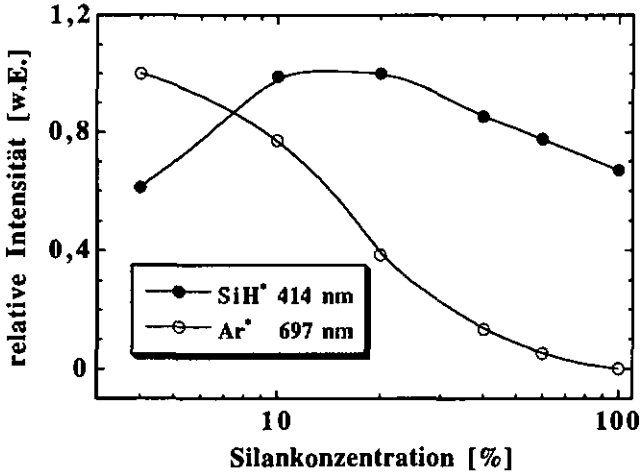


Fig. 4.13: Optische Emissionsintensitäten der Ar\*-Linie und der SiH\*-Linie im 'Bulk'-Plasma in Abhängigkeit der Silankonzentration für Ar-Verdünnung bei konstanter Plasmaleistung.

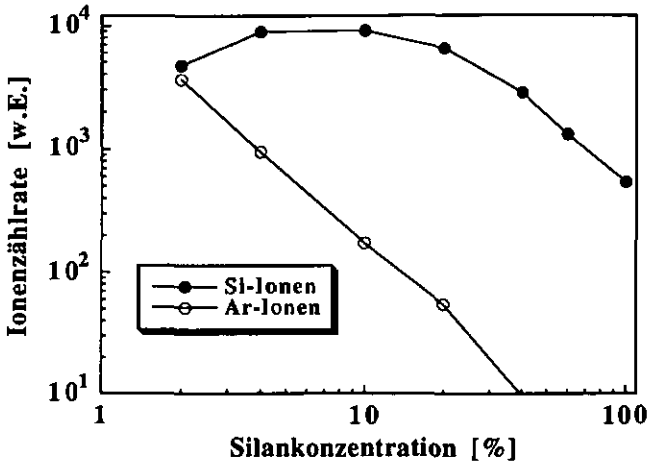


Fig. 4.14: Ar-Ionendichte und gesamte Silanradikalionendichte (unkorrigiert bezüglich der Massenspektrometertransmission) in Abhängigkeit der Silankonzentration für Ar-Verdünnung bei konstanter Plasmaleistung.

Aus den in Figur 4.13 und Figur 4.14 dargestellten Graphen können sofort zwei überraschende Beobachtungen gemacht werden:

Der Grad der Ionisierung und die Anregung der  $\text{SiH}^*$ -Radikale im Plasma wächst bei Ar-Verdünnung, im Vergleich zu reinem Silan, bei konstanter effektiver Plasmaleistung. Trotzdem, daß die molekulare Silandichte abnimmt, wächst die Ionendichte der Silanradikale und die optische Emission der  $\text{SiH}^*$ -Radikale bis zu einer Silankonzentration von ca. 10%.

Überraschenderweise dominiert die Ionendichte der Silanradikale über die Ar-Ionendichte. Letztere liefert nur bei sehr tiefen Silankonzentrationen einen signifikanten Beitrag zum Gesamtionenbombardement. Die Ar-Ionendichte steigt nicht proportional mit dem Ar-Anteil im Ausgangsgas (man beachte den logarithmischen Maßstab in Fig. 4.14.)

Der Mechanismus, durch den die Ar-Verdünnung eine zusätzliche Ionisation des Silans herbeiführt, wird vermutlich durch einen Ladungsaustausch der Ar-Ionen mit den Silanmolekülen (Penningionisation) induziert. Aufgrund dieses Ladungsaustausches haben daher die Ar-Ionen bei mittlerer und hoher Silankonzentration eine zu kurze Lebensdauer, um auf die Filmwachstums-oberfläche zu gelangen. Daher besteht hier das Ionenbombardement auf den aufwachsenden Film fast ausschließlich aus ionisierten Silanradikalen. Nur bei sehr kleinen Silankonzentrationen, wenn die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit Silanmolekülen reduziert ist, kann eine nennenswerte Anzahl von Ar-Ionen die Filmoberfläche erreichen.

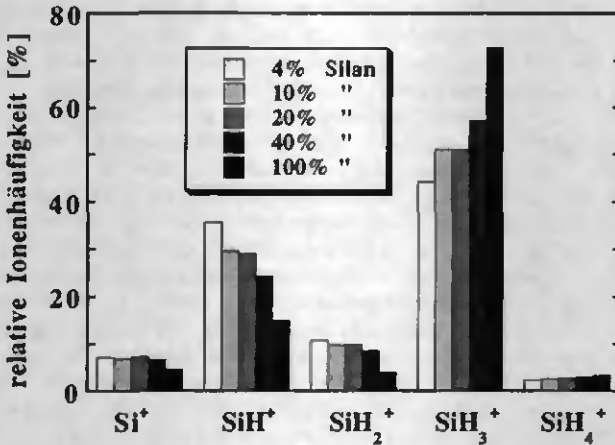


Fig. 4.15: Relative Ionenhäufigkeit der Monosilanradikale für verschiedene Silankonzentrationen in Ar-Gas.

Weiterhin verändert sich das Verhältnis der Monosiliziumionenradikale mit der Ar-Verdünnung (Fig. 4.15) in folgender Weise:

In purem Silan führt die Ionisation durch Elektronenstöße und Sekundärreaktionen von Ionen mit Silangas überwiegend zu  $\text{SiH}_3$ -Ionen.

Bei mittlerer Verdünnung führt die Ionisation von Silan durch Ar-Ionen zu einem Anwachsen der wasserstoffarmen Siliziumionenradikale.

Bei sehr kleiner Silankonzentration werden die Anteile der wasserstoffarmen Silizium-ionenradikale mit denen der  $\text{SiH}_3$ -Ionen vergleichbar.

**Die Plasmauntersuchungen demonstrieren somit, daß die sonst sehr inerten Edelgasatome in unserem Plasma keine passive Rolle spielen, sondern aktiv in die Plasmachemie eingreifen.**

Eine allgemein bekannte Tatsache ist, daß ein hoher Fluß von ungesättigten Radikalen - aufgrund ihrer hohen Reaktionskoeffizienten - zu porösen Filmen mit kolumnaren Strukturen führt. Neben dem reinen Verdünnungseffekt, der sich auf die Diffusionslänge der reaktiven Silanradikale im Plasma günstig auswirkt, ist ebenso die gemessene Ionenhäufigkeit der Monosilanradikale mit den beobachteten Filmeigenschaften im Einklang. Dies demonstriert, daß Veränderungen der Filmeigenschaften, insbesondere der Mikrostruktur, eher mit der veränderten Ionen- und Radikalzusammensetzung als mit dem Bombardement der Edelgasionen verknüpft sind. Da größtenteils neutrale Radikale die eigentliche Filmdeposition bewirken, liegt es nahe, daß die Ionenzusammensetzung tendenziell der Zusammensetzung der neutralen Radikale entspricht. Dieselben Messungen wurden auch mit Xe-Gas durchgeführt. Es zeigten sich hierbei ähnliche Tendenzen, mit dem einzigen Unterschied, daß sie ausgeprägter sind und alle schon bei höheren Silankonzentrationen auftreten. Aufgrund dieses Unterschiedes zwischen den beiden Edelgasen kann daher zweifelsfrei verworfen werden, daß ausschließlich der Verdünnungseffekt des Silangases und die damit verbundene Reduktion der Radikalverluste für die Veränderungen im Plasma verantwortlich ist.

## 4.2.9 Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Wir deponierten a-Si:H-Filme unter Verwendung von Edelgasverdünnungen (Ar und Xe), wobei die Silankonzentration im Bereich von 100% bis unter 10% variiert wurde. Es zeigte sich hierbei, daß Xe- und Ar-Verdünnung die Filmeigenschaften in einer sehr ähnlichen Weise beeinflussen. Bis zu Silankonzentrationen von ca. 25% erfolgt keine Erhöhung der Urbachenergie und der Defektdichte. Obwohl die IR-Messung in diesem Bereich eine optimale Mikrostruktur bzw. einen minimalen Mikrostrukturparameter R aufweist, zeigen SAXS- und ellipsometrische Messungen jedoch, daß die Schichten bei Ar-Verdünnung poröser werden und ein verstärkter kolumnares Schichtwachstum einsetzt. Bei starker Verdünnung steigt die Mikrostruktur bzw. die Porosität abrupt an. Dies wird von einer drastischen Verschlechterung der Filmeigenschaften (d.h. starke Zunahme der Defektdichte, der Urbachenergie, der Dunkelleitfähigkeit und der Filmkontamination) begleitet. In diesem Verdünnungsbereich zeigen massenspektroskopische Plasmauntersuchungen, daß das Ionenbombardement aus einem stark erhöhten Anteil von reaktionsfreudigen, ungesättigten Silanradikationen besteht. Gleichzeitig vermindert Edelgasverdünnung aber auch die Stoßwahrscheinlichkeit reaktiver Silanradikale (wie z.B.  $\text{SiH}_2$ ) mit Silanmolekülen im Plasma. Dadurch reduziert sich die Wahrscheinlichkeit für Verlustreaktionen dieser reaktiven Radikale und bewirkt, daß deren Diffusionslänge erhöht wird, und sie verstärkt an die Filmoberfläche gelangen können. Die beiden zuletzt erörterten Punkte lassen daher die beobachteten Filmveränderungen plausibel erscheinen.

Überraschenderweise liefern Ar-Ionen bis zu mittlerer Verdünnung kaum einen signifikanten Beitrag zum Gesamtionenbombardement. Ferner demonstrieren die Plasmauntersuchungen, daß mäßige Edelgasverdünnungen die Silanionisation und -dissoziation erhöhen. Dies erklärt auch den anfänglich sehr geringen Abfall der Depositionsrate bei steigender Edelgasverdünnung.

Da die Schichtqualitäten bis zu Silankonzentrationen von ca. 25% immer noch gut bleiben, während die Depositionsrate nur wenig sinkt, bietet die Ar-Verdünnung somit in der industriellen Schichtproduktion die Möglichkeit von kostensenkenden Silaneinsparungen.

Im Gegensatz zu früher publizierten Beobachtungen [Matsuda 1991] konnten wir keine verbesserte Stabilität bei den Schichten, die mit Edelgasverdünnung hergestellt wurden, beobachten.

Weiter ist kein direkter und ausschließlicher Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und der lichtinduzierten Degradation zu erkennen.

Obwohl ein Anstieg des Fermi-niveaus und eine gleichzeitige Zunahme der Defektdichte die Photoleitfähigkeit gegenläufig beeinflussen und sie sich somit kompensieren können, ist die Beobachtung einer derart hohen Photoleitung in dem so defektreichen a-Si:H-Material, das bei starker Verdünnung hergestellt wurde, überraschend.

Schließlich weisen die Plasmauntersuchungen darauf hin, daß das Edelgasbombardement, entgegen der verbreiteten Auffassung, keine direkte, übergeordnete Rolle beim Filmwachstum übernimmt, sondern daß der Einfluß der Edelgasverdünnung auf die Radikalzusammensetzung im Plasma für das beobachtete Schichtverhalten verantwortlich ist.

## 4.3 Änderung der Depositionstemperatur

Die Depositionstemperatur ist einer der Parameter, die das Schichtwachstum und somit die Schichteigenschaften tiefgreifend beeinflussen. Eine weitläufige Tatsache bzw. Meinung ist, daß die optimale Wachstumstemperatur für a-Si:H-Material, das mit dem PECVD-Prozeß (13,56 MHz) hergestellt wird, um 230°C liegt [z.B. Stutzmann 1989]. Aus unserer früheren Studie, in der die Depositionstemperatur von 50 bis 250°C variiert wurde [Finger 1992], ist bekannt, daß a-Si:H-Schichten, die bei 70 MHz abgeschieden werden, strukturelle Unterschiede gegenüber jenen Schichten aufweisen, die bei der Standardindustriefrequenz von 13,56 MHz abgeschieden wurden. Nun soll der Einfluß der Depositionstemperatur im Bereich von 200 bis 400°C auf die Mikrostruktur, den Wasserstoffgehalt, die inneren Filmspannungen, die Filmverunreinigungen und die optoelektronischen Eigenschaften für den VHF-Depositionsprozeß untersucht werden. Wie schon anfangs erwähnt, soll auch überprüft werden, inwiefern die veränderte Mikrostruktur und der veränderte Wasserstoffgehalt der Schichten deren Degradationsverhalten beeinflußt. Ferner wird der Einfluß der Depositionstemperatur auf die Pulverbildung im Plasma untersucht.

### 4.3.1 Experimentelle Details

In dieser Serie wurde die Depositionstemperatur von 200 bis 400°C variiert. Alle anderen Depositionsbedingungen wurden konstant gehalten und betragen: 9 W HF-Leistung bei einem Elektrodenabstand von 15 mm, 0,23 mbar Prozeßdruck und 50 sccm Silangasfluß. Unter Verwendung der subtraktiven Methode [Horwitz 1983, Godyak 1990, Howling 1992] wurde eine effektive Plasmaleistung von ca. 7 W ermittelt. Das Pulveraufkommen im Plasma wurde aus der Abschwächung eines He/Ne-Laserstrahls detektiert. Dieser passierte die Plasmazone 5 mm über der Kathode, wo sich bei uns die größte Pulvermenge ansammelte. Um Störungen durch die Plasmalichtemission zu vermeiden, wurde die 'Lock-In'-Meßtechnik gewählt; der Laserstrahl wurde mit 220 Hz gechoppt. Als Lichtdetektor benutzten wir eine kommerzielle Siliziumdiode.

### 4.3.2 Pulverbildung im Plasma

Die Laserstrahlabsorbanz, die in Figur 4.16 gezeigt ist, wird aus dem negativen natürlichen Logarithmus der Transmission bestimmt, wobei der Wert bei noch nicht gezündetem Plasma als Referenz (100%) benutzt wurde. Die Absorbanz setzt sich additiv aus der Lichtabsorption und der -streuung durch die Pulverpartikel zusammen. Sowohl die Absorption als auch die Streuung sind von der Partikelgröße, ihres Brechungsindex und ihrer Dichte im Plasma abhängig. Daher ist die Absorbanz ein grobes Maß für die Pulverpräsenz im Laserstrahl. Bei der Depositionstemperatur von 400°C ist die Absorbanz gegenüber 200°C beträchtlich reduziert (ca. Faktor 100). Parallel dazu ist auch die Pulverbedeckung der Reaktorwände und am Pumpenausgang reduziert. Aus dieser letzten Beobachtung folgern wir, daß bei höheren Depositionstemperaturen wirklich die Pulverbildung unterdrückt wird, und die Verminderung der Absorbanz nicht durch den stärkeren Effekt der Thermophorese [Jellum 1991], die das Pulver aus der Plasmazone transportiert, hervorgerufen wird.

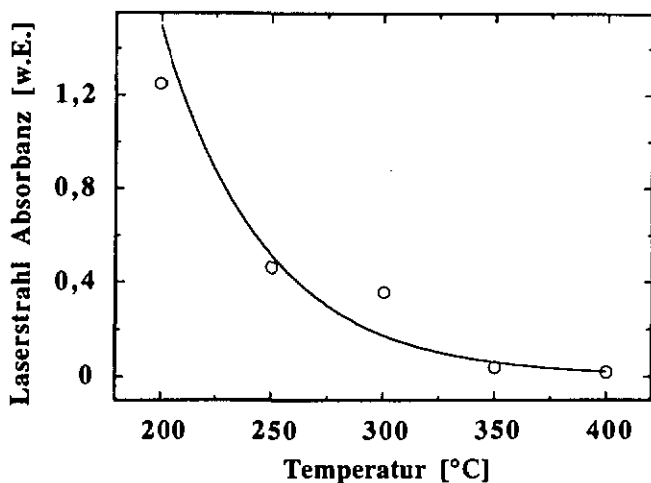


Fig. 4.16: He/Ne-Laserstrahlabsorbanz in Abhängigkeit der Depositionstemperatur. Der Strahl passiert das Plasma 5 mm über der Kathode bei einem Elektrodenabstand von 15 mm.

### 4.3.3 Depositionsrates

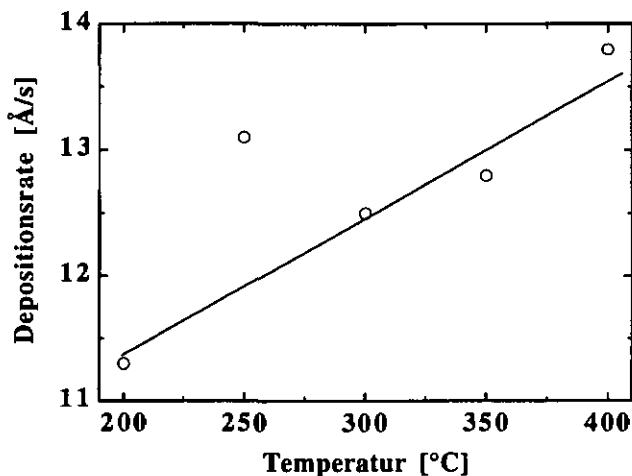


Fig. 4.17: Depositionsrates in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

Wird der 'Ausreißer' in Figur 4.17 außer acht gelassen (Punkt bei 250°C), scheint die Erhöhung der Depositionstemperatur eine leicht erhöhte Abscheiderate herbeizuführen. Neben Veränderungen des Plasmas selbst (Pulver!) und der Radikaldiffusion im Plasma, erzeugt eine Temperaturerhöhung eine höhere thermische Beweglichkeit der Radikale auf der Schichtwachs-

tumsOberfläche und - durch thermische Desorption - eine Reduktion der Wasserstoffbedeckung. Dies führt dazu, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit der auf die WachstumsOberfläche einfallenden Radikale erhöht wird, was die Depositionsrate heraufsetzt.

#### 4.3.4 Mechanische Filmspannungen

Die totale Filmspannung, die aus der Verbiegung des c-Si-Substrates berechnet werden kann, wächst monoton mit steigender Depositionstemperatur und ist kompressiver Natur. Die so gemessene Filmspannung kann aber noch sehr stark von den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des verwendeten Substrates, des a-Si:H-Films und der Depositionstemperatur abhängen. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des 'Wafers' und des a-Si:H-Materials jedoch nahezu identisch sind, ist ihr Einfluß auf die Filmspannungen hier vernachlässigbar; Figur 4.18 stellt somit die intrinsischen Filmspannungen während der Deposition dar.

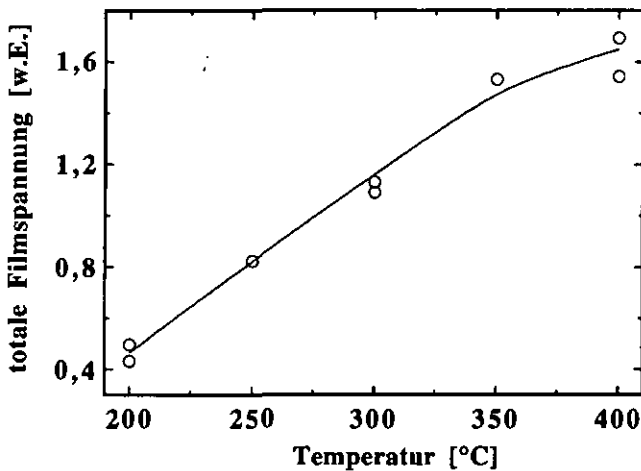


Fig. 4.18: Totale kompressive Filmspannung der a-Si:H-Filme auf kristallinem Silizium in Abhängigkeit der Depositionstemperatur, gemessen bei Raumtemperatur.

#### 4.3.5 Strukturelle Eigenschaften (Mikrostruktur)

Wie bei der Edelgasverdünnungsserie werden auch in diesem Teil die Resultate der Mikrostrukturcharakterisierung durch IR-Messungen (Fig. 4.19), SAXS-Messungen (Fig. 4.20; Fig. 4.21) und ellipsometrische Messungen (Fig. 4.22; Fig. 4.23) dargestellt und miteinander verglichen.

Der Mikrostrukturparameter R wurde aus dem IR-Transmissionsspektrum der a-Si:H-Schicht ermittelt. Als Substrat diente kristallines Silizium. Wie der Mikrostrukturparameter R durch IR-Spektroskopie gewonnen wird, ist im Anhang erklärt. Er hat ein Minimum bei Filmen, die bei einer Depositionstemperatur um 300°C hergestellt wurden (Fig. 4.19). Bemerkenswert ist der scharfe Abfall zwischen 200 und 300°C. Veränderungen bei Temperaturen über 300°C sind weniger ausgeprägt. Da sich aber der Wasserstoffgehalt der Schichten stark ändert (Fig. 4.24), sind Veränderungen in den Oszillatorenstärken möglich [Cardona 1983]; daher ist eine Verfälschung des Mikrostrukturparameters nicht auszuschließen (s. Anhang). In Fig. 4.20 sind die

Spektrn der 'Small Angle X-ray Scattering'-Messungen (SAXS), die von Dr. S. J. Jones und Prof. Don Williamson an der 'Colorado School of Mines' ausgeföhrt und ausgewertet wurden, dargestellt. Das Schema der benutzten Meßapparatur und Erläuterungen zum Meßprinzip sind im Anhang zu finden.

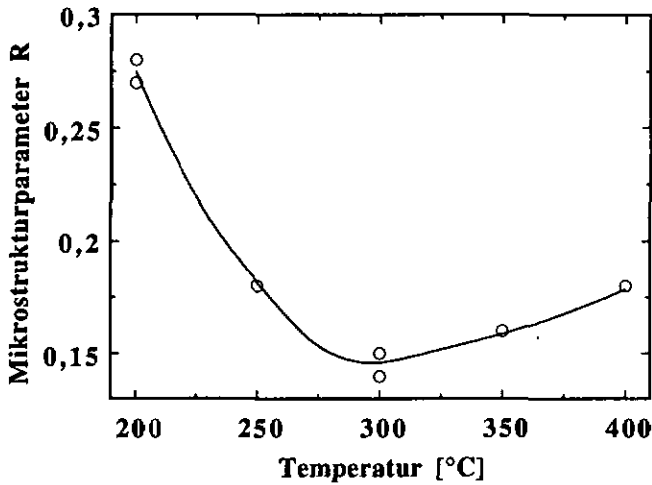


Fig. 4.19: Mikrostrukturparameter R in Abhängigkeit der Depositionstemperatur. Er wurde durch IR-Spektroskopie aus den Streckschwingungsmoden ermittelt.

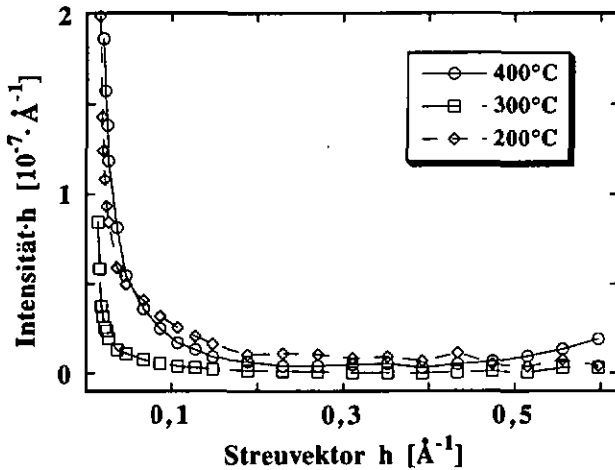


Fig. 4.20: Produkt der normalisierten Zählrate und des Streuvektors ( $I \cdot h$ ) in Abhängigkeit des Streuvektors  $h$  für a-Si:H-Schichten, die bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellt wurden. Die Proben waren senkrecht zur Strahlrichtung geneigt. Als Substrat diente eine 10  $\mu\text{m}$  dicke Al-Folie (99,999%).

Im Gegensatz zu den Proben der Edelgasverdünnungsreihe zeigen diese Proben kleinere SAXS-Intensitäten (Fig. 4.20) und sind, von einer geringfügigen Erhöhung abgesehen, nahezu unabhängig von der Probenorientierung (der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Eine quantitative Auswertung der SAXS-Spektren von Figur 4.20 ist durch die integrierten SAXS-Intensitäten (Fig. 4.21), die als Q-Werte bezeichnet werden, gegeben. Da das Verhältnis der Q-Werte von verschiedenen Probenorientierungen ca. 1 ist, sind die Streuzentren entweder sphärisch oder zufällig orientiert, und der Q-Wert ist in diesem Fall mit dem vorhandenen 'Void'-Anteil der Filme korreliert.

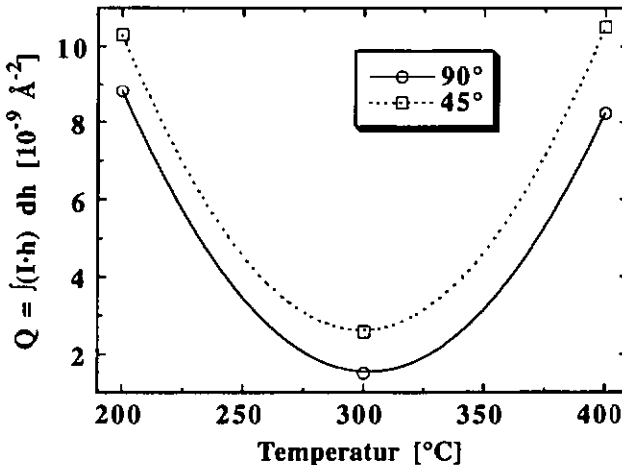


Fig. 4.21: Integrierte SAXS-Intensitäten für verschiedene Probenorientierungen in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

Der 'Void'-Anteil (Q-Wert) weist deutlich ein Minimum auf und folgt damit dem Trend des Mikrostrukturparameters (Fig. 4.19). Aus den drei gemessenen Proben kann die Lage des Minimums jedoch nicht exakt lokalisiert werden. Im Gegensatz zum Mikrostrukturparameter (Fig. 4.19) ist hier aber der Anstieg der Mikrostruktur im Temperaturbereich von 300 auf 400°C sehr viel stärker ausgeprägt. Die Schichten, die bei 400°C deponiert wurden, weisen laut SAXS-Messung nahezu den gleichen 'Void'-Anteil auf, wie die bei 200°C deponierten.

In Figur 4.22 sind die ellipsometrischen Spektren von Filmen, hergestellt bei verschiedenen Depositionstemperaturen, dargestellt. Deutlich ist zu sehen, daß die Schicht bei 200°C, im Gegensatz zu den anderen, einen erhöhten 'Void'-Anteil hat, da das 'Peak'-Maximum des Imaginärteils der dielektrischen Funktion beträchtlich geringer ist (s. Anhang). Mit steigender Depositionstemperatur scheint eine geringfügige 'Peak'-Verschiebung stattzufinden, die hier - unserer Meinung nach - nicht von einer erhöhten Oberflächenrauhigkeit herrührt, sondern durch die Verringerung der optischen Bandlücke ( Kap. 4.3.8) hervorgerufen wird .

Figur 4.22 zeigt die ellipsometrischen Spektren für Schichten, die im Temperaturbereich von 200 bis 400°C abgeschieden wurden. In Figur 4.23 ist der Wert des 'Peak'-Maximums mit besserer Auflösung separat dargestellt.

Die ellipsometrischen Messungen bestätigen ebenfalls, daß der 'Void'-Anteil bzw. die Mikrostruktur im untersuchten Temperaturbereich ein Minimum besitzt. Obwohl der hier ermittelte Trend der Mikrostruktur mit dem der anderen beiden Methoden übereinstimmt, gibt es im Detail dennoch Abweichungen.

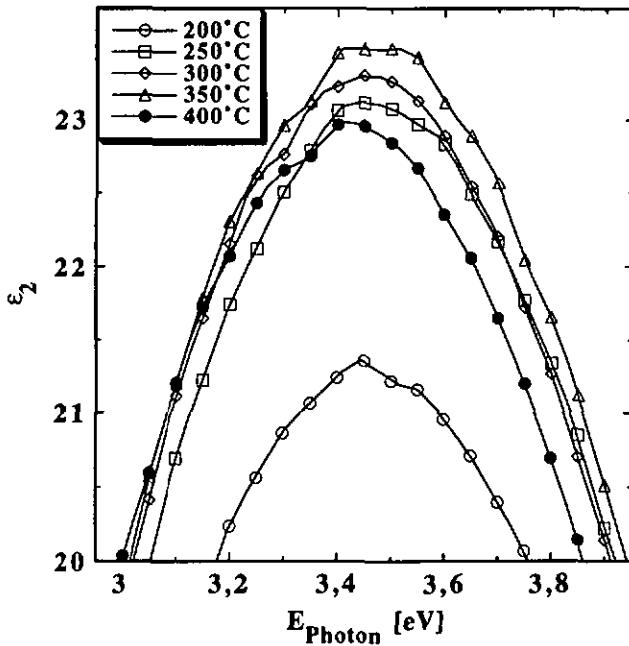


Fig. 4.22: Imaginärteil  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Photonenenergie für a-Si:H-Schichten, die bei verschiedenen Depositionstemperaturen abgeschieden wurden.

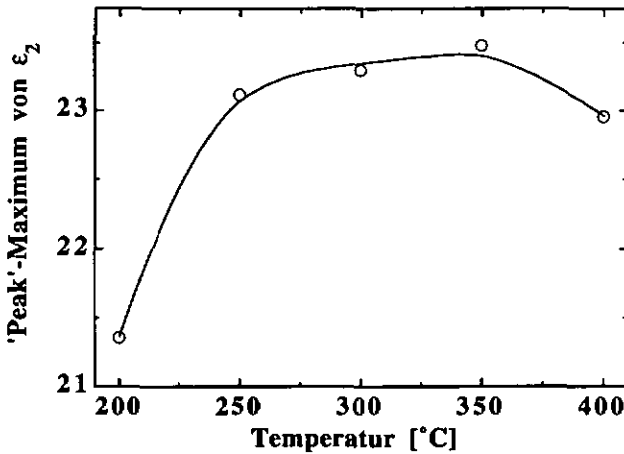


Fig. 4.23: Werte des 'Peak'-Maximums der ellipsometrischen Spektren in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

Im Gegensatz zur Ar-Verdünnungsserie (Kap. 4.2) wurde bei dieser Serie mit allen drei Verfahren ein ähnlicher Trend für die Mikrostruktur gefunden. Abgesehen von der leicht verschobenen Lage des Minimums ergeben die IR-Spektroskopie und die ellipsometrischen Messungen qualitativ nahezu denselben Trend für die Mikrostruktur.

Weiterhin konnten durch Ramanspektroskopie in keinem Film irgendwelche kristalline Volumenanteile nachgewiesen werden. Es muß jedoch angemerkt werden, daß die Nachweisgrenze für kleinere kristalline Volumenanteile durch Ramanspektroskopie nicht besonders hoch ist.

#### 4.3.6 Wasserstoffkonzentration der a-Si:H-Filme

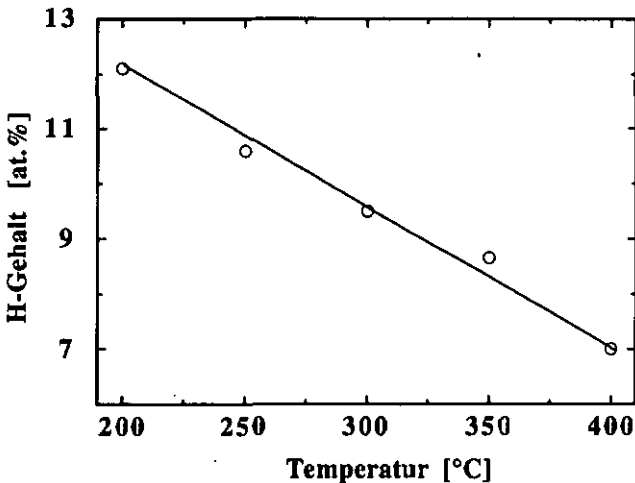


Fig. 4.24: Der durch IR-Spektroskopie bestimmte Wasserstoffgehalt der Schichten (s. Anhang) in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

Durch IR-Spektroskopie wurde der Wasserstoffgehalt der a-Si:H-Schichten (Fig. 4.24), der sich auf die Atomdichte des kristallinen Siliziums bezieht, ermittelt (s. Anhang). Mit dem Steigen der Depositionstemperatur ist ein monotones Sinken des Wasserstoffgehalts verbunden. Im untersuchten Temperaturbereich sinkt der Wasserstoffgehalt von ca. 12 auf 7 at.%, was nahezu einem Faktor 2 entspricht. Dieses Verhalten ist verständlich, da eine Temperatursteigerung einerseits eine stärkere Wasserstoffeffusion aus dem Inneren der Schicht und andererseits, aufgrund thermischer Desorption, eine Verminderung der Wasserstoffbedeckung in der Wachstumszone bewirkt.

#### 4.3.7 Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration

Obwohl wir vor der Deposition stets auf ein gutes Ausgasen der Substrate und des Reaktors achteten, läßt sich nicht vermeiden, daß eine höhere Substrattemperatur zu einer stärkeren Ausgasrate führt. Die Ausgasrate wurde bei der jeweiligen Substrattemperatur durch die Druckanstiegsmethode bestimmt. SIMS-Messungen (Fig. 4.25) zeigen jedoch, daß die Verunreinigungen im ganzen untersuchten Temperaturbereich die für das a-Si:H-Material üblichen Konzentrationswerte nicht übersteigen und von der Depositionstemperatur unabhängig sind.

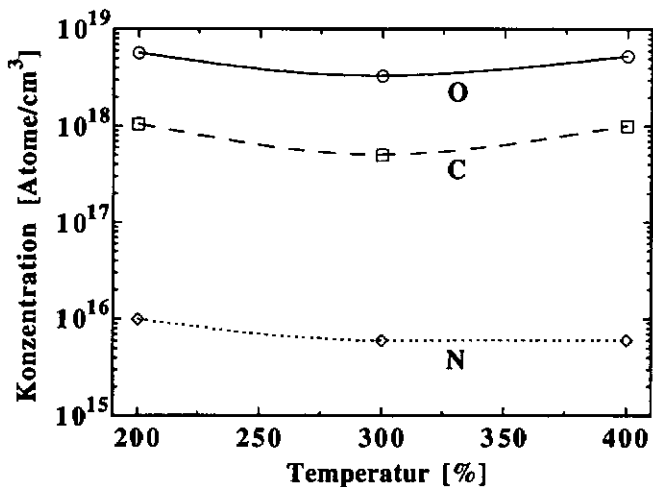


Fig. 4.25: Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration der a-Si:H-Filme in Abhängigkeit der Depositionstemperatur; nachgewiesen durch 'Secondary Ion Mass Spectroscopy' (SIMS) von 'EVANS Europa Ltd.' (Uxbridge/GB).

#### 4.3.8 Photonenabsorption in der optischen Bandlücke

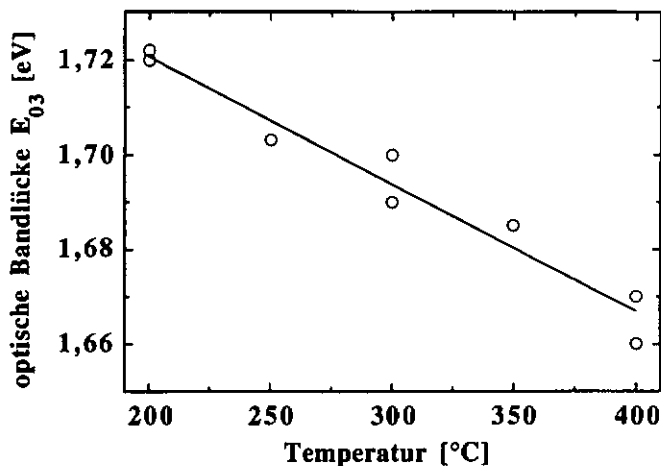


Fig. 4.26: Optische Bandlücke (E<sub>03</sub>-Wert aus dem PDS-Spektrum) in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

Für die Bestimmung der Photonenabsorption in der optischen Bandlücke ist die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) verwendet worden (s. Anhang). Wichtige Schichtparameter, die daraus gewonnen werden können, sind die Urbachenergie, die Defektabsorption und der E<sub>03</sub>-Wert, der ein Maß für die Breite der optischen Bandlücke darstellt. Der E<sub>03</sub>-Wert

entspricht dem Photonenenergiewert, bei dem die Materialabsorption den Wert  $1000 \text{ cm}^{-1}$  annimmt.

In dem Maße, in dem der Wasserstoffgehalt der Schichten abnimmt (Fig. 4.24), wird eine Verkleinerung der optischen Bandlücke beobachtet (Fig. 4.26). Im untersuchten Bereich senkte sich die optische Bandlücke um ca.  $0,05 \text{ eV}$ .

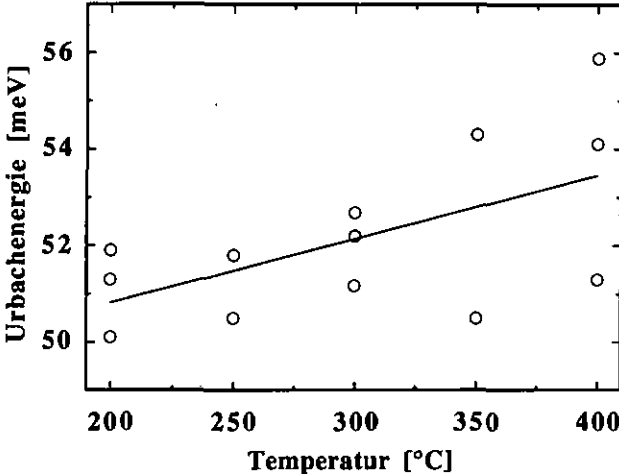


Fig. 4.27: Urbachenergie (ermittelt aus PDS-Messungen) in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

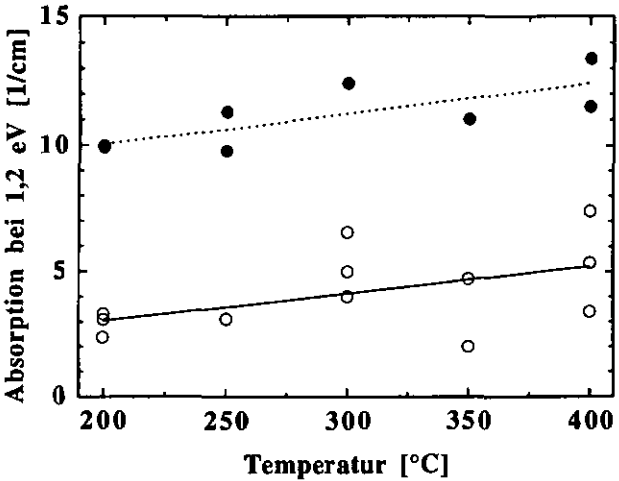


Fig. 4.28: Defektabsorption bei der Photonenenergie von  $1,2 \text{ eV}$  (ermittelt aus PDS-Messungen) in Abhängigkeit der Depositionstemperatur im undegradierten (offene Meßpunkte) und degradierten Zustand (schwarze Meßpunkte).

Die Urbachenergie (Fig. 4.27) erfährt bei steigender Depositionstemperatur eine leichte Erhöhung, was auf eine wachsende Unordnung im  $a\text{-Si:H}$ -Material hindeutet. Parallel zum

Anstieg der Urbachenergie wird auch ein leichtes Ansteigen der Defektabsorption (Fig. 4.28) beobachtet (beachte die lineare Skala). Werden nur die besten Proben in Betracht gezogen, bleibt die Defektdichte konstant ( $4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

Nach ca. 2-wöchiger (336 h) Degradation der Schichten durch das Licht einer 400 W Natriumhochdruckdampflampe ( $600 \text{ mW/cm}^2$ ) werden die in Figur 4.28 dargestellten Defektabsorptionen (schwarze Meßpunkte) gemessen. Sie liegen deutlich höher als die im undegradierten Zustand. Durch die Degradation steigt die Defektabsorption bei allen Proben um den gleichen Betrag an; eine verbesserte Schichtstabilität bezüglich der Defektdichte kann also bei Erhöhung der Depositionstemperatur nicht beobachtet werden, auch nicht bei den Schichten, die bei 300 bis  $350^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden und eine verbesserte Mikrostruktur aufweisen.

### 4.3.9 Photo- und Dunkelleitfähigkeit

Die Photo- und Dunkelleitfähigkeit ist in Figur 4.29 sowohl vor als auch nach der Degradation gezeigt. Überraschend ist, daß die Photoleitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich bis hinauf zu  $400^\circ\text{C}$  nicht fällt. Trotz einer Verkleinerung der Bandlücke zeigt die Dunkelleitfähigkeit bis zu einer Depositionstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  keine wesentliche Änderung. Diese Verhaltensweisen stehen nicht im Einklang mit Beobachtungen anderer Gruppen, die entweder einen Abfall der Photoleitfähigkeit oder einen starken Anstieg der Dunkelleitfähigkeit [Wronski 1993, Dawson 1993] feststellten. Unterstützt durch SIMS-Messungen sind wir der Auffassung, daß in unserem Fall die hohe Depositionsrate und das rigorose Ausgasen des Substrates die Filmkontamination (und damit ein unbeabsichtigtes Dotieren) bei hohen Depositionstemperaturen unterdrücken.

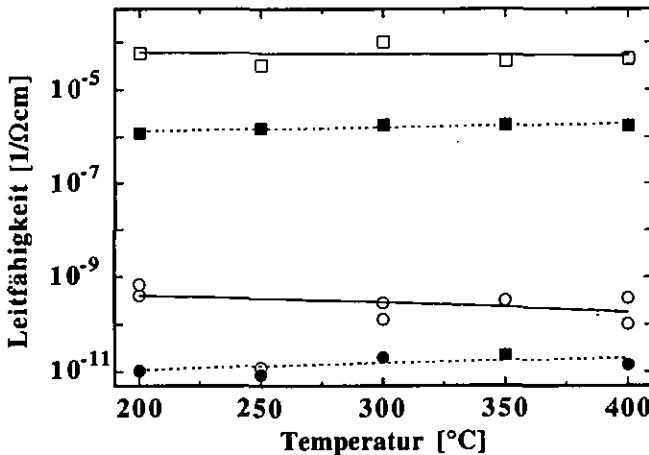


Fig. 4.29: Photoleitfähigkeit (Quadrate) bei Beleuchtung durch AM 1,5 Sonnensimulator ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) und Dunkelleitfähigkeit (Kreise) in Abhängigkeit der Depositionstemperatur. Die schwarzen Meßpunkte entsprechen der Photo- bzw. Dunkelleitfähigkeit nach der Degradation.

Nach der Degradation fällt die Dunkelheit bei jeder degradierten Probe um ungefähr eine Größenordnung ab (Fig. 4.29), das bedeutet, daß das Fermi-niveau in Richtung Bandmitte absinkt. Da die Photoleitung der degradierten Proben (Fig. 4.29) im gesamten untersuchten Temperaturbereich ebenfalls um ca. 1,5 Größenordnungen vom ursprünglichen Wert abfällt, bleibt das ursprüngliche Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten - unabhängig von der Depositionstemperatur - nahezu erhalten.

### 4.3.10 Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Es wurden a-Si:H-Filme im Temperaturbereich von 200°C bis 400°C abgeschieden, wobei alle anderen Depositionsbedingungen konstant blieben. Aus der Laserstrahlextinktion während der Deposition wurde die Pulverbildung in der Plasmaphase untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß eine Erhöhung der Depositionstemperatur die Pulverbildung beträchtlich reduziert.

Die IR-Messung, die ellipsometrischen Messungen und auch die SAXS-Untersuchungen belegen, daß sich bei einer Erhöhung der Depositionstemperatur über 200°C die Mikrostruktur bzw. der 'Void'-Anteil zunächst stark reduziert und bei 300-350°C seinen niedrigsten Wert annimmt. Entsprechend einer Mitteilung von Prof. Don Williamson von der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA) hat die Probe bei 300°C die niedrigste integrierte SAXS-Intensität aller von ihnen bisher untersuchten a-Si:H-Proben.

Im Gegensatz zu der IR-Messung und den ellipsometrischen Untersuchungen steigt der durch SAXS-Untersuchungen bestimmte 'Void'-Anteil nach dem Minimum jedoch stärker an. Die Mikrokavitäten sind in allen Filmen entweder kugelförmig, oder sie weisen keine besondere Vorzugsrichtung auf, da die SAXS-Spektren nahezu unabhängig von der Probenorientierung sind.

Als mögliche Mechanismen, die dieses Verhalten zu beschreiben vermögen, schlagen wir vor: Einerseits verleiht eine Temperaturerhöhung den Radikalen auf der Wachstumsoberfläche - aufgrund von gesteigerter thermischer Energie - mehr Mobilität. Dies reduziert die Mikrokavitätenbildung und läßt die Schicht in einer relaxierteren Mikrostruktur aufwachsen. Andererseits erhöht sie jedoch die Wasserstoffdesorption der Filmoberfläche. Dies reduziert die Radikalmobilität und erklärt die leichte Zunahme der Depositionsrate. Diese zwei konkurrierenden Effekte, die sicherlich noch von den Depositionsbedingungen abhängen (besonders von der Depositionsrate), sorgen dafür, daß eine Depositionstemperatur existiert, bei der die Mikrostruktur minimal wird. Wie aus kürzlich veröffentlichten ellipsometrischen in-Situ-Studien hervorgeht [Schmidt 1993], wirkt sich aber auch die stark reduzierte Pulverbildung in der Plasmaphase zwischen 200 und 300°C senkend auf den 'Void'-Anteil aus.

Die intrinsischen, kompressiven Filmspannungen wachsen mit steigender Depositionstemperatur stetig und scheinen nicht mit der Mikrostruktur korreliert zu sein. Parallel dazu sinkt der Schichtwasserstoffgehalt, begleitet von einer Reduktion der optischen Bandlücke, im untersuchten Bereich ca. um einen Faktor 2.

Entgegen der allgemeinen Erfahrung bei 13,56 MHz-Schichten [z.B. Stutzmann 1989] bleiben bei uns, im gesamten untersuchten Temperaturbereich, Photo- und Dunkelleitfähigkeit, Verunreinigungskonzentrationen und besonders Urbachenergie und Defektdichte nahezu konstant auf dem Qualitätsniveau von Solarzellenmaterial. Unsere VHF-Schichten scheinen sich daher ähnlich wie 'Hot-wire'-Schichten [Vanecek 1991] zu verhalten, was auf einen eventuell vorhandenen VHF-Effekt hindeutet.

Nach der Degradation wird generell ein Anstieg der Defektabsorption beobachtet. Aufgrund der höheren Defektdichte sinkt auch die Photo- und die Dunkelleitfähigkeit nach der Degradation um ca. 1,5 Größenordnungen.

Trotz beträchtlichen Veränderungen in der Mikrostruktur und im Wasserstoffgehalt konnte keinerlei verbesserte Stabilität bezüglich der lichtinduzierten Degradation beobachtet werden.

Unsere Messungen demonstrieren, daß nicht ausschließlich die Mikrostruktur und der Wasserstoffgehalt die Schichtstabilität bestimmen. Sollten Mikrostruktur und Wasserstoffgehalt eine Rolle spielen, müssen, um unseren Messungen zu entsprechen, zweifelsfrei noch andere, mit der Stabilität verknüpfte Effekte existieren. So kann man sich in unserem Fall vorstellen, daß z.B. die wachsenden Filmspannungen bei höheren Depositionstemperaturen die günstigen Effekte der Mikrostruktur und des H-Gehaltes kompensieren.

## 4.4 Filmverunreinigungen

Morimoto et al. [Morimoto 1990, 1991] untersuchten den Einfluß von Kohlenstoff- (C), Sauerstoff- (O), und Stickstoffverunreinigungen (N) im Bereich von  $10^{19}$ - $10^{21}$  Atomen/cm<sup>3</sup> in a-Si:H-Filmen. Sie beobachteten bei diesen Verunreinigungsniveaus einen direkten Zusammenhang von Dunkelleitfähigkeit, Aktivierungsenergie und Defektdichte mit den N- und/oder O-Verunreinigungen. Nakamura et al. [Nakamura 1989] konnten zeigen, daß, neben einer Erhöhung der SiH<sub>2</sub>-Bindungen, eine Erhöhung der O-, C- und N-Verunreinigungen die lichtinduzierte Degradation der a-Si:H-Schichten anwachsen läßt. Gutes a-Si:H-Material enthält weniger als  $5 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> Sauerstoff,  $5 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> Kohlenstoff und  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> Stickstoff. Mehrere Gruppen versuchten daher, durch Deposition in UHV-Systemen die Verunreinigungsniveaus herunterzudrücken. Unter UHV-Bedingungen (Basisdruck:  $10^{-9}$  Torr) wurden Verunreinigungsniveaus von  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>,  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> und  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> für O, C und N erreicht ('Sanyo Super Chamber') [Tsuda 1987]. Kürzlich wurde eine Studie veröffentlicht, in der die Verunreinigungen einer Vielzahl von Schichten verglichen wurden, die durch verschiedene Methoden in mehreren Labors deponiert wurden [Nakata 1993].

Die Quellen und Ursachen der Filmverunreinigungen sind mannigfaltig. Selbstverständlich führen externe und virtuelle Vakuumslecks zu unbeabsichtigten Schichtkontaminationen während der Deposition. Diese Art von Kontaminationsquelle kann jedoch durch eine Restgasanalyse mit einem Massenspektrometer leicht detektiert werden. Bei Abwesenheit von externen und virtuellen Lecks stammen die Verunreinigungen, die während der Deposition in den Film eingebaut werden, vom Restgas im Reaktor (bzw. vom Ausgasen), den Gasleitungen und dem Gas selbst. So entspricht z.B. eine Ausgasrate des Reaktors von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar-l/s einem Fremdatomgasfluß von  $6 \cdot 10^{-4}$  sccm, der sich mit dem einströmenden Silangas mischt. Bei einem Silanfluß von 60 sccm führt diese Ausgasrate zu einer Silankontamination von 10 ppm.

Laut Herstellerangaben hat das Silan in der Flasche im wesentlichen ein Verunreinigungsniveau von weniger als 5 ppm Sauerstoffverbindungen, 22 ppm Stickstoff und einigen ppm Chlorosilanen. Auf dem Weg von der Flasche in den Reaktor wird dieses Silangas von der ca. 3 m langen Gasleitung noch zusätzlich mit Fremdatomen angereichert. Eine Messung hat ergeben, daß trotz längerem Abpumpen der Gasleitung am Ende der Leitung nur ein Druck von  $10^{-3}$  mbar vorherrscht, obwohl in der Kammer ein Druck von  $10^{-6}$  mbar gemessen wurde. Wir sind daher der Auffassung, daß die Gasleitung trotz wiederholtem Spülen und Abpumpen nicht ausreichend gereinigt werden kann und somit eine nicht vernachlässigbare Gaskontaminationsquelle darstellt.

Weiterhin wird nicht vollständig ausgeschlossen, daß Verunreinigungen, besonders bei porösen Filmen, nach Luftkontakt in die Schicht eindiffundieren.

In diesem Teil der Arbeit werden die Ursachen bzw. die Quellen der Filmkontamination lokalisiert. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend Filme mit extrem niedriger Kontamination hergestellt und auf ihr Degradationsverhalten untersucht.

Die für die SIMS-Messung präparierten Proben wurden auf leitfähiges, kristallines Silizium deponiert, um Probenaufladungen durch den Primärionenstrahl zu verhindern. Zusätzlich wurde die a-Si:H-Schicht während der SIMS-Messung beleuchtet, wodurch sie photoleitend wird. Um die vorhandenen Kontaminationen bei verschiedenen Depositionsbedingungen direkt miteinander vergleichen zu können, wurden Sandwichstrukturen hergestellt. Neben der Kostenfrage bietet die Sandwichstruktur den Vorteil, daß kleinste relative Änderungen direkt detektiert werden können, da die Meßbedingungen absolut identisch bleiben. Jedoch sollte man nicht vergessen, daß mit zunehmender Eindringtiefe des Sputterstrahls der Krater aufgeraut wird, und die Messung an Tiefenauflösung verliert (s. Anhang).

Figur 4.30 wird benutzt, um in die Problematik der Filmkontamination einzusteigen; sie zeigt das SIMS-Spektrum einer 2-schichtigen Sandwichstruktur, die, abgesehen von der Ar-Verdünnung, unter identischen Bedingungen abgeschieden wurde. Wie schon in Kapitel 4.2.5 erwähnt, erhöht Ar-Verdünnung die Schichtkontamination, obwohl die Reinheit des Argongases in der Flasche mit der von Silan vergleichbar, wenn nicht sogar höher ist. Da die porösere Schicht (9% Ar in Silan), trotz Abdeckung durch die kompakte Schicht (100% SiH<sub>4</sub>), eine wesentlich höhere Kontamination zeigt, wird eine Eindiffusion der Verunreinigungen nach der Deposition unwahrscheinlicher. Zusätzlich unterstützt wird dies dadurch, daß keinerlei Diffusionsprofil zu erkennen ist. Die hohen Verunreinigungssignale ('Peaks' bei 1,9 µm) zwischen dem kristallinen Siliziumsubstrat und der ersten a-Si:H-Schicht stammen von der 'Interface'-Kontamination bzw. der Oxidschicht des 'Wafers'.

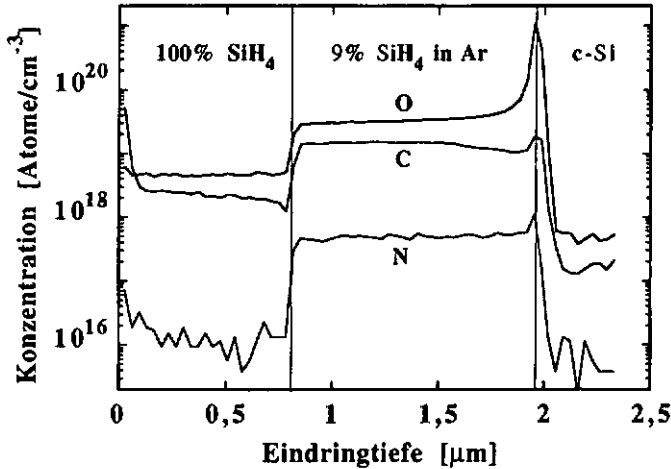


Fig. 4.30: SIMS-Spektrum einer Sandwichstruktur für 100% Silan und 9% Silan in Argongas. Depositionsbedingungen: T= 200°C; P= 7,5 W; p= 0,23 mbar; Gesamtfluß= 50 sccm; Ausgasrate=  $1,7 \cdot 10^{-5}$  mbar-l/s

Als mögliche Ursachen für die höhere Kontamination können folgende Punkte diskutiert werden:

Aufgrund der langsameren Depositionsrate ( $3,2 \text{ \AA/s}$  bei 9% und  $8,4 \text{ \AA/s}$  bei 100% SiH<sub>4</sub>) stoßen im Fall von Figur 4.30 pro Monolage deponiertes Material mehr Fremdatome, die in die a-Si:H-Schicht inkorporiert werden können, auf die Wachstumsoberfläche.

Obwohl die Gasreinheiten in den Gasflaschen vergleichbar sind, kann das Argongas in der Gasleitung stärker kontaminiert werden als das Silan (z.B. mit H<sub>2</sub>O). Im Gegensatz zum Argon kann Silan durch chemische Reaktionen, die zu festen Siliziden führen, Verunreinigungen teilweise in der Gasleitung gettern und dadurch eine gewisse Selbstreinigung bewirken.

Sputtereffekte des Argons an Anlagenteilen und Reaktorwänden.

Argonverdünnung könnte im Plasma, aufgrund der veränderten Plasmachemie (s. Kap. 4.2.8), verstärkt Reaktionen mit den Verunreinigungsatomen induzieren.

Obwohl im Fall von Figur 4.30 nicht relevant, wächst bei einer höheren Reaktor- ausgasrate selbstverständlich die Fremdatomkonzentration im Prozeßgas und somit die Filmkontamination.

Problematisch ist jedoch, daß die Schichtkontamination durch eine gleichzeitige, komplexe Überlagerung dieser verschiedenen starken Quellen hervorgerufen wird. Bei der Identifizierung einer Kontaminationsquelle kann diese teilweise oder ganz von einer anderen überdeckt werden. Daher wurde, um die Sauerstoffkontamination durch die Zuleitung und das Gas selbst zu eliminieren, direkt vor dem Reaktor in die Gasleitung ein Gasreiniger, der durch eine Bypassleitung überbrückt werden kann, zwischengeschaltet. Die Bypassleitung bietet uns die Möglichkeit, sowohl mit als auch ohne Gasreiniger abzuseiden. Laut Herstellerangaben reduziert der Silangas- reiniger, dessen Arbeitsprinzip auf einem Metallgetter basiert, selektiv die Sauerstoffverbindungen im Prozeßgas in den ppb-Bereich.

#### 4.4.1 Filmkontamination und Depositionsrate bzw. Plasmaleistung

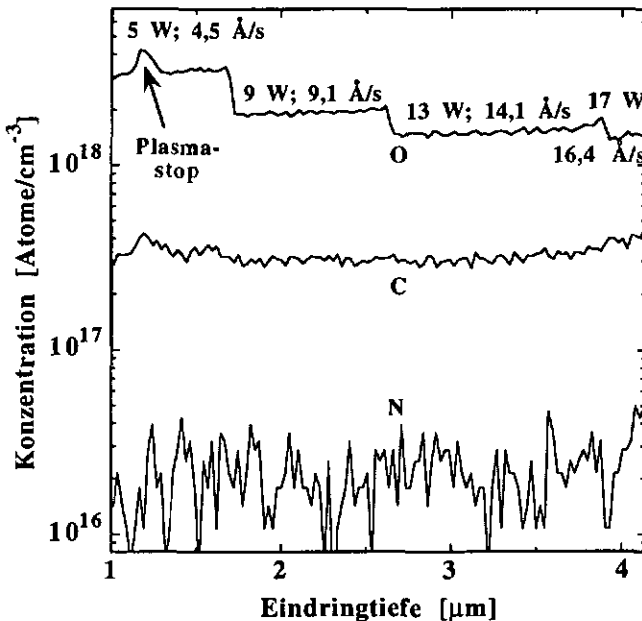


Fig. 4.31: SIMS-Spektrum einer Sandwichstruktur von Schichten, die bei verschiedenen HF-Leistungen unter Verwendung des Gasreinigers auf c-Si abgeschieden wurden. Depositionsbedingungen: Silanfluß= 40 sccm; Ausgasrate=  $2,7 \cdot 10^{-5}$  mbar·l/s;  $p=0,23$  mbar. Zwischen den einzelnen Schichten wurde das Plasma gestoppt und der Reaktor auf Hochvakuum abgepumpt. Die gesamte Struktur wurde von einer ca. 1 µm dicken  $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}\text{H}_x$ -Schicht, die eine Diffusionsbarriere darstellen soll, abgedeckt (nicht dargestellt).

Deutlich ist dem SIMS-Spektrum der Sandwichstruktur in Figur 4.31 zu entnehmen, daß die Sauerstoffkonzentration mit steigender HF-Plasmaleistung fällt, wohingegen die Stickstoff- und die Kohlenstoffkonzentrationen unverändert bleiben. Da die Depositionsbedingungen, abgesehen von der HF-Leistung, identisch waren, sollte die Fremdgaskonzentration des Silangases im Reaktor bei allen Schichten gleich gewesen sein. Weiterhin kann die Sauerstoffkontamination im einströmenden Gas vernachlässigt werden, da der Gasreiniger benutzt wurde. Somit verbleibt als Kontaminationsquelle für das Silangas hauptsächlich das Ausgasen des Reaktors, das größtenteils Wasserdampf liefert. Überraschenderweise folgen die Verunreinigungslevel nicht dem Ionisierungsgrad des Plasmas. Eher weist dieses Verhalten auf einen Zusammenhang mit der Depositionsrate hin; diese ist eng mit der HF-Leistung verknüpft ist. Als einfacher Mechanismus kann folgendes vorgeschlagen werden: Bei einer höheren Depositionsrate stoßen pro aufwachsender Schichtmonolage weniger Fremdatome, die zum Teil in den Film inkorporiert werden, mit der Wachstumsoberfläche, d.h., die Flächenstoßrate pro Schichtmonolage sinkt. Die Fremdatome stammen von der konstanten Ausgasrate. Formelmäßig kann dies folgendermaßen erfaßt werden:

$$[O_{\text{tot}}] \propto \frac{p \cdot \sigma_{\text{Fl}}}{R} \quad (4-1)$$

wobei  $[O_{\text{tot}}]$  die Sauerstoffkonzentration in den Schichten,  $p$  die Reaktionswahrscheinlichkeit,  $\sigma_{\text{Fl}}$  die Flächenstoßrate und  $R$  die Depositionsrate darstellt.

Um unser Modell zu überprüfen, wurden die Sauerstoffkonzentrationen der Zwischenschichten gegen ihre jeweiligen reziproken Depositionsraten (Fig. 4.32) aufgetragen. Das beobachtete, ausgezeichnete lineare Verhalten bestätigt die Richtigkeit unserer Vorstellungen und Annahmen. Aus der Steigung der Geraden in Figur 4.32 ergibt sich eine effektive Flächenstoßrate ( $p \cdot \sigma_{\text{Fl}}$ ) von  $1,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  für die Sauerstoffverunreinigungen die tatsächlich in den Film inkorporiert werden.

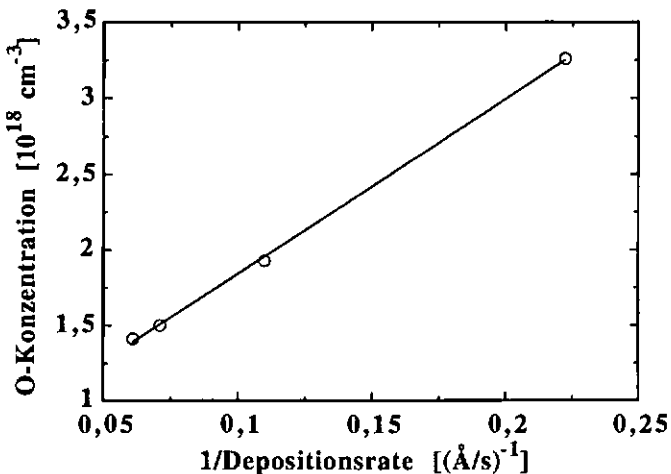


Fig. 4.32: Sauerstoffkonzentrationen  $[O_{\text{tot}}]$  der Zwischenschichten von Figur 4.31 in Abhängigkeit der jeweiligen reziproken Depositionsraten.

Da die Stickstoff- und die Kohlenstoffkontamination unabhängig von der Depositionsrate bzw. HF-Leistung sind, ist für diese Fremdstoffe, da sie einen inerten Charakter als die Sauerstoffverbindungen haben, eine direkte Inkorporation durch chemische Reaktionen bzw. Chemie-

sorption an der Wachstumsoberfläche weniger wahrscheinlich, und es liegt ein anderer Inkorporationsmechanismus vor. Vorstellen könnte man sich z.B. einen indirekten Inkorporationsmechanismus über Zwischenreaktionen in der Plasmaphase, d.h., die chemisch inerten Fremdstoffe werden nach Anregung oder Ionisierung im Plasma an Silanmoleküle bzw. an Radikale gebunden, die dann später zur Deposition beitragen. Dieses Verhalten zeigt zugleich, daß die erhöhten Stickstoff- und Kohlenstoffkontaminationen bei der Ar-Verdünnung auf keinen Fall auf die geringere Depositionsrate zurückzuführen sind.

Während der Abscheidung der 5 W-Zwischenschicht (Fig. 4.31) ereignete sich ein kurzer Spannungsabfall im Stromnetz, der das Plasma auslöschte. Nachdem die Schicht ca. 1 Minute ohne Plasma unter stetigem Silanfluß verweilte, wurde das Plasma erneut gezündet und mit der Abscheidung fortgeföhren. Das Resultat dieses Plasmastops ist ein 'Peak' in der Sauerstoffkonzentration, welcher mit der oben erwöhnten Flächenstoßrate pro Monolage erklärbar ist. Durch das Auftreten des 'Peaks' steht nahezu zweifelsfrei fest, daß die Filmoberfläche reaktiv ist, direkt mit neutralen, stabilen Sauerstoffverbindungen reagieren kann und die Präsenz eines Plasmas nicht unbedingt erforderlich ist.

#### 4.4.2 Ausgasrate des Reaktors und Gasqualität

Die nächsten Sandwichstrukturen (Fig. 4.33 a) und b)) wurden mit und ohne Zuschalten des Gasreinigers abgeschieden, um den Einfluß der vorhandenen Prozeßgasverunreinigung auf die Filmkontamination näher zu studieren. Neben einer vertauschten Schichtreihenfolge bezüglich der Argonverdünnung, die über eine eventuelle Eindiffusion der Filmverunreinigungen Aufschluß geben sollte, wurden die Schichten beider Proben in Figur 4.33 bewußt bei verschiedenen Ausgasraten des Reaktors, während der Depositionen, abgeschieden.

Bei Betrachtung von Figur 4.33 fallen sofort mehrere Einzelheiten auf:

Die Wirksamkeit des Gasreinigers wird bestätigt. Im Fall der Ar-Verdünnung, wo wir eine höhere intrinsische Gaskontamination vermuten, ist er besonders effizient. Als intrinsische Gasverunreinigungen bezeichnen wir die Fremdstoffe, die das Gas schon beim Eintritt in den Reaktor enthält. Eine hohe Kontamination durch Sputtereffekte kann daher bei der Ar-Verdünnung ausgeschlossen werden.

Bei einer kleineren Ausgasrate des Reaktors sind die gesamten Filmkontaminationen weiter reduziert. Die kleinere Ausgasrate wurde erzielt, indem die Reaktorwände nach dem Ausheizen, unmittelbar vor der Deposition, abgekühlt wurden. Bei zusätzlicher Benutzung des Gasreinigers wurden in den a-Si:H-Schichten Sauerstoffverunreinigungen gemessen, die nahezu an der Nachweisgrenze der SIMS-Apparatur liegen und unseres Wissens bis jetzt die weltweit tiefsten gemessenen a-Si:H-Sauerstoffkontaminationen darstellen. Da keine Untergrundkorrektur an den SIMS-Spektren vorgenommen wurde, ist nicht auszuschließen, daß die Werte, die nahe der Nachweisgrenze liegen, in Wirklichkeit noch tiefer liegen.

Durch den verringerten Beitrag der Ausgasrate zur Filmkontamination kommt die Wirkung des Gasreinigers noch stärker zur Geltung. Ferner belegen die Messungen, daß der Gasreiniger bei Stickstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen wirkungslos ist und bestätigen damit die Spezifikationen des Herstellers.

Der Unterschied in der Sauerstoffkontamination bei der Deposition durch Ar-Verdünnung gegenüber der mit purem Silan ist bei Verwendung des Gasreinigers nahezu verschwunden. Den noch vorhandenen minimalen Unterschied führen wir auf die

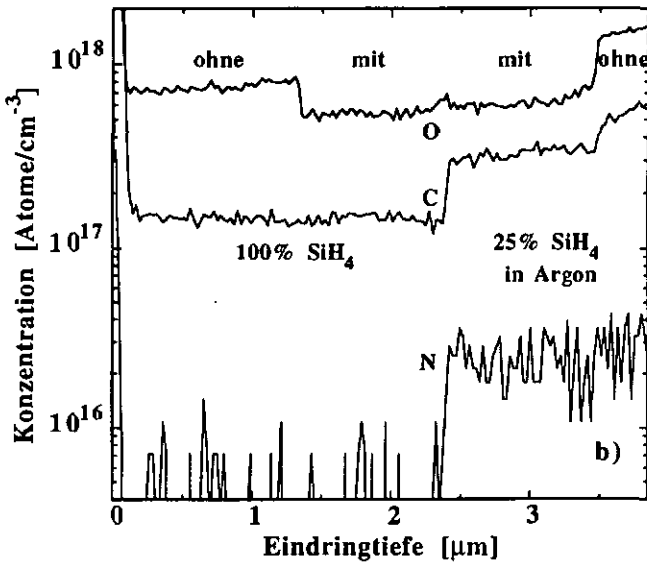
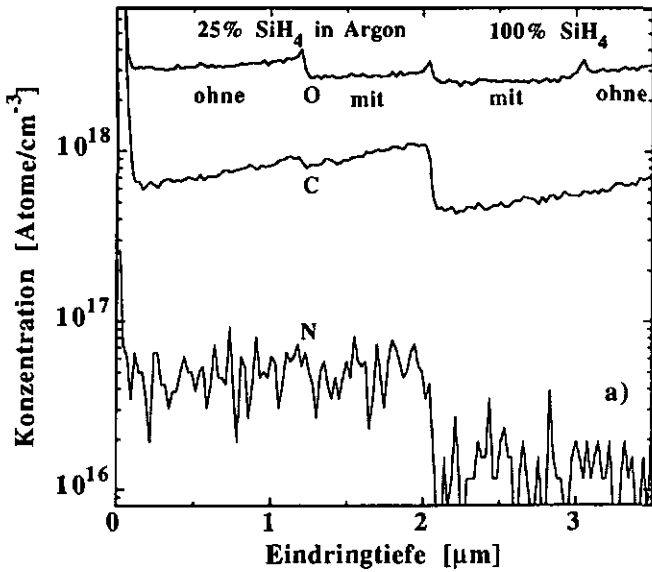


Fig. 4.33: SIMS-Spektren zweier Sandwichstrukturen jeweils mit Zwischenschichten, die mit und ohne Gasreiniger und mit und ohne Ar-Verdünnung auf c-Si abgeschieden wurden. Die Depositionsbedingungen waren:  $P = 9$  W; Gesamtfluß= 40 sccm;  $p = 0,23$  mbar und  $T = 200^\circ\text{C}$ . Die Ausgasraten des Reaktors betragen jeweils  $2,3 \cdot 10^{-5}$  mbar/l/s in a) und  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mbar/l/s in b). Zwischen den einzelnen Schichten wurde das Plasma gestoppt und der Reaktor auf Hochvakuum abgepumpt.

reduzierte Depositionsrates zurück. Der große Unterschied in der Stickstoff- und Kohlenstoffkontamination bleibt jedoch bestehen. Aus diesem klaren Ergebnis schließen wir, daß die erhöhten Schichtkontaminationen bei der Verwendung von ArVerdünnung durch das Ar-Gas bzw. die Zuleitung hervorgerufen werden. Bei den hier abgeschiedenen a-Si:H-Schichten ist nun auch der Kontaminationsmechanismus über eine nachträgliche Eindiffusion bei Luftkontakt zu verwerfen, da, trotz gleicher Schichtmikrostruktur, die Kontamination sowohl durch eine geringere Ausgasrate als auch durch Verwendung des Gasreinigers erheblich gesenkt werden konnte.

Somit stellen die intrinsischen Gasverunreinigungen und das Ausgasen des Reaktors, die miteinander konkurrieren, die hauptsächlichen Kontaminationsquellen der a-Si:H-Schichten dar. Durch die Verwendung des Gasreinigers, der die Depositionsrates nicht beeinflußt, und von dem angenommen wird, daß er den Sauerstoffgehalt des Gases um Größenordnungen reduziert, kann der Beitrag der Gaskontamination von dem der Ausgasrate auf die Sauerstoffkontamination der a-Si:H-Filme separiert werden. Aus der Differenz der Kontaminationen mit und ohne Gasreiniger kann abgeschätzt werden, daß die Gaskontamination für ca.  $4,5 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> (100% Silan) bzw. ca.  $8 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> (25% Silan in Argon) im hier abgeschiedenen a-Si:H-Material verantwortlich ist.

Diese Sauerstoffwerte entsprechen dem theoretisch erreichbaren Kontaminationslimit (Ausgasrate = 0 mbar·l/s), falls kein Gasreiniger zur Verfügung steht. Werden die Erkenntnisse des vorigen Abschnitts miteinbezogen, ist zu folgern, daß dieses Limit noch von der Depositionsrates abhängig sein muß.

Wir glauben daher, daß die Schichten von Sanyo [Tsuda 1987], die bei 13,56 MHz in einer UHV-Superchamber mit extrem niedriger Ausgasrate, aber geringer Depositionsrates deponiert wurden, an dieses Limit stießen und deshalb immer noch einen Sauerstoffgehalt von  $2 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> innehaben.

#### 4.4.3 Degradationsverhalten

Entsprechend den Depositionsbedingungen aller Zwischenschichten von Figur 4.33 wurden separat dicke Schichten auf Glas abgeschieden. Nach vorausgegangener Bestimmung der Defektabsorption durch PDS, der Photo- und der Dunkelleitfähigkeit wurden die Proben durch die 400 W Natriumdampflampe degradiert (s. Anhang). Die Resultate der Charakterisierung vor und nach der Degradation sind in Figur 4.34 dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Schwankungen ist ein Zusammenhang zwischen den Depositionsbedingungen der Filme bzw. deren Verunreinigungskonzentrationen und der lichtinduzierten Degradation nicht erkennbar. Somit bestätigen unsere Ergebnisse, selbst für noch tiefere Verunreinigungslevel (ca. 1/2 bis 1 Größenordnung), kürzlich publizierte Beobachtungen [Nakata 1993]. Darin wurden Schichten mit unterschiedlichen Verunreinigungsniveaus verglichen, die durch verschiedene Methoden in mehreren Labors deponiert wurden.

Im Gegensatz zu den Resultaten von Morimoto et al. [Morimoto 1990, 1991] scheinen die Filmverunreinigungen bei unseren undegradierten Proben keinen Zusammenhang mit der Dunkel-leitung bzw. dem Fermi-niveau zu haben. Wir vermuten, daß im undegradierten Zustand (niedrige Defektdichte) und bei sehr reinen Filmen die Lage des Fermi-niveaus durch die Asymmetrie der Urbach-tails des Valenz- und Leitungsbandes bestimmt wird, und der Dotierungseffekt durch die Verunreinigungen dadurch nicht ins Gewicht fällt. Übersteigen die Verunreinigungen (besonders O und N) aber ein gewisses Niveau, so übertrifft der Effekt der Dotierung den Asymmetrie-effekt und das Fermi-niveau bzw. die Dunkelleitfähigkeit folgt den Verunreinigungskonzentrationen.

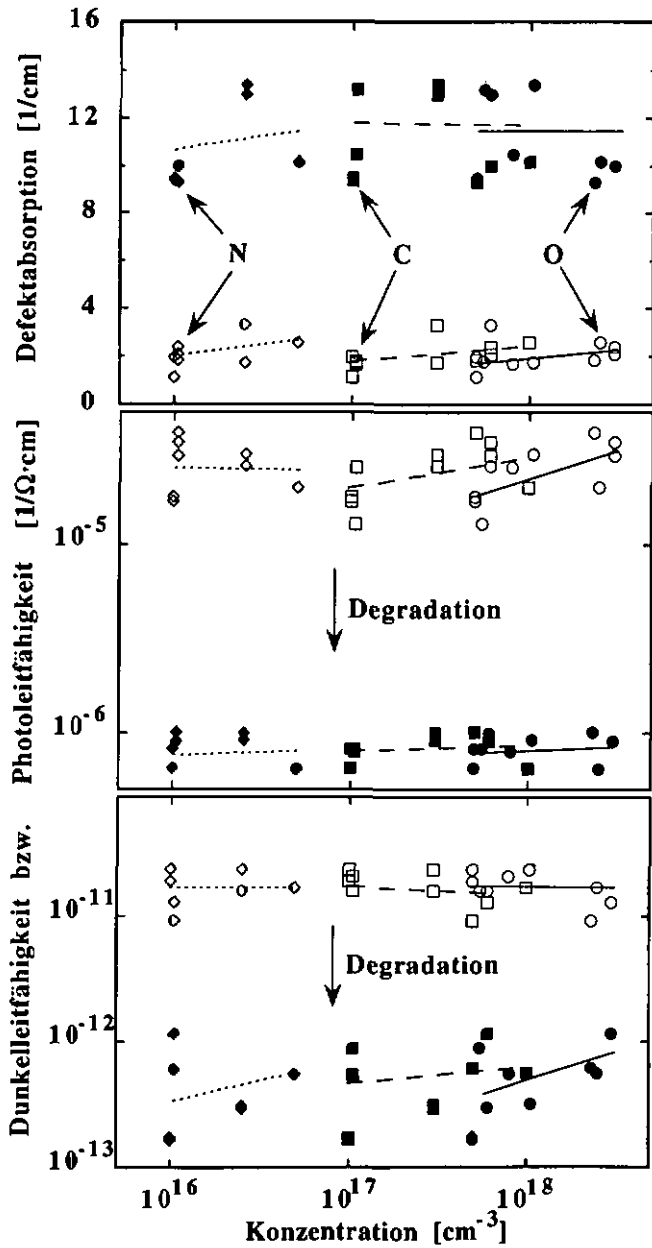


Fig. 4.34: Defektabsorption, Photo- und Dunkelleitfähigkeit für verschiedene Verunreinigungsniveaus vor der Degradation (offene Symbole) und nach der Degradation (ausgefüllte Symbole). Kreise: Sauerstoff; Quadrate: Kohlenstoff; Rauten: Stickstoff.

#### 4.4.4 Abschließende Diskussion und Zusammenfassung

Aus den oben gemachten Beobachtungen diskutieren wir nun zusammenfassend die Beiträge einiger Kontaminationsquellen bzw. Depositionsbedingungen auf die resultierenden Filmkontaminationen.

Gasförmige Fremdatome oder Moleküle, die entweder elementar oder chemisch gebunden vorkommen, sind im Silangas zu einem geringen Anteil immer vorhanden. Die Abstammung dieser Verunreinigungen können extrinsischer und intrinsischer Natur sein. Als intrinsisch bezeichnen wir die Fremdstoffe, die das Silangas schon beim Eintritt in den Reaktor enthält. Die extrinsischen liefert der Reaktor. Sie stammen im wesentlichen vom Restgas und dem Ausgasen des Reaktors. Während der Deposition werden diese Fremdstoffe teilweise in den Film inkorporiert.

Der Weg der Inkorporation kann direkt sein, indem Fremdstoffe unmittelbar an der Wachstumsoberfläche gegetert werden, oder indirekt, indem angeregte oder ionisierte Fremdstoffe in der Gasphase an Silanmoleküle, die später zur Deposition beitragen, chemisch gebunden werden. Welchen Weg der Inkorporation die verschiedenen Fremdstoffe bevorzugt einschlagen werden, wird durch ihre chemische Natur und ihr jeweiliges Reaktionsvermögen bestimmt. So werden Fremdatome, die unfähig sind mit der Filmoberfläche chemisch zu reagieren, von dieser nicht gegetert und müssen ausschließlich den zweiten Weg nehmen. Ist eine Getterreaktion an der aufwachsenden Filmoberfläche jedoch möglich, werden diese Fremdstoffe unter konstanter Flächenstoßrate bei schnellerem Filmwachstum mit geringerer Konzentration eingebaut, da jede Monolage des aufwachsenden Filmes dem Fremdstoffbombardement kürzer ausgesetzt ist. Bei diesem Mechanismus weisen die reziproke Depositionsrate und die betreffende Filmkontamination einen linearen Zusammenhang auf. In der Realität werden vermutlich meist beide Wege, wenn auch mit stark unterschiedlicher Gewichtung, offenstehen.

Im Gegensatz zu den Stickstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen in Figur 4.31 und 4.32 kann anhand des oben beschriebenen Mechanismus das beobachtete Verhalten der Sauerstoffverunreinigung ausgezeichnet beschrieben werden. Es kann für die Sauerstoffverbindungen, die die Filmoberfläche während des Wachstums bombardieren und in diese eingebaut werden, eine effektive Flächenstoßrate von  $1,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  angegeben werden.

Da Stickstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen unabhängig von der Depositionsrate sind, folgern wir, daß sie wahrscheinlich indirekt über Gasphasenreaktionen mit Silanmolekülen in den Film gelangen. In diesem Fall bleibt der genaue Mechanismus jedoch unbekannt und unverstanden.

Ungeachtet der Interpretationen des exakten Mechanismus belegen unsere Messungen aber zweifelsfrei, daß eine Erhöhung der HF-Leistung bzw. eine höhere Depositionsrate die Sauerstoffkontamination der abgeschliffenen a-Si:H-Schichten reduziert.

Die Verwendung des Gasreinigers versetzt uns in die Lage, den Einfluß der extrinsischen und intrinsischen Sauerstoffverunreinigungen des Silangases auf die Filmkontamination zu separieren. Wir konnten abschätzen, daß für unser Depositionssystem und unsere Depositionsrate (ca.  $10 \text{ Å/s}$ )  $4,5 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> in den Standardschichten von der intrinsischen Silangasverunreinigung stammen. Bei der Deposition durch Ar-Verdünnung (25% Silan in Argon) steigt dieser Wert sogar auf  $8 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> an. Aufgrund des oben diskutierten Inkorporationsmechanismus und der SIMS-Messungen nehmen wir an, daß dieser Wert noch von der Depositionsrate abhängig ist und bei kleineren Raten ansteigt. Dies erklärt die Ergebnisse von Sanyo [Tsuda 1987], die trotz einer UHV-Superchamber mit extrem niedriger Ausgasrate immer noch einen Sauerstoffgehalt von  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  in ihren Schichten haben.

Da die gesamte Sauerstoffkontamination eine starke Abhängigkeit von der Ausgasrate des Reaktors aufweist, kann der Rest der Sauerstoffverunreinigungen in den Schichten fast ausschließlich dem Restgas und der Ausgasrate zugeordnet werden. Somit führen Ausgasraten von

**$2,3 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mbar·l/s zu  $2,5 \cdot 10^{18}$  bzw.  $5,3 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatomen/cm<sup>3</sup> in unseren Standardschichten.**

Die intrinsischen Gasverunreinigungen sind bei Verwendung von Ar-Verdünnung wesentlich höher als ohne Verdünnung. Da die Gasqualitäten von Argon und Silan in den Flaschen vergleichbar sind, sind wir der Meinung, daß das Argongas von der Gasleitung, die aufgrund ihrer Länge und ihres Durchmessers schlecht gepumpt werden kann, kontaminiert wird. Das Silan in der Silanleitung scheint diese, unter Bildung von festen Siliziden, teilweise selbst zu reinigen. Tatsächlich kann im Innern der Silanleitung ein weißer Niederschlag beobachtet werden.

Solange die Schichten kompakt sind, konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß eine nachträgliche Eindiffusion atmosphärischer Verunreinigungen auf keinen Fall der dominante Kontaminationsmechanismus ist.

Ein ausschließlicher Zusammenhang zwischen der lichtinduzierten Degradation und den Schichtverunreinigungen konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit der Charakterisierungsmethoden nicht beobachtet werden, obwohl die Verunreinigungen weit unter typische Niveaus reduziert wurden.

## 5 GESAMTZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit bauten wir ein Depositionssystem auf, in dem die Elektroden für eine Depositionstemperatur bis zu 400°C ausgelegt wurden.

Die Impedanz des Reaktors bzw. der Kathode wurde in einem Frequenzband von 10-250 MHz bestimmt und ein Ersatzschaltbild konstruiert. Die Kathode weist eine Serienresonanz bei ca. 36 MHz auf. Oberhalb dieser Resonanzfrequenz hat die Kathode einen induktiven Charakter. Ab Frequenzen über 150 MHz macht sich die sehr kleine Zylinderkapazität (einige pF!), die aus der Zuleitung und dem Kathodentopf gebildet wird, sehr stark bemerkbar. In diesem Frequenzbereich gerät der Parallelresonanzkreis, der durch den Zylinderkondensator und den Rest der Kathode gebildet wird, in Resonanz. Eine direkte Konsequenz daraus ist, daß bei Frequenzen über ca. 160 MHz die HF-Leistungsverluste in der Kathode stark zunehmen werden.

Wir konnten darstellen, daß die Anregungsfrequenz starke Veränderungen im Plasma bewirkt, und die Effekte nicht durch das Depositionssystem hervorgerufen werden. Es zeigte sich, daß bei höheren Frequenzen die Plasmaimpedanz zunehmend resistiven Charakter annimmt, wobei der Scheinwiderstand abnimmt. Unter Verwendung eines geeigneten Ersatzschaltbildes für die Entladung belegt das Impedanzverhalten, daß die 'Sheath'-Dicke mit steigender Anregungsfrequenz abnimmt. Dies erklärt die experimentell beobachtete Reduktion der Spitze-Spitze-Spannung an der Kathode bei konstanter HF-Leistung. Zusätzlich sind wir durch die Impedanzmessungen und die optische Emission der SiH\*-Linie überzeugt, daß durch eine Erhöhung der Anregungsfrequenz ein größerer Anteil der Leistung im 'Bulk'-Plasma anstatt in der 'Sheath' dissipiert.

**Durch die stärkere Leistungsdissipation im 'Bulk'-Plasma und die reduzierte 'Sheath'-Dicke bei höheren Anregungsfrequenzen ist die beobachtete Erhöhung der Depositionsrate erklärbar.** Wir sind überzeugt, daß die registrierten Abfälle der Depositionsraten bei bestimmten Grenzfrequenzen [z.B. Curtins 1987, Chatham 1989] auf die Geometrie des Systems und eventuell der 'Match-Box' zurückzuführen sind.

Mittels spektroskopischer Ellipsometrie konnte nachgewiesen werden, daß das a-Si:H-Material bei höheren Plasmaanregungsfrequenzen poröser aufwächst. Sowohl die reduzierte Ionenenergie als auch die höhere Depositionsrate als auch ein erhöhter Fluß reaktiver Radikale auf die Wachsungsfläche können die beobachtete Zunahme der Schichtporosität bewirken.

Die Erfahrungen aus dieser Arbeit lehrten uns, daß auf die ausreichende Charakterisierung der Schichtmikrostruktur sehr viel Sorgfalt verwendet werden sollte. Die alleinige Anwendung von IR-Spektroskopie ist oft nicht ausreichend, weshalb noch weitere, unabhängige Methoden (SAXS und spektroskopische Ellipsometrie) benutzt werden sollten.

Argon- und Xenonverdünnungen beeinflussen die Filmeigenschaften in einer sehr ähnlichen Weise; es besteht kein wesentlicher Unterschied im Filmverhalten. Bis zu Silankonzentrationen von ca. 25% erfolgt keine Verschlechterung der Urbachenergie und der Defektdichte. Entgegen den IR-Messungen, zeigen die SAXS- und die ellipsometrischen Messungen jedoch, daß die Schichten bei Ar-Verdünnung poröser werden und ein verstärkt kolumnares Schichtwachstum einsetzt. Bei starker Verdünnung (weniger als 10% Silan) setzt ein abruptes Ansteigen der Mikrostruktur bzw. der Porosität ein, das von einer drastischen Verschlechterung der Filmeigenschaften (starke Zunahme der Defektdichte, der Urbachenergie, der Dunkelleitfähigkeit und der Filmkontamination) begleitet wird. Massenspektroskopie und optische Emissionsspektroskopie im Plasma demonstrieren, daß mäßige Edelgasverdünnungen die Silanionisation und -dissoziation

erhöht. Ferner gelangen wir zu der Ansicht, daß das Edelgasbombardement keine direkte Rolle beim Filmwachstum übernimmt, sondern daß der Einfluß der Edelgasverdünnung auf die Radikalzusammensetzung im Plasma für das beobachtete Schichtverhalten verantwortlich ist.

Bedeutend ist, daß die Schichtqualitäten bis zu Silankonzentrationen von ca. 25% immer noch gut bleiben, während die Depositionsrate nur wenig sinkt.

Entgegen früher gemachten Beobachtungen [Matsuda 1991] lassen die durchgeführten Degradationsexperimente keinerlei verbesserte Stabilität bei Edelgasverdünnung erkennen.

Nach der Edelgasverdünnung wurden a-Si:H-Filme im Temperaturbereich von 200-400°C abgeschieden. Hierbei zeigte sich, daß eine Erhöhung der Depositionstemperatur über 200°C die Pulverbildung beträchtlich reduziert.

IR-Spektroskopie, spektroskopische Ellipsometrie und auch die SAXS-Messung zeigen, daß sich bei einer Erhöhung der Depositionstemperatur über 200°C die Mikrostruktur bzw. der 'Void'-Anteil schnell stark reduziert. Nach einer Mitteilung von Prof. Don Williamson von der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA) hat unsere Schicht bei 300°C die niedrigste integrierte SAXS-Intensität aller von ihnen bisher untersuchten a-Si:H-Proben. Nach dem Durchlaufen eines Minimums bei 300-350°C vergrößert sich die Mikrostruktur jedoch wieder.

Die intrinsischen, kompressiven Filmspannungen wachsen stetig mit steigender Depositionstemperatur. Im Gegensatz dazu sinkt der Schichtwasserstoffgehalt, begleitet von einer Reduktion der optischen Bandlücke, im untersuchten Bereich von ca. 12 auf 7 at-%.

Entgegen allgemeinen Erfahrungen bei 13,56 MHz Depositionen [z.B. Stutzmann 1989] bleiben im gesamten untersuchten Temperaturbereich Photo- und Dunkelleitfähigkeit, Verunreinigungskonzentrationen und besonders Urbachenergie und Defektdichte nahezu konstant auf dem Qualitätsniveau von Solarzellenmaterial. Die hier abgeschiedenen Schichten verhalten sich daher ähnlich wie 'Hot-wire'-Schichten [Vanecek 1991], was vielleicht auf einen VHF-Effekt hindeutet.

Trotz beträchtlichen Veränderungen in der Mikrostruktur und im Wasserstoffgehalt konnten wir keinerlei verbesserte Stabilität bezüglich der lichtinduzierten Degradation beobachten.

Desweiteren wurden Schichten abgeschieden, um die Ursachen und Quellen der Schichtkontamination zu lokalisieren und anschließend zu reduzieren. SIMS-Messungen belegen eindeutig, daß eine Erhöhung der HF-Leistung bzw. eine höhere Depositionsrate die Sauerstoffkontamination der abgeschiedenen a-Si:H-Schichten reduziert. Im Gegensatz zu den Stickstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen erfolgt die Inkorporation des Sauerstoffs in die Schicht über Direktreaktionen an der Wachstumsoberfläche.

Mittels eines Gasreinigers kann abschätzt werden, daß für unser Depositionssystem und unsere Depositionsrate von ca.  $10 \text{ \AA/s}$  in den Standardschichten  $4 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> von den Gasverunreinigungen stammen. Bei der Deposition durch Ar-Verdünnung (25% Silan in Argon) steigt dieser Wert sogar auf  $8 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatome/cm<sup>3</sup> an. Die verbleibenden Sauerstoffverunreinigungen in den Schichten stammen fast ausschließlich von der Reaktorausgasrate bzw. vom Restgas. Ausgasraten von  $2,3 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $3,5 \cdot 10^{-6}$  mbar-l/s führen bei unseren Standardschichten zu  $2,5 \cdot 10^{18}$  bzw.  $5,3 \cdot 10^{17}$  Sauerstoffatomen/cm<sup>3</sup>.

Durch die Verwendung des Gasreinigers bei einer kleinen Ausgasrate konnten Schichten mit Verunreinigungsniveaus am SIMS-Detektionslimit von  $5,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  für Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff hergestellt werden. Nach unserem Wissensstand stellen diese bis heute die weltweit reinsten a-Si:H-Schichten dar.

Ein Zusammenhang zwischen der lichtinduzierten Degradation und den Schichtverunreinigungen konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden.

Unsere Degradationsexperimente in ihrer Gesamtheit widerlegen, daß ausschließlich die Mikrostruktur, der Wasserstoffgehalt oder die atmosphärischen Filmverunreinigungen die Schichtstabilität bestimmen. Dennoch kann ein gewisses Einwirken dieser Filmeigenschaften auf die Filmstabilität nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da gleichzeitig andere Effekte (wie z.B. die Filmspannungen) vorhandene Zusammenhänge verdecken bzw. überlagern könnten. Sollten intrinsische Effekte bezüglich der Stabilität ausgenommen werden, müssen zukünftige Forschungen in diese Richtung darauf abzielen, sämtliche mit der Degradation verbundenen Zusammenhänge gleichzeitig auszuschließen.

Eingehende Untersuchungen belegen, daß die Erhöhung der Abscheiderate ein tatsächlicher Frequenzeffekt ist und auf Veränderungen im Plasma zurückzuführen ist. Maßgebliche Beiträge durch die Geometrie der Kathode und des Reaktors können verworfen werden. Unsere a-Si:H-Schichten weisen bei einer bedeutend höheren Abscheiderate qualitativ dasselbe Degradationsverhalten auf wie übliche 13,56 MHz Standardschichten. Da auch die sonstigen Schichtqualitäten vergleichbar sind, bietet die VHF-Technik in der industriellen Großproduktion von a-Si:H-Solarzellen den Vorteil einer wesentlichen Verringerung der Produktionszeit und damit der Kosten. Zusätzlich kann durch die Verwendung von Argonverdünnung eine erhebliche Einsparungen des teureren Silans erzielt werden. Vor allem diese letzte Erkenntnis könnte sich für zukünftige Studien als sehr interessant erweisen, wenn neben der Verwendung von Silan, bei der Herstellung von Tandemsolarzellen, das noch sehr viel teurere German zur Anwendung kommt. Deshalb wäre es wichtig, herauszufinden, ob auch hier der Einsatz der Argonverdünnung in der gleichen Weise möglich ist.

# 6 ANHANG

## 6.1 Reinigungsmethoden

### 6.1.1 Substrate

#### 6.1.1.1 Glassubstrate

- Manuelle Reinigung:

Lösung: 'Vizir' (handelsübliches Waschmittel) und Leitungswasser

Substrate werden mit gewöhnlichem, weichem, fuselfreiem Pinsel gebürstet

Abspülen: heißes Leitungswasser

Abspülen: deionisiertes Wasser

- Reinigung in Ultraschallbädern:

Bad 1: Lösung von ca. 0,6% 'DECONEX' in deionisiertem Wasser (72 ml 'DECONEX' in 12 l deionisiertem Wasser)

Temperatur: 70°C

Dauer: 3 Minuten mit Ultraschall

Bad 2: gewöhnliches Leitungswasser

Temperatur: Raumtemperatur

Dauer: 10 Minuten ohne Ultraschall

Bad 3: abspülen mit deionisiertem Wasser

Temperatur: Raumtemperatur

Dauer: 10 Minuten ohne Ultraschall

Bad 4: Lösung von 0,5% 'TRULITSmW' in deionisiertem Wasser

Temperatur: 60°C

Dauer: 3 Minuten mit Ultraschall

Bad 5: abspülen mit deionisiertem Wasser

Temperatur: Raumtemperatur

Dauer: 10 Minuten ohne Ultraschall

- Trocknung:

Die Substrate werden einzeln mit Stickstoff abgeblasen bzw. getrocknet.

### 6.1.1.2 Kristalline Silizium-Substrate

Die kristallinen Substrate, die schon gut gereinigt geliefert werden, werden unmittelbar vor dem Einbau in die Depositionsanlage mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet.

### 6.1.1.3 Aluminiumfolie für SAXS-Messungen

Aufgrund der Feinheit der Aluminiumfolie verträgt diese kein Ultraschallbad. Die Folie wurde daher nur mit Azeton und Isopropanol ('Selectipur') gereinigt.

## 6.1.2 Substrathalter und Elektrodenplatte

Die a-Si:H-Belegung wird von den Teilen, die aus INOX-Stahl bestehen, durch CP6-Säure (CP6= konz.  $\text{HNO}_3$  (50%) + konz.  $\text{HF}$  (25%) + konz.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (25%)) abgeätzt.

Nach 10-minütigem abspülen der Teile mit Leitungswasser wurden sie nochmals gut mit deionisiertem Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff abgeblasen/getrocknet.

## 6.2 Substrate und Depositionsablauf

Als Substrate für die optischen Messungen im sichtbaren Bereich und für die elektrischen Messungen wurden  $4,5 \times 4,5 \text{ cm}^2$  große alkalifreie Glassubstrate ('Corning 7059') verwendet. Auf diese wurde mittels Leitsilber ein kleines Stück doppelseitig poliertes, kristallines Silizium mit einer  $\langle 100 \rangle$  Orientierung zusätzlich aufgeklebt. Für die SAXS-Messungen wurde eine  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$  große,  $10 \mu\text{m}$  dicke Al-Folie (99,999%) als Substrat benutzt. Der Rand der Al-Folie wurde um ein speziell zugeschnittenes Glasplättchen herumgeschlagen, welches dann auf den Substrathalter montiert wurde. Alle Substrate wurden, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, gereinigt und getrocknet.

Nachdem das Substrat auf dem Edelstahlsubstrathalter angebracht war, wurde dieser an die Anode montiert. Dann wurde die Ladetüre geschlossen und die Kammer abgepumpt. Um ein gutes Ausgasen der Substrate zu gewährleisten, wurden während des Pumpens mit der Turbomolekularpumpe die Elektroden ca. 12 Stunden lang auf eine  $50\text{-}100^\circ\text{C}$  höhere Temperatur als die eigentliche Depositionstemperatur aufgeheizt. Nach Abkühlung der Elektroden auf Depositionstemperatur wurde unmittelbar vor der Deposition die Ausgasrate mittels der Druckanstiegsmethode bestimmt. Bei einer Standarddeposition liegt sie im Bereich von  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Nach dem Prozeßgaseinlaß und Umschaltung auf die Roots-pumpeneinheit wurde ca. 5 Minuten gewartet, bevor das Plasma gezündet wurde, damit sich der Gasfluß, der Druck und die Temperatur stabilisieren können. Als Plasmazündhilfe benutzten wir den Hochspannungsüberschlag eines piezoelektrischen Gasanzünders, den wir über eine Stromdurchführung ins Innere der Kammer leiteten. Nach Zündung des Plasmas wurden die Leistung und die 'Match-Box' leicht nachgeregelt. Die Depositionszeit wurde meist so bemessen, daß die **resultierende Schichtdicke in der Größenordnung von  $2\text{-}3 \mu\text{m}$**  lag. Immer nach dem Löschen des Plasmas wurde der Gasfluß gemessen bzw. kontrolliert (wie in Kap. 2.2.3 beschrieben). Der Gasfluß wurde gestoppt und die Kammer mit der Turbomolekularpumpe abgepumpt. Mit dem Entladen des Substrates warteten wir, bis die Elektroden sich nahezu auf Raumtemperatur abgekühlt hatten.

## 6.3 Methoden der Schichtcharakterisierung

### 6.3.1 Bestimmung der Schichtdicken

Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mit einem 'Stylus-Oberflächen-Profilier' der Marke 'Tencor alpha step'. Hierzu wurde vorsichtig, ohne das Substrat zu verletzen, ein kleiner Fleck der Schicht auf dem Substrat abgekratzt. Die dadurch entstandene Stufe, die der Schichtdicke entspricht, wurde vermessen. Mit dem 'Profilier' wird bei der Schichtdickenmessung mühelos eine Genauigkeit von  $0,05 \mu\text{m}$  erreicht. Außerdem wurde die Schichtdicke an verschiedenen Orten quer über das Substratglas bestimmt, um auch die Schichthomogenität zu erfassen.

### 6.3.2 Bestimmung der Schichtspannungen

Aus der Verbiegung des Substrates läßt sich die Spannung der a-Si:H-Schicht bestimmen. Die Substratverbiegung wurde ebenfalls mit dem 'Profilier' gemessen.

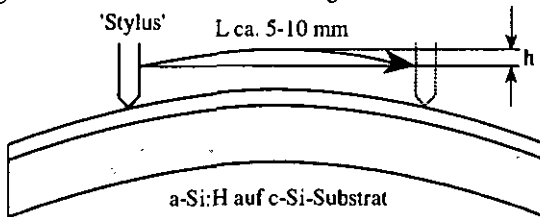


Fig. 6.1: Schema der Filmspannungsmessung.

Aus der Differenz der Substratkrümmungsradien vor und nach der Deposition wird die Filmspannung berechnet. Doppelseitig polierte c-Si-'Wafer' eignen sich als Substrate für die Filmspannungsmessung besonders gut, da sie im Gegensatz zu Glas absolut plan sind und eine Substratkorrektur somit hinfällig ist. Aus der Zenithöhe  $h$ , der 'Scan'-Länge  $L$  des 'Stylus' und der a-Si:H-Schichtdicke  $d$  drückt sich die Filmspannung folgendermaßen aus [Stutzmann 1985]:

$$\sigma = C \frac{h}{d \cdot L^2} \quad (6-1)$$

wobei  $C$  eine Konstante, die neben verschiedenen Faktoren u.a. das Elastizitätsmodul und die Dicke des Substrates enthält, darstellt.

Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von c-Si und a-Si:H kaum voneinander abweichen, entspricht die gemessene Filmspannung der intrinsischen Filmspannung während der Deposition.

### 6.3.3 'Small Angle X-ray Scattering'-Messung

Ein direkter Beweis für die Mikrokavitäten, die Dichtefluktuationen im a-Si:H-Material erzeugen, wird durch Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen (SAXS) erhalten. Da diese Meßmethode wenig verbreitet und bekannt ist, wird in dieser Arbeit detaillierter auf das Prinzip und das Meßsystem eingegangen. Für darüber hinausgehende Details verweisen wir jedoch auf spezielle Literatur zu diesem Thema [Guinier 1955, Glatter 1982]. Figur 6.2 zeigt schematisch das Meßsystem der SAXS-Apparatur in der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA), wo Dr. S. J.

Jones und Prof. Don Williamson freundlicherweise bereit waren, Proben unseres Labors zu messen. Ein kommerzielles 'Kratky' Kollimator sorgt für eine geringe parasitäre Streuung durch das Spaltsystem. Um Streuungen durch Luftmoleküle und Staubpartikel zu reduzieren, wird das ganze Kollimatorgehäuse auf ca. 25 mTorr abgepumpt. Bevor der Röntgenstrahl, der durch eine kommerzielle Röhre (Cu-Anode) erzeugt wird, in den Kollimator gelangt, wird der Strahl durch 'Bragg'-Reflexion an einem Graphitkristall auf die reine Cu-K $\alpha$ -Strahlung (0,15406 nm) monochromatisiert. An der Probe wird eine Winkeldivergenz von 0,12° erreicht. Die Röntgenstrahlen, die an der Probe gestreut werden, werden winkelabhängig durch Verschiebung des Austrittspaltes und des Detektors erfaßt. Der maximal verfügbare Winkelbereich beträgt 8,4°. Eine typische Messung dauert ca. 15-20 Stunden.

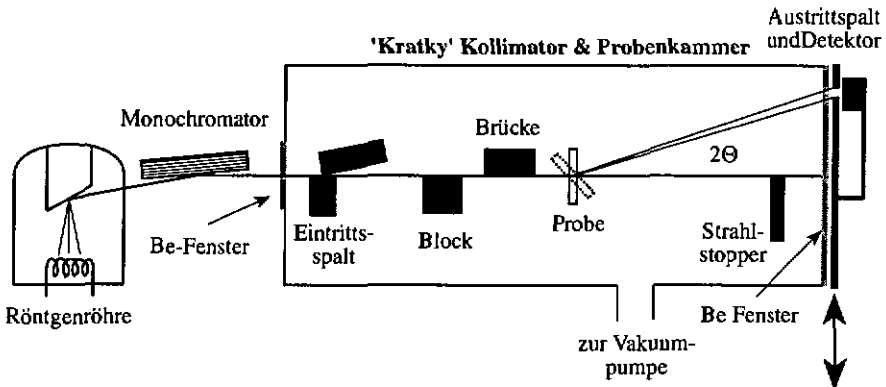


Fig. 6.2: Schema des SAXS-Meßsystems bei der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA).

Weil die verwendete Wellenlänge in der Größenordnung der atomaren Abmessungen liegt, erfahren diese Quanten (im Gegensatz zum sichtbaren Licht) noch eine Streuung an Strukturen in diesem Größenbereich. Im wesentlichen führen Elektronendichteschwankungen die Röntgenstrahlstreuung herbei. Obwohl die Elektronendichte im allgemeinen eine komplizierte Funktion des Ortsvektors ist, kann das a-Si:H-Material in erster Näherung als eine 2-Phasen-Mischung aus 'Voids', mit einer vernachlässigbaren Elektronendichte, und kompaktem Material, mit einer konstanten Elektronendichte, beschrieben werden. Innerhalb eines solchen 2-Phasen-Modells kann eine Beziehung zwischen der integrierten SAXS-Intensität und dem Volumenanteil der 'Voids' angegeben werden durch [Guinier 1955]:

$$\int \mathbf{h} \cdot \mathbf{I}(\mathbf{h}) \, d\mathbf{h} \propto (\Delta\rho)^2 V_f (1 - V_f)$$

wobei:

$$\mathbf{h} = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} \approx \frac{2\pi(2\Theta)}{\lambda} \text{ : Streuvektor} \quad (6-2)$$

$\mathbf{I}(\mathbf{h})$ : normalisierte SAXS - Intensität

$\Delta\rho$ : Elektronendichtedifferenz der Phasen

$V_f$ : Volumenanteil der 'Voids'

Vom sogenannten 'Guinier-Plot' [Guinier 1955, Glatter 1982], der die Auftragung von  $\log I(h)$  gegen  $h^2$  darstellt, kann die Größe und der Bereich der Dichtefluktuationen abgeschätzt werden. Aus der negativen Steigung  $S$  erhält man für sphärische Streuteilchen:

$$R = \sqrt{5S} \quad \text{falls } h \cdot (3S)^2 \leq 1,3 \quad (6-3)$$

wobei  $R$  den Radius bezeichnet.

Im Fall von a-Si:H wird jedoch üblicherweise keine konstante Steigung beobachtet, was auf die Gegenwart vieler verschiedener 'Void'-Radien hindeutet.

### 6.3.4 Spektroskopische Ellipsometrie im UV-Bereich

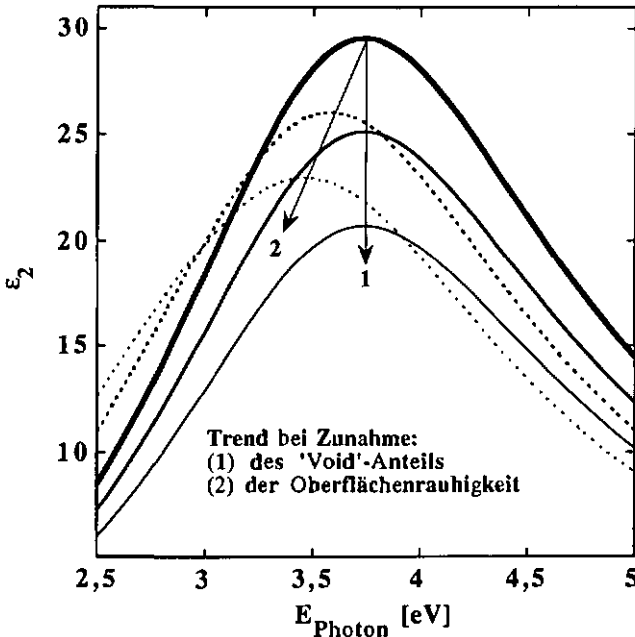


Fig. 6.3: Einfluß des 'Void'-Anteils (1) und der Oberflächenrauigkeit (2) auf das ellipsometrische Spektrum. Der Einfallswinkel des Lichtstrahls betrug  $76^\circ$ . Die Simulationsparameter waren von oben nach unten jeweils: 0%, 10% und 20% 'Void'-Anteil (Volllinien); 20 Å und 40 Å Oberflächenrauigkeit (Punktlinien) einer Schicht mit 0% 'Void'-Anteil. Die Schichtdicke betrug  $2 \mu\text{m}$ , als Substrat diente kristallines Silizium.

Prinzipiell wird bei der Ellipsometrie die Änderung des Polarisationszustandes von Licht nach der Reflexion an der Probenoberfläche gemessen. Aus der Änderung dieses Zustandes läßt sich über die 'Fresnelschen-Formeln' und das Brechungsgesetz die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon = \epsilon_1 - i \epsilon_2$  der Probe bestimmen. Hierbei unterstellen wir, daß die Probendicke größer ist als die Eindringtiefe der Photonen, d.h., die Probe ist im benutzten Meßbereich opakt. Diese Bedingung ist für a-Si:H-Schichten im UV-Bereich schon ab einer Dicke von ca.  $400 \text{ \AA}$  erfüllt. Desweiteren ist die komplexe dielektrische Funktion, neben der Morphologie und der Probenzusammensetzung, noch stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig. Physikalisch ist die

dielektrische Funktion mit dem komplexen Brechungsindex über  $\epsilon = \epsilon_1 - i \epsilon_2 = (n - i k)^2$  verbunden, wobei der Extinktionskoeffizient  $k$  im wesentlichen die Absorption  $\alpha (= 4 \pi k / \lambda)$  ausdrückt.

Da eine genaue quantitative Auswertung der ellipsometrischen Spektren sehr viel Erfahrung und entsprechende Modellannahmen voraussetzt, benutzen wir die Ellipsometrie nur, um die qualitativen Tendenzen aufzuzeigen. In Figur 6.3 ist jeweils das qualitative Verhalten des Imaginärteils der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit des 'Void'-Anteils (1) und der Oberflächenrauigkeit (2) dargestellt. Wie zu erkennen ist, fällt mit steigendem 'Void'-Anteil das 'Peak'-Maximum (Pfeil 1) geradlinig auf tiefere  $\epsilon_2$ -Werte, wohingegen eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit (Pfeil 2) das 'Peak'-Maximum zusätzlich zu tieferen Energien hin verschiebt [Antoine 1987]. Anhand von Position und Höhe des 'Peak'-Maximums ist es daher einfach möglich, relative Schichtveränderungen qualitativ zu erfassen.

Weitere Details [Collins 1988] sowie eine genaue Beschreibung des Ellipsometers können der Doktorarbeit von A.-M. Antoine [Antoine 1987] entnommen werden.

### 6.3.5 IR-Spektroskopie

Die Art der Wasserstoffinkorporation in die amorphe Matrix des a-Si:H-Materials erfolgt in vielen verschiedenen Formen. Es sind hier zu nennen: Si-H, Si-H<sub>2</sub>, (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Si-H<sub>3</sub> und nur H<sub>2</sub>. Eine allgemeine Regel ist, daß ein hoher Anteil von 'geclustertem' Wasserstoff bzw. Si-H<sub>2</sub>-, (Si-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- oder gar Si-H<sub>3</sub>-Bindungen zu a-Si:H-Schichten mit schlechten elektrooptischen Eigenschaften führt. Da jede dieser Formen der Wasserstoffbindungen ihre eigenen Schwingungsmoden bzw. -frequenzen innehat, ist die IR-Spektroskopie ein sehr geeignetes Mittel, um die Art der Wasserstoffinkorporation in den a-Si:H-Schichten zu bestimmen. Weiterhin läßt sich über Kalibrationskonstanten der Wasserstoffgehalt der Schichten ermitteln (Kap. 6.3.5.2). Die heute gebräuchlichste Kalibrationskonstante wurde durch den Vergleich mit einer nuklearen Methode ermittelt [Shanks 1980].

Die Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Wasserstoffgruppen im a-Si:H-Material wurden durch mehrere Studien [Brodsky 1977, Shanks 1980, Cardona 1983] identifiziert und sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Gruppe	Stretschsbwungung	Biegeschwungung	Schaukel- und Wackelschwungung
Si-H	2000	nicht möglich	630/640
Si-H an Oberflächen	2080/2090	nicht möglich	630/640
Si-H <sub>2</sub>	2090	880	630/640
(Si-H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2090-2140	845-890	630/640
Si-H <sub>3</sub>	2140	860-905	630/640

Tab. 6-1: Schwingungsfrequenzen (cm<sup>-1</sup>) der verschiedenen SiH<sub>x</sub>-Gruppen im Infrarotbereich.

Es muß aber angemerkt werden, daß manche der in Tabelle 6-1 gemachten Zuordnungen für das a-Si:H, besonders die der SiH<sub>3</sub>-Bindung im a-Si:H, noch heute umstritten und Gegenstand heftiger Diskussionen sind. Cardona beobachtete, daß Absorptionen bei 2080 cm<sup>-1</sup> nicht immer linear mit Absorptionen bei den Biegeschwingungen verknüpft sind [Cardona 1983], d.h., die Absorption bei 2080 cm<sup>-1</sup> kann nicht ausschließlich Siliziummehrfachbindungen mit Wasserstoff zugeordnet werden. Aufgrund der anderen Umgebung schwingen Si-H-Gruppen an Oberflächen von kristallinem Silizium bei einer Frequenz von 2090 cm<sup>-1</sup>. Es wird daher angenommen, daß bei

kompakten Filmen der Hauptbeitrag der Absorption bei Frequenzen um  $2090 \text{ cm}^{-1}$  von Si-H-Bindungen, die das Innere der 'Voids' auskleiden, herrührt [Wagner 1983]. Tatsächlich ist die Schwingungsfrequenz der Si-H-Gruppe sehr sensibel auf das Milieu der Umgebung, wie bei a-Si:H-Legierungen beobachtet werden kann.

### 6.3.5.1 Bestimmung der Absorption aus der Transmission

Aus der gemessenen Transmission läßt sich mit der Schichtdicke die materialspezifische Absorption ermitteln. Figur 6.4 zeigt die IR-Absorptionsspektren von zwei Schichten mit sehr unterschiedlicher Wasserstoffinkorporation und sehr verschiedenem Wasserstoffgehalt. Die Absorption ist mit der interferenzfreien Transmission (inkohärente Aufsummierung der Vielfachreflexionen in der Schicht) über Gleichung 6-4 verknüpft [Brodyky 1977]:

$$T_{\text{Film}} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (6-4)$$

worin R den Reflexionskoeffizient, d die Schichtdicke und  $\alpha$  die Absorption bezeichnet. Der zweite Term im Nenner ergibt sich durch die inkohärente Aufsummierung der Vielfachreflexionen in der Schicht. Bei der IR-Spektroskopie an a-Si:H-Filmen können diese nicht vernachlässigt werden ( $\alpha \cdot d < 1$ ). Da der Reflexionskoeffizient von kristallinem und amorphem Silizium im IR-Bereich nahezu identisch ist, ist Gleichung 6-4 auch für a-Si:H-Schichten gültig, die auf kristallines Silizium deponiert wurden. Aus der Transmission  $T_0$  eines nackten 'Wafers' außerhalb der Absorptionsbanden bestimmen wir dessen Reflexionskoeffizienten [ $R = (1 - T_0) / (1 + T_0)$ ] und setzen diesen Wert in Gleichung 6-4 ein. Um die Absorptionsbanden des Substrates zu eliminieren, wird für die Referenzmessung ein unbeschichtetes Substrat-'Wafer' benutzt. Daher ist die an Schichten gemessene Transmission durch  $T_m = T_{\text{Film}} / T_0$  gegeben. Wird all dies in Gleichung 6-4 eingearbeitet, so ergibt sich als endgültige Lösung [Langford 1989]:

$$e^{-\alpha d} = \frac{2T_0 + \sqrt{4T_0^2 + T_m^2(1 - T_0)^2(1 + T_0)^2}}{T_m(1 - T_0)^2} \quad (6-5)$$

Die von uns benützten beiderseitig polierten 'Wafer' weisen außerhalb der Absorptionsbanden eine Transmission von  $T_0 = 0,53$  auf.

Die so gewonnene Absorption ist materialspezifisch und kann zum direkten Vergleich von verschieden abgeschiedenen Filmen herangezogen werden.

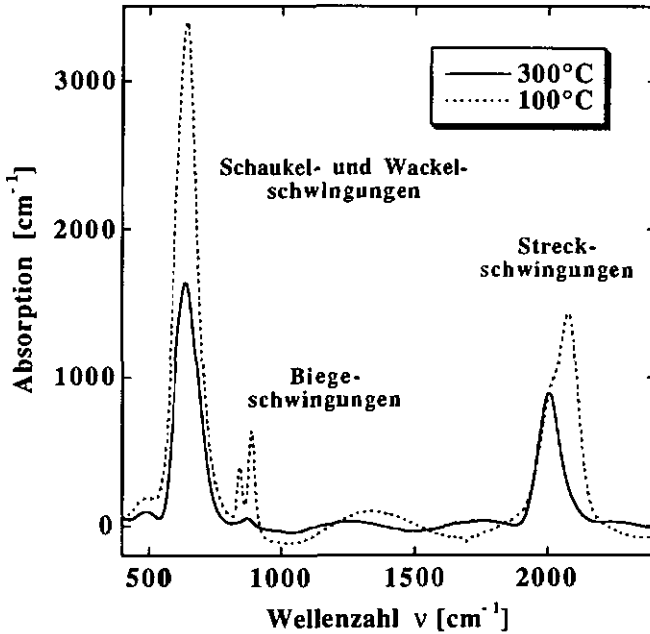


Fig. 6.4: Infrarotabsorption zweier Schichten mit stark unterschiedlicher Mikrostruktur und Wasserstoffinkorporation. Die IR-Absorption wurde aus dem Transmissionsspektrum berechnet. Die angegebenen Temperaturen bezeichnen die Depositionstemperatur.

### 6.3.5.2 Bestimmung des Wasserstoffgehaltes

Im Gegensatz zu nuklearen Methoden [Shanks 1980], Wasserstoffeffusion [Beyer 1983a] und der 'Elastic Recoil Detection Analysis'-Messung [Tang 1990] ist die IR-Spektroskopie eine unkomplizierte und schnelle Methode, um den Wasserstoffgehalt der Schichten zu bestimmen. Wie in mehreren Studien vorgeschlagen [Brodsky 1977, Shanks 1980, Langford 1989], benutzen wir die integrale Absorption einer Absorptionsbande, um die Wasserstoffkonzentration der a-Si:H-Filme zu bestimmen. Shanks et al. [Shanks 1980] zeigten, daß die integrale Absorption der Schaukel- und Wackelschwingungsbande hierfür am besten geeignet ist, da die Oszillatorenstärke bei dieser Bande von Wasserstoffkonzentration und Probenpräparation nahezu unabhängig ist. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der integralen Absorption und der Wasserstoffatomdichte ist durch eine Vergleichsmessung mit einer nuklearen Technik ermittelt worden und beträgt  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Üblicherweise wird die so ermittelte Wasserstoffatomdichte im a-Si:H auf die Atomdichte des kristallinen Siliziums bezogen. Insgesamt erhält man dadurch :

$$C(\text{H}\%) = \frac{A_{w_{630/640}}}{\rho} \int_{w_{630/640}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (6-6)$$

wobei  $A_{w_{630/640}} = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  und  $\rho_{\text{c-Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ist.

Langford et al. [Langford 1989] haben eine numerische Auswertung des Integrals über die 630/640  $\text{cm}^{-1}$  Bande vorgeschlagen, wobei nur über die rechte 'Peak'-Hälfte integriert wird, weil das c-Si-Substrat bei 615  $\text{cm}^{-1}$  eine Absorptionsbande hat. Da wir doppelseitig polierte Substrate benutzen, sind in unseren Spektren bei kleinen Absorptionswerten Interferenzen vorhanden, die bei der numerischen 'Peak'-Integration, wie sie von Langford et al. vorgeschlagen werden, störend wirken. Da bei starker Absorption die Interferenzen gestört bzw. ausgelöscht werden, schlagen wir deshalb folgende Methode vor:

In die rechte Hälfte der 630/640  $\text{cm}^{-1}$  Absorptionsbande wird eine Gausskurve gelegt. Aus dem ermittelten Scheitelpunkt ( $Y_{\text{max}}$ ) und der Halbwertsbreite (FWHM) der Gausskurve berechnet sich deren Fläche wie folgt:

$$F = \int_{\omega_{630/640}} \alpha(\omega) d\omega = Y_{\text{max}} \cdot \text{FWHM} \cdot l \quad \text{wobei } l = 1,033 \text{ ist.} \quad (6-7)$$

Das Integral in Gleichung 6-6 kann ausreichend genau angenähert werden durch:

$$\int_{\omega_{630/640}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{1}{\omega_{630/640}} \int_{\omega_{630/640}} \alpha(\omega) d\omega \quad (6-8)$$

Somit berechnet sich die Wasserstoffkonzentration letztendlich folgendermaßen:

$$C(\text{H}\%) = \frac{A_{w_{630/640}}}{\rho} \cdot \frac{1}{\omega_{630/640}} \cdot Y_{\text{max}} \cdot \text{FWHM} \cdot l \quad (6-9)$$

$$\text{wobei } \frac{A_{w_{630/640}}}{\rho} = \frac{1}{3125} \text{ und } l = 1,033 \text{ ist.}$$

Die Gauss-'Peak'-Methode liefert geringfügig kleinere Werte als die numerische Integration nach Langford et al. [Langford 1989].

### 6.3.5.3 Bestimmung des Mikrostrukturparameters R

Der Mikrostrukturparameter R wurde von Mahan et al. [Mahan 1987] eingeführt. Er stellt das Verhältnis der integrierten Absorption der 1R 2080  $\text{cm}^{-1}$  Streckschwingungsbande zu der Summe der integrierten Absorptionen der 2000  $\text{cm}^{-1}$  und 2080  $\text{cm}^{-1}$  Streckschwingungsbanden dar. Formelmäßig lautet der Zusammenhang:

$$R = \frac{[2080]}{[2000] + [2080]} \quad (6-10)$$

wobei die Klammern die jeweilige integrierte Bandabsorption bezeichnen.

Falls die Oszillatorenstärken gleich sind, beschreibt dieses Verhältnis den Wasserstoffanteil, der in einer Art Mikrostruktur (d.h. Wasserstoffatome, die an ein einzelnes Si-Atom gebunden sind oder einfach gebundener Wasserstoff an internen Oberflächen) eingelagert ist. Im besonderen konnte der Mikrostrukturparameter R (<0.8!) direkt mit dem 'Void'-Anteil bzw. dem Dichtedefizit gegenüber dem kristallinen Silizium korreliert werden [Mahan 1987].

Wie aus Gleichung 6-10 ersichtlich ist, verlangt die Bestimmung des Mikrostrukturparameters R eine Dekonvolution der beiden Beiträge zur Streckschwingungsbande. Hierzu wurde die gemes-

sene Absorptionskurve der Streckschwingungsbande durch einen 'Least Square Fit' in zwei Gausskurven zerlegt, wobei alle Parameter frei gelassen wurden.

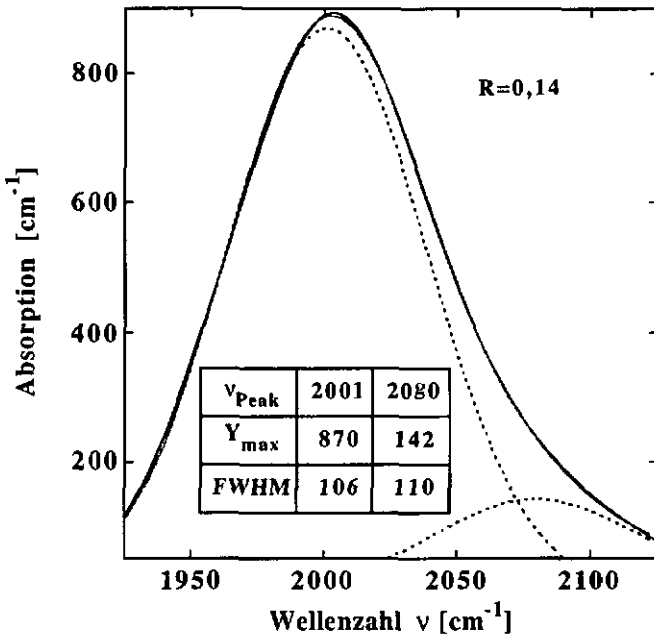


Fig. 6.5: Gemessene Absorption der Streckschwingungsbande (schwarze Vollinie) und deren Dekonvolution in zwei Gausskurven (schwarze Punktlinien). Die ermittelten Parameter (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Gausskurven sind in der Tabelle vermerkt. Die graue Vollinie repräsentiert die Summe der zwei Gausskurven.

Mittels der Gausskurvenparameter ergibt sich der Mikrostrukturparameter  $R$  aus Gleichung 6-10 und Gleichung 6-7 zu:

$$R = \frac{Y_{\text{max}2080} \cdot \text{FWHM}_{2080}}{Y_{\text{max}2000} \cdot \text{FWHM}_{2000} + Y_{\text{max}2080} \cdot \text{FWHM}_{2080}} \quad (6-11)$$

Für das in Figur 6.5 gezeigte Beispiel wurde ein Mikrostrukturparameter  $R$  von 0,14 berechnet.

Da die Oszillatorenstärken beider Moden verschieden sind [Shanks 1980], läßt sich aus dem Mikrostrukturparameter  $R$  wenig Quantitatives über den Anteil des Wasserstoffgehalts in der jeweiligen Bindungskonfiguration aussagen. Zusätzlich sind die Oszillatorenstärken der Streck-schwingung Funktionen des Wasserstoffgehalts und der Probenpräparation. Durch diese Umstände ist die Genauigkeit und die absolute Verläßlichkeit des Mikrostrukturparameters  $R$  als *Methode für die Mikrostrukturbestimmung limitiert*.

### 6.3.6 Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)

Die PDS ist eine optische Methode, die es gestattet, den optischen Absorptionskoeffizienten zu messen. Durch ihre sehr hohe Sensibilität können sehr kleine Absorptionskoeffizienten gemessen werden (müheles  $1 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Schichtdicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich). Die Figur 6.6 erläutert das physikalische Funktionsprinzip.

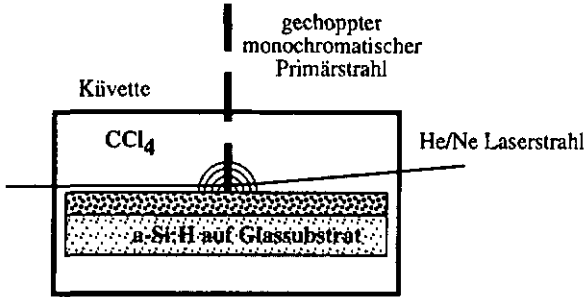


Fig. 6.6: Prinzip der PDS-Messung

Während die a-Si:H-Schicht durch einen modulierten (gechoppten) Photonenfluß (Primärstrahl) beleuchtet wird, wird die absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie umgewandelt. Diese periodischen Temperaturschwankungen, die in die Flüssigkeit (meist Tetrachlorkohlenstoff;  $\text{CCl}_4$ ) übertragen werden, bewirken dort eine Änderung des Brechungsindex. Obwohl  $\text{CCl}_4$  bzw. seine Dämpfe sehr toxisch sind, hat es sich als Flüssigkeit bewährt, da es im verwendeten Spektralbereich transparent ist, und sein Brechungsindex sensibel auf Temperaturschwankungen reagiert. Aufgrund der Brechungsindexänderungen in der Flüssigkeit wird der Laserstrahl von seiner geraden Richtung weggebeugt. Diese Strahlablenkung wird durch einen Positionsdetektor nachgewiesen. Aus der Stärke der Ablenkung wird schließlich die Absorption  $\alpha$  berechnet.

In Figur 6.7 ist ein typisches PDS-Spektrum für eine Standardschicht gezeigt. Wichtige Schichtparameter, die aus der Lichtabsorption in der optischen Bandlücke gewonnen werden können, sind die Urbachenergie, die Defektabsorption und der  $E_{03}$ -Wert, der ein Maß für die Breite der optischen Bandlücke darstellt. Der  $E_{03}$ -Wert entspricht dem Photonenenergiewert, bei dem die Materialabsorption den Wert  $1000 \text{ cm}^{-1}$  annimmt. Der exponentielle Teil des Absorptionsspektrums ( $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(-h\nu/E_{\text{Urbach}})$ ) erlaubt es, die Steigung des Urbachtails des Valenzbandes zu bestimmen. Die Steigung des Urbachtails bzw. die Urbachenergie  $E_{\text{Urbach}}$  ist korreliert mit der Unordnung des amorphen Netzwerks [Cody 1981, 1992], da sie mit der mittleren Bindungswinkelabweichung der Siliziumatome vom idealen Tetraederwinkel [Amato 1992] korreliert. Weiterhin gibt die Defektabsorption  $\alpha_D$  einen Hinweis auf die Defektdichte im Material. In unserem Fall entspricht die Defektabsorption  $\alpha_D$  der Photonenabsorption bei der Energie von 1,2 eV (der Beitrag der Tailabsorption ist bei dieser Photonenenergie für das a-Si:H vernachlässigbar) und rührt von unbesättigten Siliziumbindungen her. Aus der gemessenen Defektabsorption  $\alpha_D$  bei 1,2 eV kann mittels einer Kalibrationskonstanten ( $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) die Defektdichte abgeschätzt werden [Wyrsh 1991]. Es muß jedoch angemerkt werden, daß PDS auch sensitiv auf die Oberflächen und 'Interface'-Zustände ist. In 1-2  $\mu\text{m}$  dicken a-Si:H-Filmen können diese dominieren und somit die wahre Defektdichte im 'Bulk'-Material verschleiern. In unserem Fall können daher bei kleinen Defektabsorptionen bzw. undegradierten Proben die Oberflächendefekte teilweise die 'Bulk'-Defektdichte überdecken.

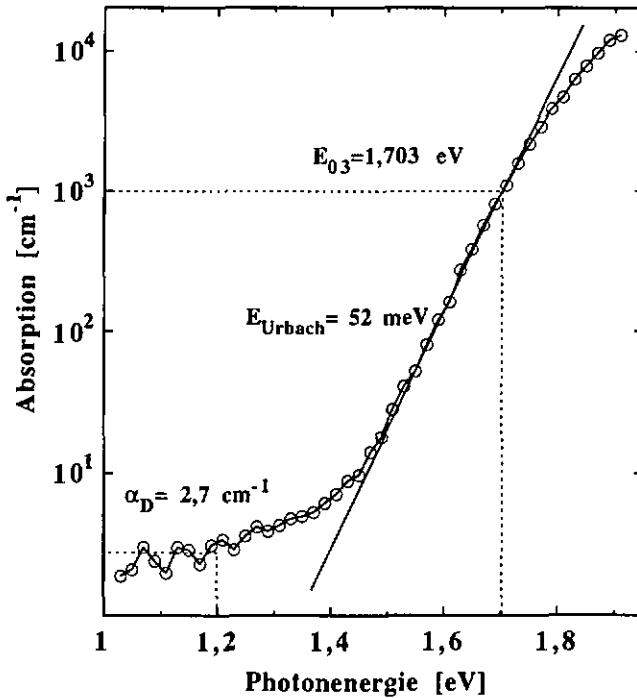


Fig. 6.7: PDS-Spektrum einer ca. 2 µm dicken a-Si:H-Schicht.

Wie wir bei Verwendung von geätzten Substraten feststellen konnten, führt neben den Oberflächen- und 'Interface'-Zuständen auch eine erhöhte Substratrauhigkeit zu einer scheinbar erhöhten Schichtabsorption, die die Defektabsorption verfälscht. Von der Verwendung rauher Substrate ist daher dringend abzuraten.

### 6.3.7 Leitfähigkeitsmessungen

Um die Leitfähigkeit der Schichten zu ermitteln, wurden auf die a-Si:H-Schichten Al-Kontakte (koplanare Geometrie) aufgedampft. Die Dicke der Kontakte beträgt ca. 0,1 µm. Aus der Kontaktgeometrie, der Schichtdicke und dem gemessenen Widerstand berechnet sich die Leitfähigkeit der a-Si:H-Filme wie folgt:

$$\sigma = \frac{h}{L \cdot d \cdot R} \quad (6-12)$$

worin  $h$  den Kontaktabstand,  $L$  die Länge der Kontakte,  $d$  die Schichtdicke und  $R$  den gemessenen Widerstand bezeichnet. Da 'Corning 7059' eine außerordentlich geringe Leitfähigkeit besitzt, kann die Substratleitfähigkeit vernachlässigt werden. Wir verwendeten einen Kontaktabstand  $h$  von 0,5 mm und eine Kontaktlänge  $L$  von 8 mm.

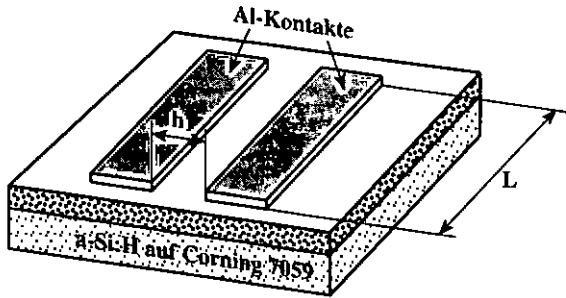


Fig. 6.8: Kontaktgeometrie für die Leitfähigkeitsmessungen

Um eine Kontakteindiffusion zu erzielen und eventuell vorhandene lichtinduzierte Defekte auszuheilen, wurde die Probe im Vakuum ( $p < 10^{-4}$  mbar) und im Dunkeln für ca. 2 Stunden bei einer Temperatur von ca.  $180^\circ\text{C}$  getempert. Nach diesem Temperungsprozeß wurde eine langsame Abkühlung ( $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) auf Raumtemperatur eingeleitet. Bei Raumtemperatur angelangt, wurde, ohne das Vakuum zu brechen, die Dunkelleitfähigkeit der a-Si:H-Filme gemessen. Da die Dunkelleitfähigkeit der intrinsischen a-Si:H-Filme gewöhnlich sehr niedrig ist ( $\leq 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), ist eine Messung unter Vakuum zu empfehlen.

Für die Messung der Photoleitfähigkeit wurde die Probe von einer 100 W Halogenlampe bzw. durch das Licht des Sonnensimulators (WACOM Super) beleuchtet. Die Beleuchtungsintensitäten am Probenort sind ca.  $60 \text{ mW}/\text{cm}^2$  bei Verwendung der Halogenlampe bzw.  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  bei Verwendung des Sonnensimulators. Ein Vergleich hat gezeigt, daß bei a-Si:H-Schichten eine Beleuchtungsintensität von ca.  $60 \text{ mW}/\text{cm}^2$  durch das Halogenlampenspektrum zu einem Photostrom führt, der mit dem von  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  (AM 1,5) durch das Sonnenlichtspektrum [Finger 1992] vergleichbar ist. Da die Photoleitfähigkeit gewöhnlich sehr viel höher ist als die Dunkelleitfähigkeit, ist in diesem Fall eine Messung unter Vakuum nicht zwingend.

Das Verhältnis Photoleitfähigkeit/Dunkelleitfähigkeit (Photosensitivität) wird oft als Qualitätsmerkmal für die Schichten benutzt. Unserer Ansicht nach ist die Photosensitivität nicht sehr aussagekräftig, da sie in einer komplexen Art von vielen Größen abhängig ist. Gänzlich ungeeignet ist die Photosensitivität, um die Degradation der Schichten zu erfassen.

### 6.3.8 'Secondary Ion Mass Spectroscopy' (SIMS)

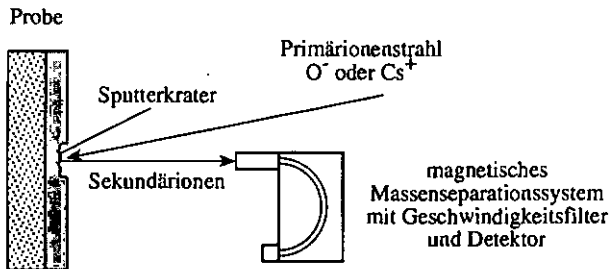


Fig. 6.9: Schematisches Prinzip der SIMS-Messung

Das Prinzip der SIMS-Messung beruht auf der massenaufgelösten Detektion der Ionen, die durch einen Primärionenstrahl, dessen Energie im keV-Bereich liegt, aus der Probe herausgeschlagen (weggesputtert) werden. Durch eine Referenzprobe, die in unserem Fall ein c-Si-'Wafer' mit bekannten Verunreinigungskonzentrationen war, können die gemessenen Ionenzählraten absoluten Konzentrationen zugeordnet werden.

Die Tiefenauflösung sinkt mit wachsender Kratertiefe aufgrund der Deformation und Aufrauung des Kraters. Trotz der Einfachheit des Prinzips können mehrere Faktoren die gemessenen Spektren stark beeinflussen (z.B. selektives Herausschlagen von Sekundärionen, Masseninterferenzen, die Intensität und die Energie der Primärionen, Probenaufladungen usw.). Trotzdem muß eingestanden werden, daß es eine ausgezeichnete Methode für die quantitative Analyse ist, denn sie kann noch sehr geringe Verunreinigungskonzentrationen detektieren ( $\leq 1$  ppm).

Im Fall von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff können unter Standardmeßbedingungen die detektierbaren Fremdatomkonzentrationen (Detektionslimit) im a-Si:H-Material angegeben werden zu:

Sauerstoff:  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$   
 Kohlenstoff:  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$   
 Stickstoff:  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Diese Eigenschaften der SIMS-Messung haben wir benutzt, um die Verunreinigungskonzentrationen unserer Filme zu analysieren. Alle SIMS-Messungen wurden von der 'Charles Evans Ltd.' in London ausgeführt, die hierfür als Spezialisten gelten.

### 6.3.9 Lichtinduzierte Degradation der a-Si:H-Schichten

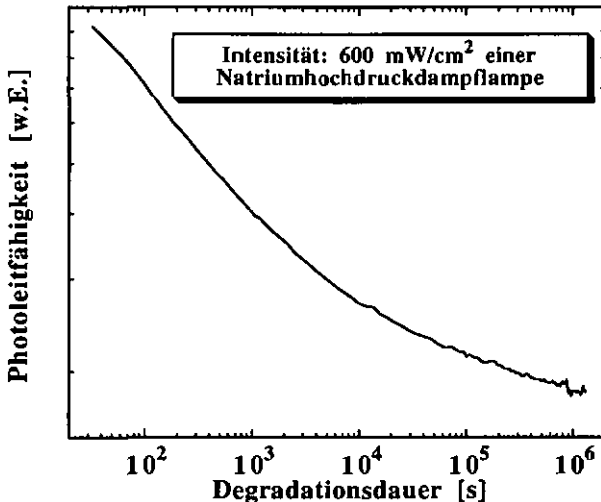


Fig. 6.10: Typischer Abfall der Photoleitfähigkeit während der Degradation durch das Licht der 400 W Natriumhochdruckdampfampe.

Um die a-Si:H-Filme zu degradieren (außer die der Edelgasverdünnungsserie), wurden sie dem Licht einer 400 W Hochdrucknatriumdampflampe ( $\lambda \approx 590$  nm) ausgesetzt. Diese besitzt gegenüber einer Niederdrucklampe den Vorteil, daß die Na-Emissionslinie aufgrund des hohen Druckes eine beträchtliche Verbreiterung aufweist. Die Halbwertsbreite der gelben Emissionslinie beträgt ca. 80 nm. Dies begünstigt eine uniformere Lichtabsorption über die ganze Schichtdicke. Diese Lampe erzeugt eine Lichtintensität von  $600 \text{ mW/cm}^2$  am Probenort, wodurch sich die a-Si:H-Filme bei der Degradation auf ca.  $60^\circ\text{C}$  aufheizen. Während der ganzen Degradation wurde die Photoleitfähigkeit der Probe kontinuierlich gemessen. Nach ca. 2 Wochen kam der Abfall der Photoleitung nahezu zum Stillstand (Fig. 6.10), und die Degradation wurde abgebrochen.

Die Proben der Edelgasverdünnungsserie wurden mit dem weißen, IR-gefilterten Licht einer 2 kW Halogenlampe degradiert, die am Probenort eine Lichtintensität von  $3 \text{ W/cm}^2$  erzeugte. Aufgrund der hohen Lichtintensität, die zu einer starken Erwärmung der a-Si:H-Schichten führte, mußten die Proben durch Preßluft gekühlt werden. Ein großer Nachteil der verwendeten Halogenlampen ist ihre kurze Lebensdauer (200-500 h), die eine ständige Überwachung der Degradation erfordert. Andererseits war aufgrund der hohen Lichtintensität die Degradation der Proben bei  $60^\circ\text{C}$  schon nach ca. 5 Tagen abgeschlossen.

Wir charakterisieren die Schichtstabilität anhand der Defektdichte bzw. der Defektabsorption nach der Degradation.

Bis heute ist noch nicht zweifelsfrei geklärt, ob die beschleunigte Degradation die Schichten in exakt der gleichen Art und Weise altern läßt wie die langsame Degradation bzw. das Sonnenlicht. Wir ermitteln daher ausschließlich das Degradationsverhalten für eine schnelle Probenalterung und postulieren, daß es den gleichen Trend aufweist wie bei einer langsamen Alterung.

## 7 REFERENZEN

- Amato 1992 G. Amato, F. Fizzotti, C. Manfredotti, P. Menna, G. Nobile, R. Spagnolo, *phys. stat. sol. (b)*, **170**, 119 (1992)
- Antoine 1987 A.-M. Antoine, Thèse de l' Université Paris VII U.F.R. de Physique (1987)
- Beneking 1990 C. Beneking, *J. Appl. Phys.*, **68**, 4461 (1990)
- Beneking 1992 C. Beneking, F. Finger, H. Wagner, Proc. of the 11th EC PV Solar Energy Conf., 586 (1992)
- Beyer 1983 W. Beyer, B. Hohleisel, *Solid State Commun.*, **47**, 573 (1983)
- Beyer 1983a W. Beyer, H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 161 (1983)
- Bhattacharya 1988 E. Bhattacharya, A. H. Mahan, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1587 (1988)
- Böhm 1992 Ch. Böhm, Thèse de l' école Polytechnique Palaiseau (1992)
- Brodsky 1977 M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B*, **16**, 3556 (1977)
- Cardona 1983 M. Cardona, *phys. stat. sol. (b)*, **118**, 463 (1983)
- Carlson 1977 D. E. Carlson, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **24**, 449 (1977)
- Carlson 1986 D. E. Carlson, *Appl. Phys.*, **A41**, 305 (1986)
- Chapman B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (John Wiley & Sons, New York, 1980)
- Chatham 1989 H. Chatham, P. K. Bhat, *MRS Symp. Proc.*, **149**, 4477 (1989)
- Chittick 1969 R. C. Chittick, J. H. Alexander, H. F. Sterling, *J. Electrochemical Soc.*, **116**, 77 (1969)
- Cody 1981 G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1480 (1981)
- Cody 1992 G. D. Cody, *J. Non-Cryst. Solids*, **141**, 3 (1992)
- Collins 1988 R. W. Collins, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, herausgegeben von H. Fritzsche (World Scientific Publishing Company), 1003 (1988)
- Curtins 1987 H. Curtins, N. Wyrsh, A. Shah, *Elec. Lett.*, **23**, 228 (1987)
- Curtins 1987a H. Curtins, N. Wyrsh, M. Favre, A. Shah, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **7**, 267 (1987)
- Dawson 1993 R. M. Dawson, C. M. Fortmann, M. Gunes, Y. M. Li, S. S. Nag, R. W. Collins, C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 955 (1993)
- Dutta 1992 J. Dutta, U. Kroll, P. Chabloz, A. Shah, A. Howling, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, *J. Appl. Phys.*, **72**, 3220 (1992)
- Ferreira 1984 C. M. Ferreira, J. Loureiro, *J. Phys. D*, **17**, 1175 (1984)
- Finger 1992 F. Finger, U. Kroll, V. Viret, A. Shah, W. Beyer, X.-M. Tang, J. Weber, A. Howling, Ch. Hollenstein, *J. Appl. Phys.*, **71**, 5665 (1992)
- Glatzer 1982 O. Glatzer, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press, New York, 1982)
- Godyak 1990 V. A. Godyak, R. B. Piejak, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 3833 (1990)
- Godyak 1991 V. A. Godyak, *J. Appl. Phys.*, **69**, 3455 (1991)

- Guha 1992 S. Guha, J. Yang, S. J. Jones, Y. Chen, D. L. Williamson, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1444 (1992)
- Guinier 1955 A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays* (John Wiley & Sons, New York, 1955)
- Harbison 1984 J. P. Harbison, A. J. Williams, D. V. Lang, *J. Appl. Phys.*, **55**, 946 (1984)
- Hattori 1987 Y. Hattori, D. Kruangam, K. Katoh, Y. Nitta, H. Okamoto, Y. Hamakawa, 19th IEEE PV-SEC, New Orleans, (1987)
- Heintze 1993 M. Heintze, R. Zedlitz, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 55 (1993)
- Horwitz 1983 C. M. Horwitz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 1795 (1983)
- Howling 1991 A. Howling, Ch. Hollenstein, P.-J. Paris, F. Finger U. Kroll, *Proc. of XX JCPIG, Pisa*, 1089 (1991)
- Howling 1992 A. Howling, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, U. Kroll, F. Finger, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 1080 (1992)
- Jellum 1991 G. M. Jellum, J. E. Daugherty, D. B. Graves, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6923 (1991)
- Jones 1993 S. J. Jones, Y. Chen, D. L. Williamson, U. Kroll, P. Roca i Cabarrocas, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 131 (1993)
- Kausche 1989 H. Kausche, K. Prasad, R. Plättner, *Proc. of the 9th EC PV Solar Energy Conf.*, 595 (1989)
- Knights 1981 J. C. Knights, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, R. A. Street, D. K. Biegelsen, J. A. Reimer, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 331 (1981)
- Köhler 1985 K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Home, E. Kay, J. H. Keller, *J. Appl. Phys.*, **57**, 59 (1985)
- Köhler 1985a K. Köhler, D. E. Home, J. W. Coburn, *J. Appl. Phys.*, **58**, 3350 (1985)
- Langford 1989 A. A. Langford, M. L. Fleet, A. H. Mahan, *Solar Cells*, **27**, 373 (1989)
- LeComber 1970 P. G. LeComber, W. E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 509 (1970)
- Leybold Leybold AG, *Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen* (1987)
- Logan 1969 J. S. Logan, N. M. Mazza, P. D. Davidse, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 120 (1969)
- Mahan 1987 A. H. Mahan, P. Menna, R. Tsu, *APS Proc.*, **32**, 634 (1987)
- Matsuda 1991 A. Matsuda, S. Mashima, K. Hasezaki, A. Suzuki, S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2494 (1991)
- Morimoto 1990 A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Kumeda, T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1747 (1990)
- Morimoto 1991 A. Morimoto, M. Matsumoto, M. Yoshita, M. Kumeda, T. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2130 (1991)
- Nakamura 1989 N. Nakamura, T. Takahama, M. Isomura, M. Nishikuni, K. Yoshida, S. Tsuda, S. Nakano, M. Dhnishi, Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1762 (1989)
- Nakata 1993 M. Nakata, S. Wagner, T.M. Peterson, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 179 (1993)
- Oda 1988 S. Oda, J. Noda, M. Matsumura, *MRS Symp. Proc.*, **118**, 117 (1988)
- Oda 1990 S. Oda, J. Noda, M. Matsumura, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, 1889 (1990)
- Perrin 1982 J. Perrin, J. P. M. Schmitt, *Chem. Phys.*, **67**, 167 (1982)

- Perrin 1983 J. Perrin, J. F. M. Aarts, *Chem. Phys.*, **80**, 351 (1983)
- Prasad 1991 K. Prasad, Thèse de l' Université de Neuchâtel, Institut de Microtechnique (1991)
- Redfield 1991 D. Redfield, R. Bube, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**, 215 (1991)
- Roosmalen 1983 A. J. van Roosmalen, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 416 (1983)
- Schmidt 1993 U. Schmidt, B. Schröder, H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 127 (1993)
- Schneider 1954 F. Schneider, *Z. Angew. Phys.*, **6**, 456 (1954)
- Shanks 1980 H. Shanks, C. F. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, S. Kalbitzer, *phys. stat. sol. (b)*, **100**, 43 (1980)
- Spear 1975 W. E. Spear, P. G. Le Comber, *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975)
- Spear 1981 W. E. Spear, G. Willeke, P. G. Le Comber, A. G. Fitzgerald, *J. de Phys.*, **42**, C4-257 (1981)
- Street 1978 R. A. Street, J. C. Knights, D. K. Biegelsen, *Phys. Rev. B*, **18**, 1880 (1978)
- Stutzmann 1985 M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 21 (1985)
- Stutzmann 1985a M. Stutzmann, W. B. Jackson, C. C. Tsai, *Phys. Rev. B*, **32**, 23 (1985)
- Stutzmann 1989 M. Stutzmann, *Phil. Mag. B*, **60**, 531 (1989)
- Surendra 1991 M. Surendra, D. B. Graves, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2019 (1991)
- Tang 1990 X.-M. Tang, J. Weber, Y. Baer, F. Finger, *Solid State Commun.*, **74**, 171 (1990)
- Tsuda 1987 S. Tsuda, T. Takahama, M. Isomura, H. Tarui, Y. Nakashima, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Matsuoka, N. Nishiwaki, S. Nakano, M. Ohnishi, Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 33 (1987)
- Ulacia 1987 J. I. Ulacia, J. P. McVittie, *MRS Symp. Proc.*, **98**, 203 (1987)
- Vanecek 1991 M. Vanecek, B. P. Nelson, A. H. Mahan, R. S. Crandall, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**, 191 (1991)
- Vanecek 1992 M. Vanecek, A. H. Mahan, B. P. Nelson, R. S. Crandall, *Proc. of the 11th EC PV Solar Energy Conf.*, 96 (1992)
- Wagner 1983 H. Wagner, W. Beyer, *Solid State Commun.*, **48**, 585 (1983)
- Wronski 1993 C. R. Wronski, R. M. Dawson, M. Gunes, Y. M. Li, R. W. Collins, *MRS Symp. Proc.*, **297**, 443 (1993)
- Wyrsh 1991 N. Wyrsh, F. Finger, T. J. McMahon, M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**, 347 (1991)
- Zedlitz 1992 R. Zedlitz, M. Heintze, G. Bauer, *MRS Symp. Proc.*, **258**, 147 (1992)

Herzlich bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Professor A. Shah für die Aufnahme in seiner Forschungsgruppe und für die nicht selbstverständliche Freiheit, das Thema nach meinen Vorstellungen zu bearbeiten. Seine Ratschläge und Kommentare, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, erwiesen sich, obwohl ich es anfangs manchmal bezweifelte, im Nachhinein oft als sehr wertvolle Beiträge. Besonders schätze ich seine Fähigkeit Menschen menschlich zu führen.

Friedhelm Finger, der mich in die Geheimnisse des a-Si:H und in die 'Alchemie' bzw. Deposition einweichte und mich zu kritischem Denken anhielt.

Johannes Meier, der Zusammenhänge, die ich zu verstehen glaubte, immer genau hinterfragte, niemals in seiner Diskussionsbereitschaft nachließ und stets half, wenn Not am Mann war.

Herbert Keppner, der immer einsprang und Lösungsvorschläge parat hatte, wenn mich technologische Schwierigkeiten 'fast um den Verstand brachten', und der bei eiligen Werkstattarbeiten immer sofort aushalf, obwohl das von höherer Stelle nicht gerne gesehen wurde.

Reto Tschärner, der mit seinem mechanischen Sachverstand aushalf und immer zur Stelle war, wenn die Elektrik streikte oder ein 'verschmortes Kabel' zu beklagen war.

Véronique Viret und Sébastien Dubail, die immer für gereinigte Substrate und ein aufgeräumtes Labor sorgten und trotzdem guter Laune waren.

Kshem Prasad und Roger Flückiger für das großartige Arbeitsklima im Büro, die erquickenden Diskussionen und die kollegialen Ratschläge.

Patrice Pipoz und Evelyne Sauvain, an die ich mich hilfeschend und oft ratlos wandte, wenn die Theorie mich wieder einmal überforderte hatte.

den Sekretärinnen Ingrid Mantle und Joëlle Banjac, die so manchen Schreibauftrag übernahmen.

allen weiteren Kolleginnen und Kollegen der Gruppe und des Institutes, die es mir ermöglichten, in einer sehr angenehmen Atmosphäre zu arbeiten.

Jean-Luc Kumin und Monsieur von Allmen, den Mechanikern der Werkstatt, ohne die diese Arbeit niemals möglich gewesen wäre, da sie mit großem Interesse und persönlichem Engagement viele Teile für den Reaktor fertigten.

allen Mitarbeitern des LPICM's ('Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces') der 'Ecole Polytechnique' (Palaiseau/Frankreich); im besonderen Jérôme Perrin und Pere Roca i Cabarrocas, die mich für 6 Wochen sehr herzlich in ihrer Gruppe aufnahmen und ganz speziell bei Nacer Layadi, der darüber hinaus noch die ellipsometrischen Messungen für uns durchführte.

Alan Howling, Jean-Luc Dorier und Christoph Hollenstein vom CRPP ('Centre de Recherche en Physique de Plasma') (Lausanne/Schweiz) mit denen ich eine sehr angenehme und enge Zusammenarbeit hatte, und die wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Professor Don Williamson, Scott Jones und Yan Chen von der 'Colorado School of Mines' (Golden/USA) die die SAXS-Messungen durchgeführt haben.

Professor Fuhs, Professor Süß-Fink, Dr. Nowak und Dr. Ufert, die sich sofort bereit erklärten als Gutachter zu fungieren und sich die Zeit nahmen, diese Dissertation zu lesen.

Und ganz zum Schluß geht ein besonders großes Dankeschön an Dich, Birgit, für das unermüdlige Aufspüren von Fehlern, die Hilfe beim Ausformulieren der Arbeit, die enorme moralische Unterstützung und vieles mehr.