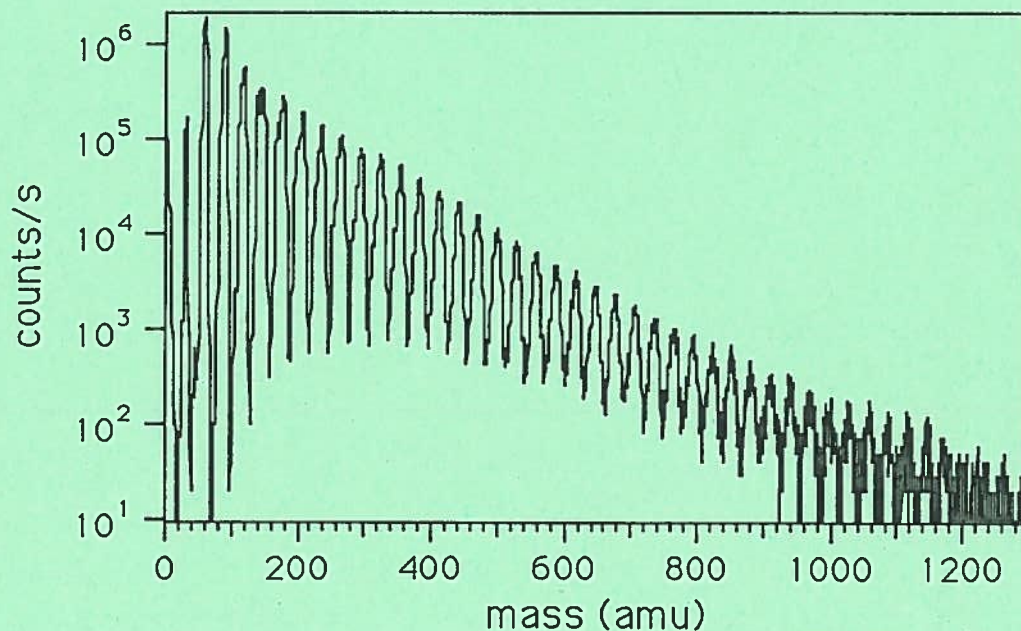


Projektbericht CRPP, Zweite Etappe 1991-1993

Einfluss von plasma-physikalischen und plasma- chemischen Eigenschaften von VHF Silan Plasmen auf die Abscheidung von amorphem und mikrokristallinem Silizium



Ch. Hollenstein, C. Courteille, J.-L. Drier, J. Dutta,
A.A. Howling, L. Sansonnens

Projektbericht CRPP
Zweite Etappe
1991-1993

**Einfluss von plasma-physikalischen und plasma-
chemischen Eigenschaften von VHF Silan Plasmen auf die
Abscheidung von amorphem und mikrokristallinem Silizium**

finanziert durch das Bundesamt für Energiewirtschaft

EF-REN (91)031

Lausanne, Januar 1994

	page
<u>A) Einleitung</u>	3
<u>B) Beschreibung des Experimentes PADEX am CRPP</u>	4
1) Der Plasmareaktor	4
2) Diagnostik-Methoden	5
<u>B) Puderbildung in Silan Plasmen</u>	10
1) Diagnostik der Puderbildung	10
2) Negative Ionen und die Puderbildung	12
3) Leistungsmodulation	13
4) Leistungsmodulation und Matererialeigenschaften	16
<u>C) Edelgas verdünnte VHF Silan Plasmen</u>	19
1) Plasmazusammensetzung	19
2) Rolle der metastabilen Zustände in verdünnten Silan Plasmen	21
3) Weitere Eigenschaften der VHF Entladung	22
<u>D) Grossflächige Abscheidung von amorphem Silizium</u>	24
1) Plasma Reaktor	24
2) Modellisierung der VHF Entladung	24
<u>E) Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes</u>	25
<u>F) Ausblick</u>	26
<u>G) Veröffentlichungen (1991-1993)</u>	28
<u>H) Liste der Mitarbeiter am CRPP</u>	32

A) Einleitung

Dieser Projektbericht umfasst die am CRPP im Rahmen des BEW Projektes EF-REN(91)031 geleisteten Arbeiten auf dem Gebiet der Abscheidung von amorphem Silizium mit Hilfe von RF Plasmen.

Plasmaprozesse spielen nach wie vor eine Schlüsselrolle in der Herstellung von amorphem Silizium für Anwendungen in der Energietechnik wie für Solarzellen. Die vorhergehende Projektphase hatte gezeigt, dass gezielte Plasmauntersuchungen verbunden mit einer interdisziplinären Zusammenarbeit neue, vielversprechende Resultate in Hinblick auf die Herstellung von amorphen Solarzellen liefern können.

Das Projekt, dessen Schlussbericht hiermit vorliegt, hatte zur Aufgabe in enger Zusammenarbeit mit dem IMT die Hauptprobleme, die im Einsatz des amorphen Siliziums in der Solartechnik auftreten zu bearbeiten. Es sollte untersucht werden wie und inwieweit die Langzeit-Stabilität der Schichten sowie die Abscheiderate mit dem Plasma und insbesondere mit dem VHF Plasma beeinflusst werden können. Diese beiden Probleme stellen ohne Zweifel die gegenwärtigen Hauptaufgaben dar, die für eine weitere zukünftige Anwendung des amorphen Siliziums in der Solarzellentechnologie gelöst werden müssen.

Zu diesem Zwecke sollten am CRPP die plasma-physikalischen und plasma-chemischen Aspekte untersucht werden, während Filmcharakterisierungen, wie schon im vorhergegangenen Projekt, am IMT in Neuchâtel durchgeführt werden sollten.

Um vorallem die plasma-chemischen Probleme der Silan-Entladung besser untersuchen zu können, wurde ein Plasma Monitor mit den Mitteln des Projektes gekauft und während den letzten rund zwei Jahren in praktisch allen Untersuchungen eingesetzt. Der Kauf hat sich, wie unsere vorliegenden Resultate, vorallem in Bezug auf die Pulverbildung in diesen Plasmen zeigen, sich als sehr wertvoll erwiesen.

Die Frage der Beeinflussung der Langzeitstabilität der Schichten sollte, ausgehend von existierenden Arbeiten in der Literatur mit Hilfe von Edelgas verdünnten VHF Silan Plasmen untersucht werden. Dabei hat es sich gezeigt, dass in diesen VHF Plasmen eine leichte Verbesserungen in Bezug auf die Degradation erreicht werden kann. Die Rolle des Edelgases in diesen Plasmen, so zeigten unsere Untersuchungen zum ersten Mal deutlich, spielen nicht nur die Rolle eines neutralen Buffergases sondern beeinflussen über deren metastabile Zustände wesentlich das Plasma, seine Zusammensetzung und damit auch die Materialeigenschaften.

Die Pulverbildung in reaktiven Plasmen und im speziellen in Silan Plasmen wurde längere Zeit vernachlässigt, obwohl diese in Bezug auf eine Erhöhung der Depositionrate, sowie in Bezug auf die

hohen Ausschussraten in der industriellen Produktion eine entscheidende Rolle spielt. Mit Hilfe des Plasma Monitor gelang es uns zum ersten Mal negative Ionen, selbst mit sehr hohen Molekülmassen in Silan Plasma eindeutig nachzuweisen. Im weiteren konnten wir ebenfalls zum ersten Mal zeigen, dass diese negativen Ionen mitverantwortlich sind für die Pulverbildung. Diese Resultate haben, die bis jetzt allgemein angenommenen Kenntnisse der Silan Plasmen von Grund auf geändert. Diese Erkenntnisse könnten in der Zukunft zu neuen Entwicklungen in der Plasmatechnologie für die Abscheidung von Dünnschichten, wie auch zum Beispiel des amorphen Siliziums führen.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass während des gesamten Projektes, die enge, konstruktive Zusammenarbeit mit dem IMT überaus bereichernd für unsere Forschungsanstrengungen war und sicherlich zum guten Gelingen dieser Projektperiode beigetragen hat.

In der Folge sollen nun die wichtigsten Resultate des Projektes dargestellt und diskutiert werden. Es versteht sich, dass dieser Rapport nur eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse ist und unzählige erarbeitete Details hier nicht aufgeführt werden können. Wissenschaftliche, weiter ins Detail gehende Informationen können jedoch auch zusätzlich aus unseren zahlreichen Veröffentlichungen entnommen werden.

B) Beschreibung des Experimentes PADEX am CRPP

1) Der Plasmareaktor

Alle Experimente dieses Projektes wurden in der im Verlaufe der ersten Projektphase aufgebauten und wie im Schlussrapport von Juni 1991 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Der Reaktor wurde im wesentlichen auf die gleiche Art und Weise und bei ähnlichen Plasmaparametern betrieben wie in der vorhergehenden Phase.

Die vorgängig beschriebenen Schwierigkeiten mit dem Pumpsystem wurden behoben. Die Pulverproduktion im Reaktor und dessen Belastung für die Vakuumpumpen führte hingegen zu einigen Unterbrechungen des Versuchsbetriebes. Weit grössere Probleme bereitete in dieser Phase jedoch der, am Pumpenausgang sich befindende Zersetzer des ungenutzten Silans. Der Zersetzer arbeitet bei einer Temperatur von 800°C und zersetzt thermisch das anfallende Silan. Die Heizung dieses Zersetzers wurde in den letzten Jahren mehrere Male defekt und führte auch zu einigen Unterbrechungen im Versuchsbetrieb.

Der gegenwärtige Plasmareaktor und seine Infrastruktur liefen jedoch während der ganzen Projektphase ohne wesentliche grössere Probleme und zu unserer Befriedigung.

2) Diagnostik-Methoden

Die am CRPP vorhandenen Plasma-Diagnostiken wurden im Verlauf der Projektperiode um eine wichtige neue Diagnostik, den Plasma Monitor ergänzt. Nach eingehender Evaluation, der zu diesem Zeitpunkt sich auf dem Markt befindlichen Instrumente, wurde der Plasma Monitor Ende 1991 bei der englischen Firma Hiden bestellt und Anfangs des Jahres 1992 am CRPP in Betrieb gesetzt. Obwohl der Plasma Monitor heute durchaus eine kommerzielle Diagnostik darstellt, verlangt seine Komplexität eine richtige Handhabung, genaue Kenntnisse des Instrumentes und entsprechende Erfahrungen in der Anwendung. Zu diesem Zwecke wurde zu Beginn des Jahres 1992 eine intensive Experimentierphase eingeschoben, um das Instrument für seine zukünftige Anwendungen in Silan Plasmen genau zu verstehen. Während dieser Phase wurden zugunsten der Einfachheit, verschiedenste Edelgasplasmen und Gemische von Edelgasen untersucht. Neben der Angewöhnung an das Instrument wurden so auch viele Erfahrungen gesammelt, die sich später bei den Untersuchungen der Edelgas verdünnten Silan Plasmen ausbezahlen.

Der Plasma Monitor wurde in einer ersten Phase seitlich zu den RF Elektroden eingebaut und erst später in die geerdete, heizbare Elektrode (220 °C) eingebaut. Der Monitor erlaubt die Messung der neutralen Plasmakomponenten sowie der positiven und negativen Ionen aus dem Plasma.

Das Gerät ist aufgebaut aus einer Extraktionsoptik um positive sowie negative Ionen aus dem Plasma abzusaugen. Mit Hilfe mehrerer elektrostatischer Linsensysteme wird der resultierende Ionenstrahl in einen elektrostatischen Plattenanalysator geleitet. Dieser erlaubt die Messung der Energieverteilung der einfallenden Ionen. Anschliessend werden die Ionen in einem Quadrupol-Analysator gemäss ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt und detektiert. Das angekaufte Gerät erlaubt die Bestimmung von Massen bis 512 amu.

Um zeitliche aufgelöste Spektren der Neutralen und Ionen für die Untersuchungen der Leistungsmodulation zu erhalten wurde der Plasma Monitor leicht umgeändert. Eine zeitliche Auflösung von 3 μ s konnte mit diesen Modifikationen erreicht werden.

Die fundamentalen Einsatzarten des Instrumentes wurden in Edelgasplasmen und Edelgas-Gemischplasmen durchgeführt. Im speziellen wurden dabei Argon Plasmen und Plasmen in einer Mischungen von Krypton und Neon angewandt.

Abb. 1 zeigt die Energie der Argon- und Argonhydrid-Ionen in einem VHF Argon Plasma. Diese Messungen erlauben die Energie der, den aufwachsenden Film bombardierenden Ionen zu bestimmen. Die Art der Ionen, deren Energieverteilung und der Fluss der

aufprallenden Ionen ist wesentlich mit der Qualität des heranwachsenden Film verknüpft, wie aus der vielfältigen Literatur bekannt ist. Aus der Form der Energieverteilung der Ionen können aber auch Aufschlüsse auf im Plasma stattfindende Reaktion erhalten werden.

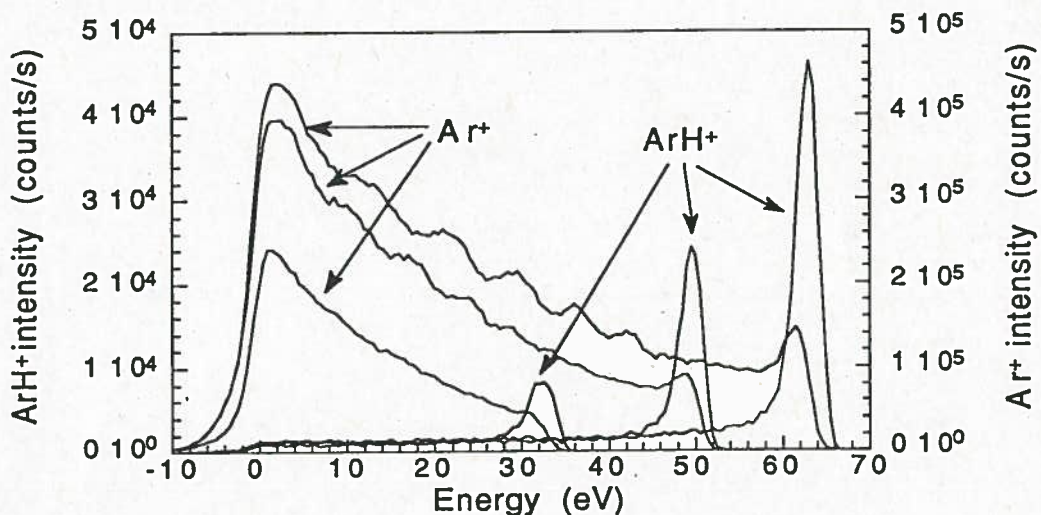


Abb. 1 Energiespektren von positiven Argon und Argonhydrid Ionen in einem 42 MHz Argon Plasma für drei verschiedene Plasmaleistungen (3W, 9W und 16W)

Als Beispiel sei hier der Unterschied der Energieverteilungen in Abb. 1 erklärt. Die Argon-Ionen erleiden auf ihrem Weg zur Elektrode verschiedenste Umladungsreaktionen, was zu einer breiten Energieverteilung führt. Die Argonhydrid-Ionen, die unter bestimmten Umständen sogar einen Grossteil der argonhaltigen Ionen ausmachen können, erleiden aber keine Umladungsreaktionen und die auffallende Ionenenergie-Verteilung ist identisch mit der maximalen Energie, auf die ein Ion beschleunigt wird, bei der Durchquerung der Plasmarandschicht. Ähnliche, aber komplexere Energieverteilungen wurden in der Folge auch in Silan Plasmas erhalten.

Die Abb. 2 zeigt das Massenspektrum der negativen und der positiven Ionen sowie der neutralen Komponenten in einem reinen Silan Plasma. Es sei hier zu erwähnen, dass es uns am CRPP überhaupt zum ersten Mal gelungen ist, negative Ionen in einer RF Silan-Entladung direkt nachzuweisen.

Dieses vielbeachtete Resultate erlaubte uns auch in der Folge erstmals eine Verknüpfung der negativen Ionen mit der Pulverbildung in diesen Entladungen aufzuzeigen.

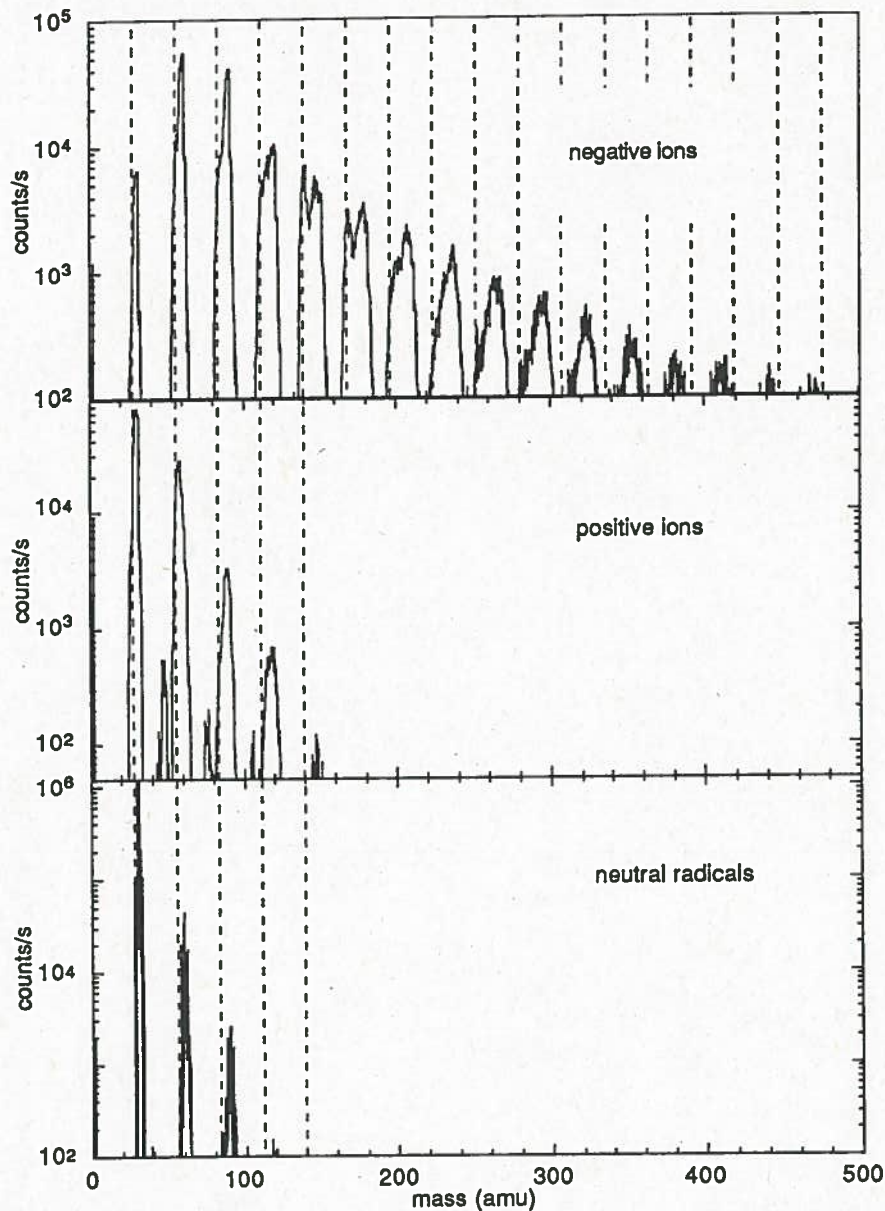


Abb. 2 Massenspektren von negativen und positiven Ionen und der neutralen Radikale in einem reinen 30 MHz Silan Plasma.

Dank der Hilfe der Balzers AG, die einen ihrer neuen Plasma Monitoren zur Verfügung stellte, konnten nachträglich noch negative Ionen bis zu einer Masse von rund 1300 amu nachgewiesen werden (Abb. 3).

Die, bereits am CRPP vorhandenen Diagnostikmethoden wurden in der Folge weiter verfeinert und den Gegebenheiten der VHF Silan Plasmen weiter angepasst. Unter anderem sei hier auch erwähnt, dass der Plasma Monitor durch einen Multichannel Scaler (MCS) ergänzt wurde, der eine raschere und genauere Durchführung von zeitaufgelösten Messungen erlaubt.

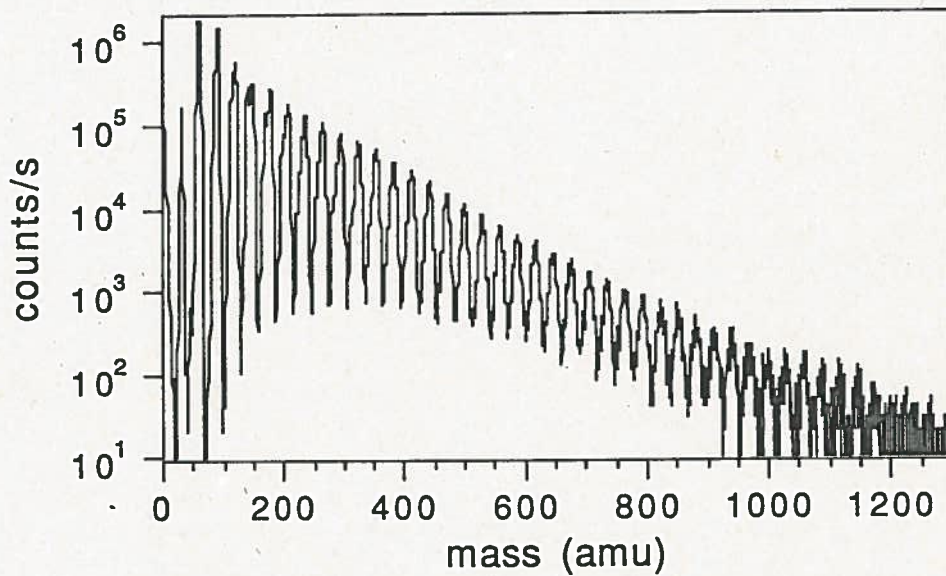


Abb. 3 Massenspektrum von negativen Ionen in einem 30 MHz Silan Plasma bei einer Leistungsmodulationsfrequenz von 1 kHz und einer Plasmapulslänge von 20%.

Die gegenwärtig am CRPP einsatzbereiten Diagnostiken und deren Hauptanwendungen können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

<u>Diagnostik</u>	<u>Hauptanwendung</u>
<u>Elektrische Reaktor Diagnostik</u> Spannungssonde Stromsonde	Elektrodenspannung Plasmaleistung Elektrische Charakterisierung
<u>Elektrische Sonden</u> Langmuir Sonden Elektrostatischer Energieanalyser	Elektronendichte Elektronentemperatur Elektronenenergie-Verteilung Ionenenergie-Verteilung
<u>Massenspektrometrie</u> Plasma Monitor (mit zeitlicher Auflösung) Massenspektrometer	Vakuumbiagnostik Plasmazusammensetzung Neutrale / Radikale Positive Ionen Negative Ionen Energieverteilung der Ionen
<u>Optische Diagnostik</u> Emissions-Spektroskopie (räumlich und zeitlich aufgelöst) Absorption-Spektroskopie	Plasmazusammensetzung Elektronenenergie-Verteilung Metastabile Zustände
<u>Mikrowellen-Interferometer</u> Lecherwire Interferometer	 Elektronendichte
<u>Laser induzierte Fluoreszenz</u> Dye und Excimer Laser	 Besetzungsdichten Energieverteilung von Neutralen
<u>Rayleigh/ Mie Streuung</u>	Pulverdynamik Pulvergrösse Pulverdichte Pulvereigenschaften (Brechungsindex, Photolumineszenz...)
<u>Quarz Monitor</u>	In-situ Filmdicke

Tabelle 1 Die am CRPP vorhandenen Plasmadiagnostiken von Plasmen, die zur Herstellung von amorphen Silizium dienen.

B) Puderbildung in Silan Plasmen

Die Verhinderung oder zumindest die Reduzierung der Pulverbildung in Silan-Plasma ist ein überaus wichtiger Punkt für die künftige industrielle Herstellung von Solarzellen. Obwohl dieses Problem schon sehr früh in der Entwicklung in nahezu allen heutzutage wichtigen Plasmaprozessen auftrat, wurde ihm aber lange Zeit nicht die notwendige Aufmerksamkeit gewidmet. Die Pulverbildung ist in Bezug auf das amorphe Silizium heute sicher das Problem, das eine weitere dringend notwendige Erhöhung der Abscheiderate verhindert. Die zum Teil sehr hohen Ausschussraten in der industriellen Fertigung müssen zudem dieser Pulverbildung angelastet werden.

Zu Projektbeginn waren die im Plasma ablaufenden Mechanismen der Pulverbildung noch nahezu unbekannt. Am CRPP wurden im vergangenen Jahr, in Verbindung mit dem parallel laufenden europäischen Brite-Euram Projekt wesentliche Beiträge zum Verständnis der Pulverbildung geleistet, die hier zusammenfassend diskutiert werden sollen.

1) Diagnostik der Puderbildung

Gegenwärtig ist nur eine sehr begrenzte Anzahl von Methoden zur Diagnostik der Pulver und zur Untersuchung der Pulverbildung in reaktiven Plasmen bekannt. Diese umfassen neben dem schon erwähnten Plasma Monitor die Licht- oder Rayleigh / Mie Streuung. Jede dieser Methode erlaubt jedoch nur die Diagnostik in einem sehr eng begrenzten Bereich.

Der Plasma Monitor, wie er am CRPP eingesetzt wird, erlaubt im wesentlichen die Bestimmung der Pulvervorläufer, die in der Form von sehr schweren Silananhydriden im Plasma vorliegen. Silanhydrid-Moleküle bis zur Massenlimite unseres Massenspektrometers von 512 amu konnten detektiert werden. Moleküle mit Massen bis etwa 1300 amu konnten später mit einem von der Balzers AG freundlicherweise zur Verfügung gestellten, in der Zwischenzeit neuentwickelten Plasma Monitor nachgewiesen werden. (Abb. 3)

Rayleigh respektive Mie Streuung erlaubt auf der anderen Seite die Messung, der sich im Plasma befindlichen nanometergrossen Pulverkörner. Die untere Grenze der zu messenden Teilchengrösse ist durch die verwendete Wellenlänge bestimmt und liegt in der Größenordnung von 20 bis 40 nm. Pulverpartikel mit Grössen bis zu ungefähr einem Mikrometer sind auf der anderen Seite jedoch durchaus messbar.

Das am CRPP parallel laufende Brite Euram Projekt erlaubte die Entwicklung der Lichtstreuung-Diagnostik an diesen Nanostrukturen. Der experimentelle Aufbau dieser Diagnostikmethode ist in der Abb. 4 schematisch dargestellt.

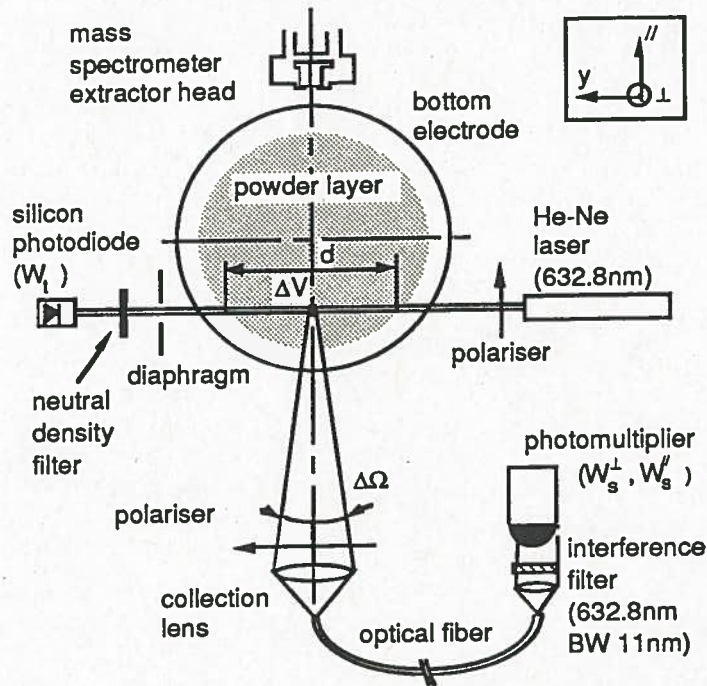


Abb. 4 Schematischer Aufbau der Lichtstreuexperimente an den Pulverpartikeln in Silan Plasmen.

Aus der Messung der Intensitäten der verschiedenen Polarisierungen respektive des Grades der Polarization des gestreuten Lichtes und der Strahlabschwächung kann die Teilchengröße, Teilchendichte aber auch deren Brechungsindex bestimmt werden. (Abb. 5)

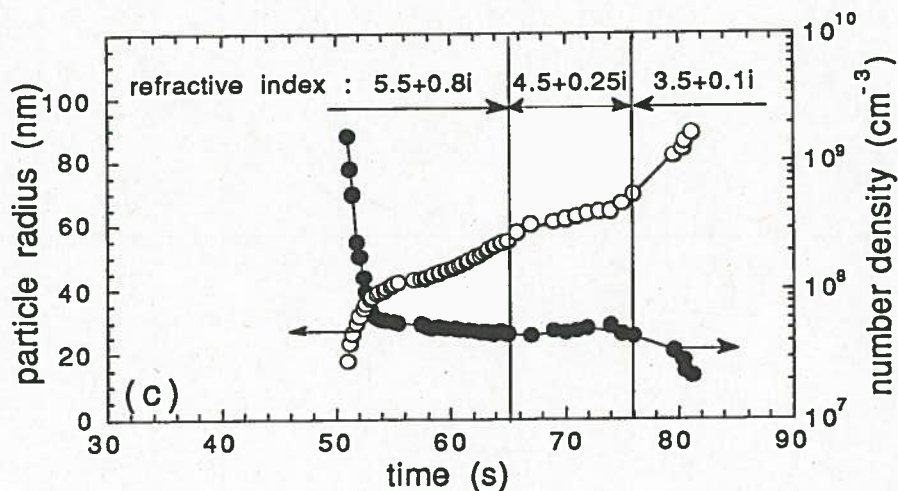


Abb. 5 Zeitlich Entwicklung der Teilchengröße, Teilchendichte und des Brechungsindexes in einem 30 MHz Silan Plasma.

Diese Diagnostikmethoden bilden die Grundlage für die, diesem Projekt folgende Phase in der grossflächige Abscheidungen untersucht werden sollen. In industriellen Reaktoren, in denen eine möglichst hohe Depositionrate angestrebt wird, spielen vor allem die Pulver und deren Bildung eine entscheidende Rolle.

An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass gegenwärtig keine Diagnostikmethode bekannt ist, die den Bereich zwischen den mit dem Plasma Monitor gemessenen Molekülen und den Nanostrukturen mit einer Grösse von etwa 10-20 nm abdeckt. Die Entwicklung von Diagnostikmethoden für diesen Bereich wäre für die wissenschaftliche Seite der Pulverbildung und wahrscheinlich, in einer folgenden Phase, auch für deren Anwendungen in Prozesstechnik von grösstem Nutzen.

2) Negative Ionen und die Puderbildung

Mit Hilfe des Plasma Monitors wurde die Plasma-zusammensetzung in VHF Silan Plasmen untersucht. Dabei wurden sowohl die Neutralkomponenten des Plasmas, als auch die positive und negative Ionenzusammensetzung gemessen. Die Massenspektren zeigten, dass nur gerade die negativen Ionen Clusterbildung aufweisen. Wie Abb. 2 zeigt, wurden negative Siliziumhydrid-Cluster bis zur oberen Grenze unseres Plasma Monitors nachgewiesen. Positive Ionen und Neutrale konnten dagegen nur bis ungefähr zur Masse 150, was Silizium-Hydriden mit maximal sechs Silizium Atomen entspricht, nachgewiesen werden. Auf der anderen Seite konnten dagegen mit unserem Monitor noch negative Ionen mit bis zu 16 Siliziumatomen gemessen werden. Dieser Bereich wurde Ende 1993 mit der Beobachtung von Clustern mit bis über 40 Siliziumatomen erweitert. (Abb. 3) Die Dichte der negativen Ionen in diesen Plasmen ist nahezu vergleichbar zu derjenigen der positiven Ionen und zeigt die wichtige Rolle, die diese lange Zeit vernachlässigte Plasmakomponente in der Plasmaphysik und Plasmachemie der Silan Plasma spielt.

Von allen möglichen Plasmakomponenten können deshalb nur die negativen Ionen sich zu Clustern weiterentwickeln. Negative Ionen bleiben dank ihrer negativen Ladung im Plasma eingeschlossen, da diese die Plasmarandschicht nicht überwinden können und verweilen deshalb viel länger im Plasma als die Neutrals und die positiven Ionen. Diese Eigenschaft führt nun dazu, dass Polymerisationsreaktionen zu immer grösseren Clustern führen können, die in der Folge agglomerieren und sich so zu Partikeln im Nanometerbereich entwickeln, dem Puder. Diese Resultate des Plasma Monitors stellen zum ersten Mal die Wichtigkeit der negativen Ionen in Silan-Plasmen deutlich dar und wurden deshalb auch in der Fachwelt entsprechende gewürdigt.

Um die negativen Ionen nachzuweisen, die im Plasma eingeschlossen sind, wurde die Hochfrequenz-Leistung moduliert. Ausserdem war aus vorhergehenden Experimenten bekannt, dass die

Modulationsfrequenz der Hochfrequenz-Leistung einen Einfluss auf die Pulverbildung hat.

Auf diese Art und Weise konnte die wichtige Korrelation zwischen dem Auftreten der negativen Ionen und des Pulvers demonstriert werden. Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der negativen Ionenintensitäten und des Streulichtes (Pudermonitor) in Funktion der Modulationsfrequenz, sowie die globale SiH* Emission und die positiven Ionenintensität. Diese, unter für Abscheidungen relevanten Bedingungen durchgeführten Experimente zeigten deutlich, dass die negativen Ionen die notwendigen Vorläufer sind, die sich über Agglomeration und weitere in-situ Beschichtung zu Nano- respektive submikrongrossen Teilchen, dem Pulver weiterentwickeln.

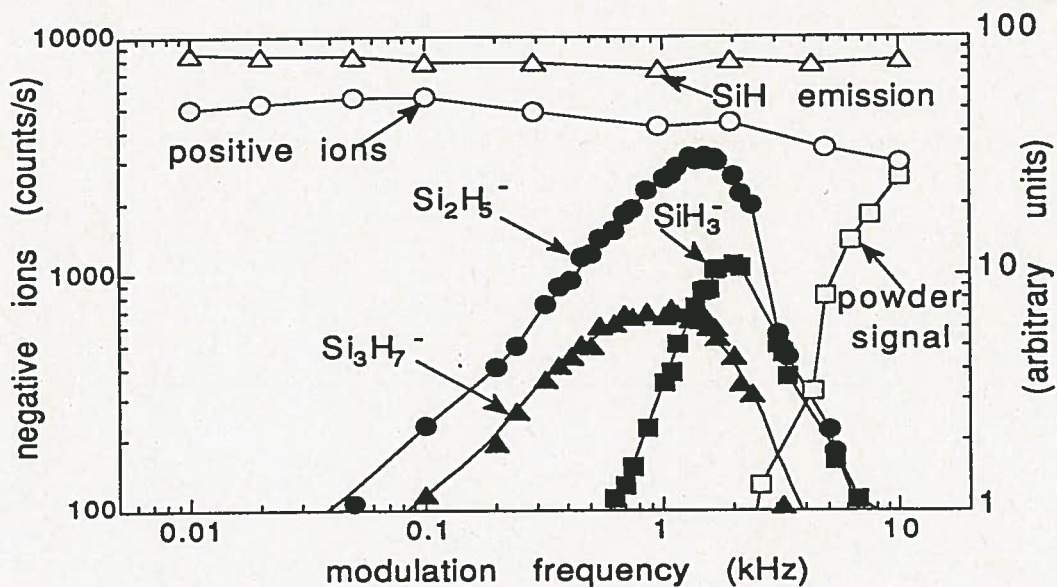


Abb. 6 SiH* Plasmaemission, positive Ionen, Streusignal von den Pulverpartikeln und Intensitäten verschiedener negativer Ionen in Funktion der Modulationsfrequenz

3) Leistungsmodulation

Im Rahmen einer Diplomarbeit (Oktober 92-Februar 93) wurden leistungsmodulierte VHF Plasmen im Detail untersucht. Die Motivation für diese Arbeit lag in der Tatsache, dass modulierte Prozessplasmen verschiedenste Vorteile aufweisen können. Als der wichtigste ist in diesem Zusammenhang sicherlich die Reduktion der Pulverbildung in diesen Plasmen zu nennen. Der Einfluss der Modulationsfrequenz und der Modulationsform auf die VHF Entladung und auf die abgeschiedenen Schichten war aber nicht bekannt. Mit der Diagnostik der modulierten VHF Plasmen sollten ausserdem Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und die Plasmaparameter der VHF Entladung selbst gezogen werden.

Die Elektronik des Plasma Monitors wurde soweit ergänzt, als dass auch zeitaufgelöste Messungen der negativen Ionenintensität

durchgeführt werden konnten. Damit war es uns erstmalig möglich in einem leistungsmodulierten Plasma die Dynamik der positiven und negativen Ionen zeitaufgelöst zu messen. Die Abb.7 zeigt die zeitaufgelösten Intensitäten von positiven und negativen Disilanhydrid-Ionen in einem mit 2 kHz modulierten Silan-Plasma.

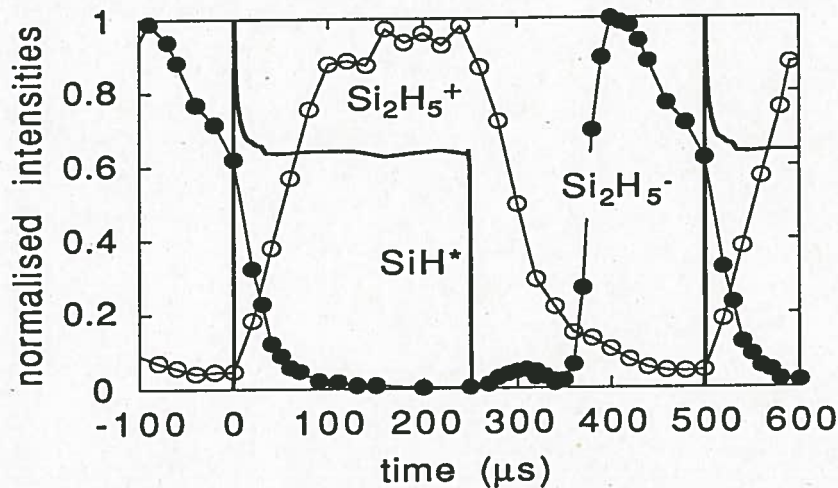


Abb. 7 Zeitlicher Verlauf der SiH* Emission und von positiven und negativen Monosilan-Ionen in einem leistungsmodulierten Plasma.

Die SiH* Emissionsintensität, ebenfalls eingezeichnet in dieser Abbildung, folgt, bis auf die Einschaltspitze der Hochfrequenzleistung. Der Verlauf der positiven Si₂H₅ Ionen zeigt einen langsamen Aufbau dieser Plasmakomponente während der Plasmaperiode und fällt anschliessend in der sogenannten Afterglowphase rasch ab. Einen ganz anderen Verlauf der Intensitäten wurde für das negative Si₂H₅ Ion gemessen. Während der Plasmaperiode werden keine negativen Ionen gemessen, da die negativen Ionen in der Entladung gefangen sind. Auch nachdem Ausschalten des Plasmas werden die negativen Ionen erst mit einer Verzögerung detektiert. Diese Verzögerung entspricht der Zeit bis die elektrostatische Plasmarandschicht zusammengebrochen ist. Erst nach dem Zusammenbruch dieser Plasmarandschicht werden die negativen Ionen freigesetzt. Der sofort nach ausschalten des Plasmas gemessene kleine Anteil von negativen Ion führt von Elektronenattachement-Reaktionen mit den freien Plasmaelektronen her.

Zeitaufgelöste Ionenintensitäten in Funktion der Modulationsfrequenz zeigten (Abb.8), dass, wenn bei tiefen Modulationsfrequenzen die plasmafreie Phase genügend lange andauert, alle negativen Ionen und im Extremfall sogar Partikel den Entladungsraum verlassen. Mit zunehmender Modulationsfrequenz

können zuerst schwere Siliziumhydride den Entladungsraum nicht mehr verlassen. Bei Modulationsfrequenzen in der Größenordnung von 10 kHz ist die plasmafreie Periode zu kurz um überhaupt negative Ionen freizusetzen. In diesem Fall kommt es zu einer Akkumulation der negativen Ionen, wie im unmodulierten Plasma, die nun in der Folge zur Pulverbildung führt. Die in Abb. 8 gezeigten positiven Ionen weisen dagegen keine Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz auf.

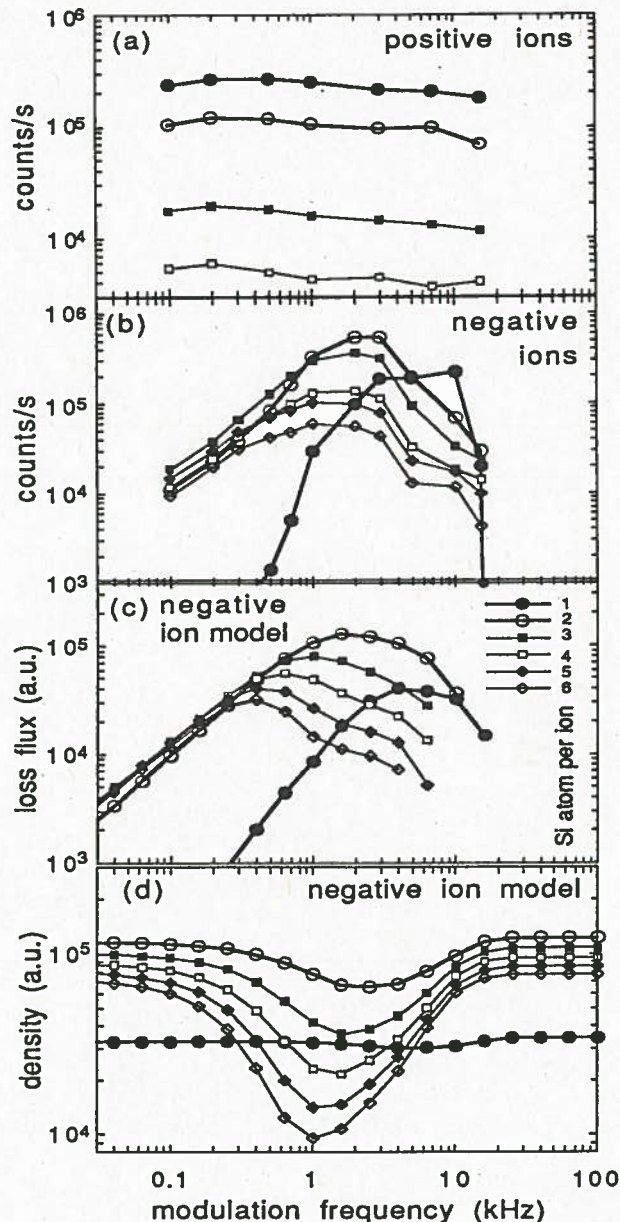


Abb. 8 Abhängigkeit der positiven und negativen Ionen von der Modulationsfrequenz sowie die berechnete Frequenzabhängigkeit für den Anionen-Verlustfluss und die geschätzte Anionendichte in einem reinen Silan Plasma.

Ionen-Moleküle Reaktionen wurden als möglicher Polymerisationsweg vorgeschlagen, um die Bildung schwerer Siliziumhydrid-Cluster in diesen Plasmen zu erklären. Ausgehend von diesem Reaktionsschema wurde ein Model entwickelt, um die Resultate der negativen Ionen im RF Silan Plasma zu beschreiben. Abb. 8 zeigt, dass mit diesem einfachen Model die Messungen sehr gut reproduziert werden konnten. Mit Hilfe dieses Models konnte auch die relative negative Ionendichte im Plasma berechnet werden. Diese zeigt (Abb. 8), dass die geschätzte Anionendichte im Plasma ein ausgesprochenes Minimum im kHz Bereich besitzt. Diese Tatsache ist auch in Uebereinkunft mit unseren Erfahrungen, dass in diesem Bereich ein Minimum an Pulver gebildet wird. Lichtstreuexperimente (Rayleigh und Mie Streuung) bestätigten zudem auf klare Art und Weise die Korrelation zwischen der Bildung von Pudern und der negativen Ionendichte im Silan Plasma.

Alle diese Resultate und Modelberechnungen erklären vollumfänglich die Pulverbildung in diesen Plasmen. Es kann deshalb angenommen werden, dass die negativen Ionen in den RF Silan Plasmen die Ursache für die Pulverbildung sind. Die negativen Ionen beeinflussen daher die Abscheideplasmen in einem viel grösseren Masse als allgemein angenommen. Die Leistungsmodulation wirkt direkt auf die Population der negative Ionen im Plasmas und beeinflusst deshalb wesentlich die Pulverbildung. Mit Hilfe dieser direkt auf die Ursache der Pulverbildung wirkenden Methode kann deshalb der Puder in der Entladung eliminiert oder zumindest stark reduziert werden.

4) Leistungsmodulation und Matererialeigenschaften

Leistungsmodulation der Silan Plasmen ist, wie wir im vorhergehenden Kapitel besprochen haben, eine vielversprechende Technik um die Pulverbildung zu kontrollieren, es liegt deshalb nahe diese Technik auszunützen, um zu höheren Abscheiderate zu gelangen. Es ist deshalb notwendig, auch die unter solchen Bedingungen gewachsenen Filme auf ihre Eignung für die Solarzellenherstellung zu untersuchen. Verschiedenste frühere Publikationen verwiesen in diesem Zusammenhang auf die wichtige Rolle, die negative Ionen auf die Filmqualität ausüben könnten, ohne jedoch direkte Messungen dieser vorzuweisen. Die genauen Depositionsmechanismen des amorphem Siliziums sind bis jetzt noch weithin unbekannt und solche Untersuchungen könnten deshalb auch dazu beitragen diese Mechanismen besser zu verstehen.

Es wurden deshalb im vergangenen Projektjahr am CRPP systematisch Filme mit Hilfe von leistungsmodulierten Silan-Plasmen hergestellt und anschliessend am IMT in Neuchâtel untersucht. Aus den obigen Gründen wurden die Filme gewollt nicht bei optimalen Bedingungen hergestellt um den Einfluss der negativen Ionen besser von anderen, gleichzeitig ablaufenden Depositionsmechanismen unterscheiden zu können.

Neben der erhaltenen Depositionsrates wurden die Schichten auf ihren Wasserstoffgehalt, ihre internen Spannungen, die Urbachenergie und die Defektdichte hin, untersucht. Da der positive Ionenfluss in Funktion der Modulationsfrequenz konstant bleibt, können wir davon ausgehen, dass Änderungen in den Materialeigenschaften im wesentlichen Veränderungen im Anionenfluss zu zuschreiben sind.

Diese Hypothese wird noch unterstützt durch die Tatsache, dass die Depositionsrates unverändert bleibt bis zu einer Modulationsfrequenz von etwa 1 kHz und nachher steil ansteigt. Dieser Anstieg der Abscheiderates, so zeigen Messungen der Elektrodenspannung deutlich, ist ~~eine nur eine~~ Folge der geänderten Plasmaimpedanz infolge der beginnenden Pulverbildung bei dieser Modulationsfrequenz. Der Wasserstoffgehalt der Schicht (Abb 9) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Depositionsrates.

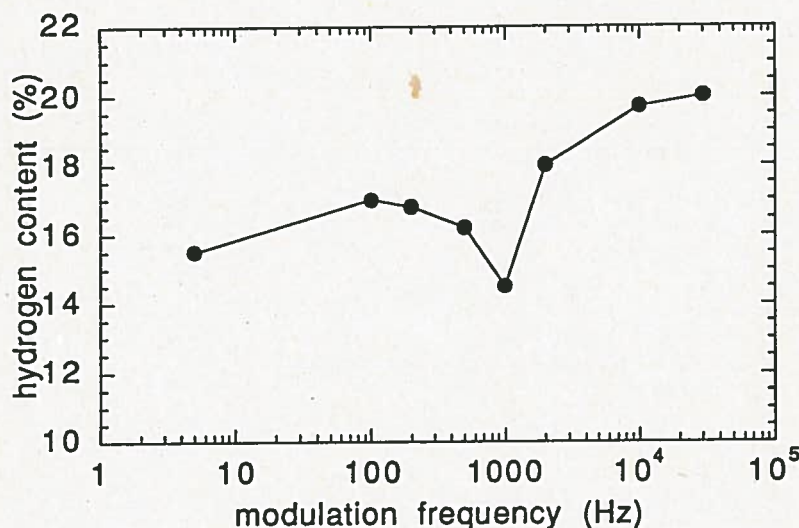


Abb.9 Wasserstoffgehalt der amorphen Siliziumschicht in Funktion der Modulationsfrequenz.

Der tiefere Wasserstoffgehalt der Schicht kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass bei tiefen Frequenzen schwere negative Ionen den Hauptanteil des Anionenflusses ausmachen. Diese schweren Anionen, so zeigen die Massenspektren besitzen weniger Wasserstoffatom pro Ion als die leichten Anionen, was zu einer wasserstoffärmeren Schicht beitragen kann. Für höhere Frequenzen überwiegen zuerst leichte Siliziumhydrid-Ionen und später nur noch neutrale Radikale, beide mit höherem Wasserstoffanteil, was in einem höherem Wasserstoffgehalt der Schicht resultieren sollte.

Die Defektdichte sowie die Urbachenergie (Abb. 10) haben ein ausgesprochenes Maximum im Bereich zwischen 500 Hz und einigen

Kilohertz, schlechtere Materialeigenschaften andeutend. Auch in diesem Fall, so scheint es gegenwärtig, ist die Verteilung zwischen schweren und leichten negativen Ionen des Anionenflusses wesentlich beteiligt.

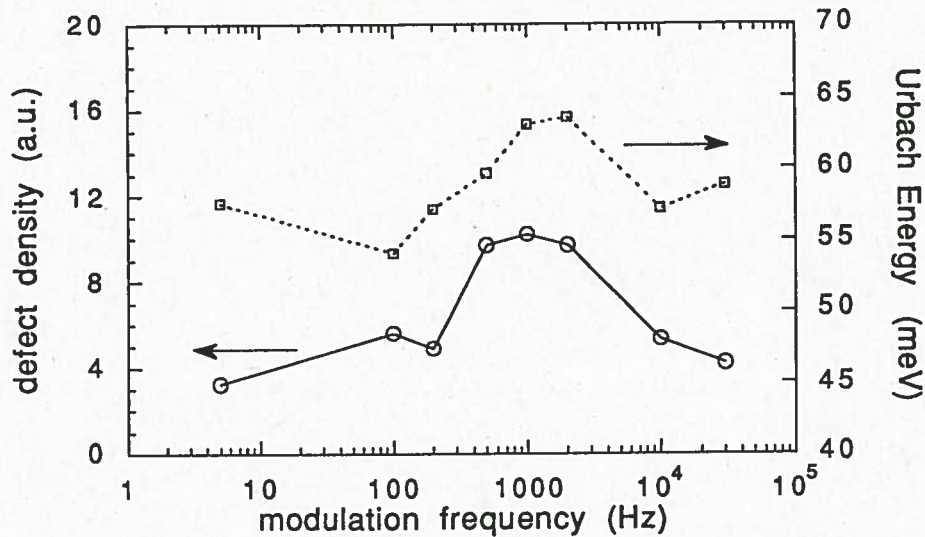


Abb. 10 Defektdichte und Urbachenergie in Funktion der Modulationsfrequenz

Diese Anzeichen deuten darauf hin, dass Filme hergestellt in pulverfreien Plasmen schlechtere Materialeigenschaften zu haben scheinen als Filme in pulverarmen (tiefe Modulationsfrequenzen) oder in puderreichen Plasmen. Weitere Arbeiten, in diesem für die Weiterentwicklung und Optimierung der Prozesstechnik und der amorphen Solarzelle wichtigen Gebiet sind in enger Zusammenarbeit mit dem IMT auch in der Zukunft geplant.

C) Edelgas verdünnte VHF Silan Plasmen

1) Plasmazusammensetzung

In den letzten Jahren wurde in der Fachliteratur verschiedenstlich berichtet, dass mit Hilfe von Edelgasbeimischungen in das Silan Plasma die Langzeit-Stabilität der Solarzellen verbessert werden kann. Auf der anderen Seite ist jedoch dazu zu bemerken, dass gerade diese Arbeiten oft zueinander in Widerspruch stehen. In Zusammenarbeit mit dem IMT in Neuchâtel wurden deshalb Edelgas-Silan VHF Entladungen detailliert untersucht. Am CRPP stand die Plasmadiagnostik dieser Plasma im Vordergrund, während am IMT der Aspekt der Filmqualität, insbesondere die Degradation untersucht wurde

Im Laufe dieser Untersuchungen wurde mit nahezu alle möglichen Edelgas-Silan Mischungen gearbeitet. Im folgenden sollen jedoch ausschliesslich Resultate von Argon und Xenon Beimischung diskutiert werden. Ausserdem wurden auch Wasserstoff-Silane Gemische in diese Untersuchungen einbezogen. Diese Plasmen sind insofern von grossem Interesse, als dass mit diesem Gemisch mikrokristalline Schichten hergestellt werden können, die auch in der Solarzellenherstellung eine wichtige Anwendung finden. Hauptgewicht bei all diesen Untersuchungen wurde dabei auf die Bestimmung der Plasmazusammensetzung gelegt. Alle diese Experimente wurde bei einer Anregefrequenz von 70 MHz, bei, für die Abscheidung von amorphem Silizium relevanten Bedingungen, durchgeführt.

Abb.11 zeigt die positive Ionen-Zusammensetzung von Argon-Silan Plasmen. Aus diesem Ergebnis können die folgenden wichtigen Schlussfolgerungen gezogen werden: Die Silan-Ionen dominieren in fast dem gesamten Verdünnungsbereich, während Edelgas-Ionen in diesen Plasmen nur eine Rolle bis zu einem Verdünnungsgrad von etwa 10-20% spielen. Die Argonionendichte fällt nicht direkt proportional zur Edelgas-Neutralgasdichte ab sondern exponentiell. Ein weiterer wichtiger Punkt resultiert aus diesen Messungen. In den meisten Arbeiten wird angeführt, dass entsprechender Edelgasionen-Beschuss sich positiv auf die Filmqualität auswirken soll.

Unsere Resultate zeigen jedoch deutlich, dass dieser Beschuss in den meistens benützten Verdünnungsgraden nicht von grosser Bedeutung sein kann.

Ein weiterer wichtiger Punkt liegt in der Tatsache, dass in diesen Verdünnungsplasmen der Ionisationsgrad im Vergleich zum reinen Silan Plasma stark ansteigt, obwohl die Silan Dichte mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Diese Tatsache schlägt sich nun wiederum in einer weit besseren Silan-Bilanz dieser Plasmen nieder.

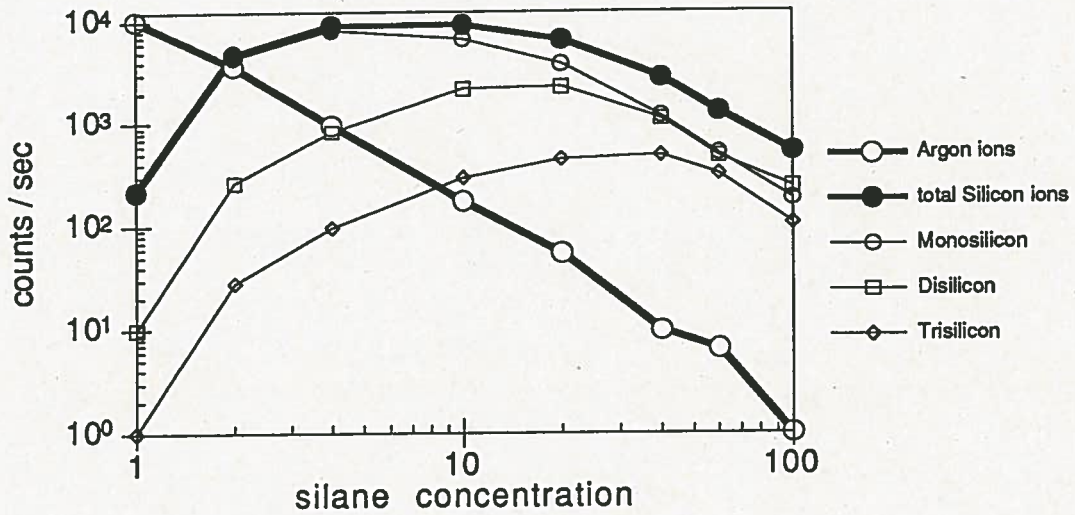


Abb.11 Abhängigkeit der Ionenzusammensetzung in einem Argon-Silane Plasma in Funktion der Silane Konzentration

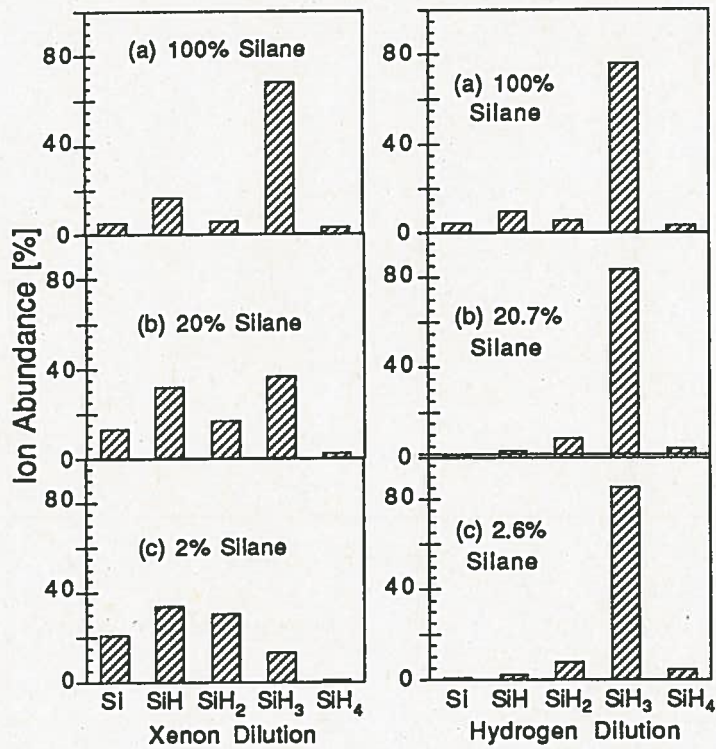


Abb. 12 Verteilung der positiven Ionen innerhalb der Monosilan-Gruppe.

Abb. 12 zeigt im Detail die positive Ionenverteilung innerhalb der Monosilan-Gruppe ($\text{SiH}_x, x=0,4$) für ein Xenon-Silan und ein

Wasserstoff-Silan Plasma. Im Wasserstoff verdünnten Plasma dominieren SiH_3 Ionen für alle Verdünnungen während im Xenon-Plasma, aber auch im Argon-Silan Plasma die Zusammensetzung in Funktion der Verdünnung sich stark verändert. Im reinen Silan Plasma dominieren wie in Wasserstoff-Silan Plasmen die SiH_3 Ionen. Mit abnehmendem Silan Gehalt werden aber wasserstoffärmere Ionen bevorzugt gebildet.

Die Resultate dieser Plasmauntersuchungen wurden mit, am IMT hergestellten und ausgemessenen Filmen korreliert. Dabei wurden bemerkenswerte Zusammenhänge zwischen der Defektdichte, der Urbach-Energie, der Mikrostruktur aber auch der Degradationsrate erhalten, die im folgenden erläutert werden sollen. Die Resultate der Filmuntersuchungen werden im Schlussbericht des IMT in Neuchâtel im Detail besprochen und sollen an dieser Stelle deshalb nur kurz skizziert werden.

Die Urbach-Energie und Defektdichte zeigen einen nahezu konstanten Verlauf für Verdünnungen im Bereich zwischen 100% und nahezu 10-20%, während die Mikrostruktur und vor allem die Degradationsrate sich verbessern und beste Werte bei einer Silan-Konzentration von 10-20% aufzeigen. Für kleinere Konzentrationen, dh. für kleine Silan-Zumischungen, zeigen alle untersuchten Parameter eine drastische Verschlechterung der erhaltenen Schicht. In diesem Bereich, so zeigen die Plasmauntersuchungen, liegt ein Edelgas-Ionenbeschuss der wachsenden Schicht vor, dies gleichzeitig mit einer, wie aus der Literatur bekannt, für die Schichtherstellung ungünstigen Plasmaionen-Zusammensetzung. Im Bereich mit besten Filmparametern wird ein Maximum an Silanionen gemessen und die Edelgasionen-Konzentration ist um zwei Größenordnungen kleiner als in reinem Edelgas-Plasma.

Mit unseren Untersuchungen konnten wir deutlich zeigen, dass die bis jetzt in der Fachliteratur verwendete Argumentation, dass in Verdünnungsplasmen der Edelgasbeschuss einen positiven Einfluss auf die Filmeigenschaften hat nicht zutreffend ist. Beste Schichten, auch in bezug auf die Degradationsrate, werden im Bereich der maximalen Silanionendichte und vernachlässigbarer Edelgasionenkonzentration erhalten, was auch im Hinblick auf eine bessere Silannützung von grosser Bedeutung ist.

2) Rolle der metastabilen Zustände in Edelgas-verdünnten Silan Plasmen

Der genaue Einfluss des Edelgases auf die Silan-Entladung und auf die Schicht waren bis anhin unbekannt. Es wurden deshalb vermehrt Argon verdünnte Silan Plasmen untersucht mit dem Ziel die vorhergehenden Resultate, wie die Erhöhung des Ionisationsgrades in diesen Plasmen zu erklären. Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie konnte dabei nachgewiesen werden, dass

schon eine kleine Beimischung von Silan in ein Argonplasma die Dichte der metastabilen Argonzustände auf unmessbare Werte reduziert (Abb. 13).

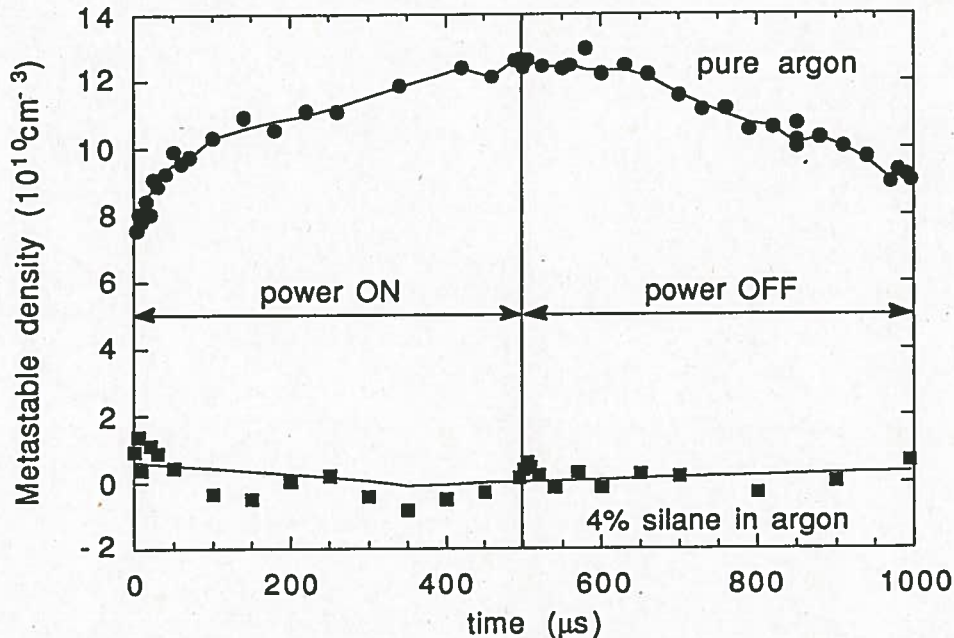


Abb. 13 Zeitliche Entwicklung der Dichte der metastabilen Zustände in einem reinen Argon Plasma und in einem Argon Plasma mit 4% Silan.

Hierbei sei auch erwähnt, dass die Dichte der Metastabilen in einem reinen Argonplasma um Zehnerpotenzen grösser ist, als die freie Ionendichte. Es könnte weiter gezeigt werden, dass das sogenannte Quenching der metastabilen Zustände für die Dissoziation des Silans so wichtig wird, wie Dissoziation durch Elektronenstösse selbst. Zusammenfassend darf deshalb gesagt werden, dass Argon oder im allgemeinen die Edelgase nicht nur die Rolle eines passiven Buffergas besitzen, sondern über deren metastabilen Zustände stark die Dissoziation des Silans und damit die Eigenschaften des Depositionsplasmas entscheidend mitbeeinflussen.

3) Weitere Eigenschaften der VHF Entladung

In dieser Beziehung ist der Einfluss der Anrefrequenz auf die filminternen Spannungen hervorzuheben. Filme, die im Bereich einer Anregungsfrequenz von 13.56 MHz bis 70 MHz am CRPP hergestellt wurden, wurden am IMT in Bezug auf interne Spannungen und Rauheit untersucht.

Dabei zeigte es sich (Abb.14), dass die internen Filmspannungen der bei hohen Anrefrequenzen hergestellten Filme, um eine Grössenordnung kleinere interne Spannungen aufweisen. Diese Tatsache widerspiegelt sich auch darin, dass mit der VHF Plasma-

Abscheidung problemlos sehr dicke Filme hergestellt werden können. Bezüglich der Rauheit der Film so ist zu erwähnen, dass bei höheren Frequenzen diese ansteigend ist. Die Erklärung für diese Resultate dürfte darin liegen, dass die ebenfalls in Abb.14 eingezeichnete Energie der auf den Film einfallende Ionen bei höheren Frequenzen wesentlich kleiner ist als bei 13.56 MHz.

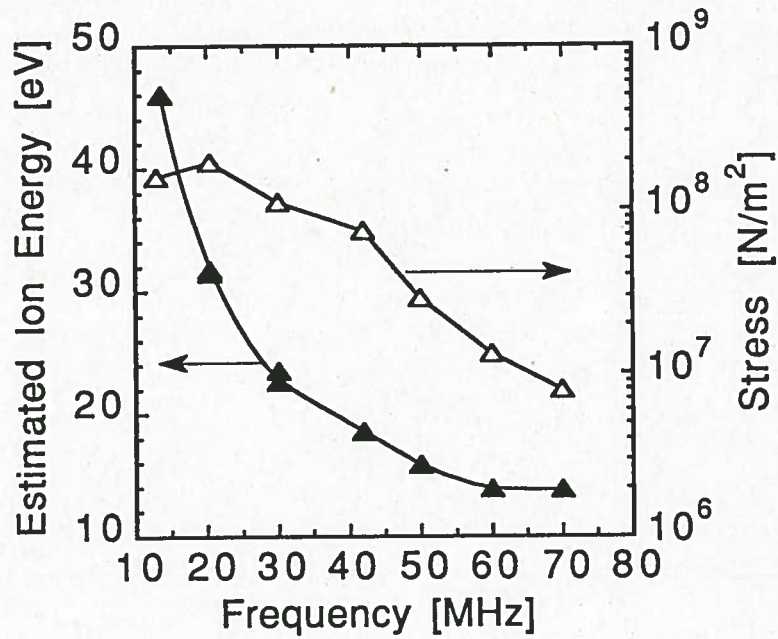


Abb. 14 Filmspannung und maximale Ionenenergie in Funktion der Anregefrequenz.

D) Grossflächige Abscheidung von amorphem Silizium

Das vom BEW genehmigte Folgeprojekt 1994-1996 wird ganz der grossflächigen Abscheidung von amorphen Siliziumschichten gewidmet sein. Im Laufe dieses Projektes wurden zahlreiche Vorbereitungen für die neue Projektphase getroffen um die nachfolgende, naturbedingte Konstruktionsphase so kurz als möglich zu gestalten.

1) Plasma Reaktor

In enger Zusammenarbeit mit der Balzers AG wurden die notwendigen Änderungen am Plasma-Box Reaktor definiert. Dies betrifft vorallem die notwendigen Zugriffe für die geplanten Diagnostikmethoden (Lichtstreuung), die so angepasst werden müssen, um das thermische Gleichgewicht des Reaktor und damit die Homogenität der Schicht nicht zu stören. Im weiteren wurden erste Arbeiten bezüglich des Pumpsystemes, der Gasversorgung vorgenommen. Betreffend der geplanten VHF Operation des Reaktors wurden erste, noch theoretische Arbeiten unternommen, um die optimale Frequenz zu bestimmen. Dabei erwiesen sich die numerischen Simulationen eines Argonplasmas als sehr nützlich.

2) Modellisierung der VHF Entladung

Die Hilfe von Prof. Birdsall von der Universität von Berkeley (USA) ermöglichte es uns, Teilchensimulationen von Argon Plasma bei hohen Anregungsfrequenzen am CRPP durchzuführen. Diese ersten, noch bescheidenen Arbeiten theoretischer Natur, sollen einen Einblick in die Plasmaphysik der VHF Entladung geben und in der Zukunft erlauben diese Plasmen noch besser zu verstehen. Diese theoretischen Arbeiten beschränken sich leider zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur auf Edelgas-Entladungen. Teilchensimulierte reaktive Plasmen (wie zum Beispiel Silan Plasmen) sind wegen der Komplexität der involvierten Plasmachemie gegenwärtig noch nicht vorstellbar, auch wenn gewaltige Anstrengungen in den USA unternommen werden.

Erste Simulationsrechnungen wurden für 13 MHz und 70 MHz Argon Plasmen durchgeführte. Die Nützlichkeit dieser langwierigen Berechnungen (einige Stunden pro Fall auf dem Cray-Computer der EPFL) wurde durch erste Resultate betreffend der Ionenenergie in VHF Plasmen bestätigt.

Die Energie der auf den Film auftreffenden Ionen sollte, um gute Filmqualität zu erhalten, so klein als möglich gehalten werden. Die maximale Ionenenergie ist aber auch durch die eingekoppelte Leistung bestimmt. Bei einer vorgegebenen maximalen RF Leistung wird, so zeigten unsere Berechnungen durch eine Erhöhung der Frequenz keine zusätzliche Reduktion der Ionenenergie mehr erreicht. Dieses Resultate könnte die Wahl der festzulegenden Frequenz wesentlich mitbestimmen.

E) Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes

Zusammenarbeit mit in- und ausländischen Universitäten sowie mit der Industrie wurde auch während der Gesamtdauer des Projektes gepflegt.

Die, auch während dieser zweiten Projektphase andauernde, intensive Zusammenarbeit mit dem IMT in Neuchâtel hat sich wiederum als sehr erfolgreich erwiesen. Die erzielten Erfolge zeigten wiederum deutlich, dass eine interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen verschiedensten Fachgebieten an verschiedenen Universitäten äusserst bereichernd ist für die Abwicklung von Forschungsprojekten, wie dem hier vorliegenden.

Zusammenarbeit und Austausch von Erfahrungen und Resultaten wurde vor allem mit den Partnern des parallel verlaufenden Brite-Euram Projektes gepflegt. Hier sind vor allem die Ecole Polytechnique in Palaiseau und die Universitäten Orleans, Toulouse, Eindhoven und Barcelona zu nennen, sowie weitere französischen Universitäten und Institutionen die in verschiedenen Arbeitsgemeinschaften wie dem ARC, dem PRISEM (Programme Interdisciplinaire de Recherches sur les Sources d'Energies et les Matières Premières du CRNS), sowie dem AFME (Agences Française pour la Maîtrise de l'Energie, Service Techniques Nouvelle) zusammengeschlossen sind.

Auf dem Gebiet der Modellierung der Prozessplasmen wurde mit Prof. Bridesall von der Universität von Berkeley eine Zusammenarbeit begonnen die ebenfalls schon erste Erfolge aufzeigt.

Ausgezeichnete Kontakte und Zusammenarbeiten betreffend unserer gegenwärtigen und zukünftigen Projekte für die Abscheidung von amorphem Silizium für Solarzellen wurden im vergangenen Jahr auch mit der Industrie (Balzers und Alusuisse) geschlossen.

Unsere Resultate, vorallem betreffend der Pulverbildung in Silanplasmen stiessen neben den wissenschaftlichen auch in industriellen Kreisen auf höchste Beachtung. Das Interesse der Industrie am vorliegenden Projekt und dem Nachfolgeprojekt wird durch die in diesem Jahr vereinbarte Zusammenarbeit mit der Balzers AG bekräftigt.

F) Ausblick

Ein Folgeprojekt mit dem Titel "Grossflächige Abscheidung von amorphen, photovoltaischen Silizium-Schichten" beginnt mit dem Jahre 1994.

Zu diesem Zwecke wird ein sogenannter Plasma-Box Reaktor am CRPP installiert werden und im Verlaufe des ersten Jahres sollen zuerst Experimente betreffend der Pulverdynamik bei 13 MHz durchgeführt werden. Die zu installierende Anlage erlaubt die Beschichtung von Substraten von einer Grösse von 35 cm x 40 cm und soll in einer zweiten Phase auf den VHF Betrieb umgestellt werden. In dieser Phase des Projektes soll vorallem die industrielle Relevanz der VHF Abscheidung von amorphen Silizium für die Verwendung in Solarzellen geprüft werden.

Der Betrieb zuerst bei 13 MHz zuarbeiten wurde gewählt, da der Umbau auf den VHF Betrieb der Anlage wahrscheinlich grössere Anstrengungen vorallem auf der RF Seite (RF Anpassung und Elektrodendesign) verlangen wird und zuerst natürlich auch die notwendigen Erfahrungen im Umgang mit dem Reaktor gemacht werden sollen, da die Anlage von ihrer Auslegung her bei dieser tieferen Frequenz arbeitet.

Die VHF Methode hat wie wir, aber auch das IMT in Neuchâtel in den vergangenen Jahren gezeigt haben, verschiedenste gewichtige Vorteile gegenüber der konventionellen Technik bei 13.56 MHz. Es ist deshalb wichtig, soll diese Methode auch in der Industrie Eingang finden, dass deren Vorteile und Eignung auch in einem industriellen Reaktor nachgewiesen werden.

Gegenwärtig stellt das sich bildende Pulver in den Silan Plasmen allgemein ein grosses wissenschaftliches aber auch industrielles Problem dar. Es soll deshalb, wie schon erwähnt die Pulverbildung und die Pulverdynamik in diesem viel komplexeren Reaktor untersucht werden. Die zu erwartenden Grundlagen über die Pulverbildung in Silan Plasmen werden für die Industrie und im besonderen für die Prozessanlagen herstellende Industrie von besonderer Bedeutung sein um die bestehenden Anlagen und Prozesse in der Zukunft noch zu verbessern. Verbesserungen im Bereich Herstellung sind in der Zukunft aber deshalb wichtig, um das amorphe Silizium und dessen Verwendung in der Solarzellentechnologie wirtschaftlicher und damit noch attraktiver zu gestalten.

Dieses Projekt wird wiederum in enger Zusammenarbeit mit dem IMT in Neuchâtel durchgeführte werden, erweitert mit einer während der Vorbereitungsphase für dieses Projekt geschlossenen Zusammenarbeit mit der Balzers AG. Diese Zusammenarbeit zwischen den Universitäten und der Industrie bilden die Eckpfeiler für die erfolgreiche Durchführung dieses neuen Projektes. Weiter ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass das Projekt auch durch

Kontakte und Erfahrungen des parallel dazu laufenden BRITE-EURAM Projekt ergänzt wird. Dieses europäische Projekt beschäftigt sich ausschliesslich mit der Pulverbildung in diesen Plasmen. Hauptarbeitspunkte sind dabei die Pulverherstellung und die Pulverreduzierung respektive deren Elimination. In diesem BRITE-EURAM Projekt, dessen Beginn im Frühjahr 1994 zu erwarten ist, wird dem CRPP die Führung der Hauptaktivität "Pulverelimination in reaktiven Plasmen" übertragen werden.

Zum Schluss dieses Projektberichtes sei es uns erlaubt, Herrn Prof. A. Shah und seinen Mitarbeitern für ihre sehr wichtige Zusammenarbeit herzlich zu danken. Bei den Projektbegleitern des BEW's den Herren Dr. Ch. DeReyff und Dr. S. Nowak und der GEPV möchten wir uns ebenfalls für ihre stets ermunternden Diskussionen und Beiträge bedanken, die wesentlich an dem Gelingen dieses Projektes beigetragen haben.

G) Veröffentlichungen (1991-1993)

Publikationen 1991 (ab Juli 91)

Veröffentlichungen:

- 1 A. A. Howling, Ch. Hollenstein und P.-J. Paris,
"Direct Visual Observation of Powder Dynamics in Rf Plasma-Assisted
Deposition",
Appl.Phys.Lett. **59**,1409 (1991)

Konferenzen:

- 1 A. A. Howling, Ch. Hollenstein, P.-J. Paris, F. Finger, U. Kroll
"Power Transfer Measurements in VHF Plasmas",
XXth Int. Conf. on Phenomena in Ionised Gases, Pisa July 91,
- 2 J.-L. Dorier, A. A. Howling, Ch. Hollenstein,
"Powder Dynamics in VHF Silane Plasmas",
38th Annual American Vacuum Society, Seattle USA, Nov 1991
- 3 Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier, A. A. Howling,
"Frequency Effects in Silane Plasmas for PECVD",
38th Annual American Vacuum Society, Seattle USA, Nov 1991

Interne Veröffentlichungen:

- 1 A. A. Howling, Ch. Hollenstein und P.-J. Paris
"Direct Visual Observation of Powder Dynamics in Rf Plasma-Assisted
Deposition",LRP 427/91
- 2 Ch.Hollenstein,A.A.Howling,J.L.Dorier
"Plasma-Physikalische Eigenschaften von zur Abscheidung von amorphem
Silizium verwendeten Silan RF Plasmen"
Projektbericht CRPP INT 173/91
- 3 J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, A. A. Howling und U.Kroll
"Powder Dynamics in VHF Silane Plasmas", LRP 436/91
- 4 A.A.HowlingJ.LDorier.Ch.Hollenstein,U.Kroll und F.Finger"Frequency Effects
in Silane Plasmas for PECVD", LRP 435/91

Seminarlen und Beiträge:

- 1 A. A. Howling
"PADEX: Plasma-Assisted Deposition Experiment",
1. Mai 1991 am CRPP Lausanne
- 2 A. A. Howling
"Diagnostic Programme and Preliminary Results for VHF Plasmas at CRPP
Lausanne",
4. Juli 1991 am IMT Neuchâtel
- 3 A. A. Howling
"Effective Power and Deposition Rate in Silane Plasmas",
16 Nov 1991, am IMT Neuchâtel
- 4 A. A. Howling
"Plasma-Assisted Deposition of Amorphous Silicon for Solar Cells",
12 Dez 1991, Association Vaudoise de Chercheurs en Physique, Lausanne

- 5 Ch.Hollenstein
"Herstellung von amorphem Silizium mit Hilfe von Höchsthfrequenz-
Plasmen"
10.September 1991Workshop "Grossflächige Photovoltaische Solarzellen
für die Architektur" Alusuisse-Lonza Neuhausen

Publikationen 1992

Veröffentlichungen:

- 1 F. Finger, U. Kroll, V. Viret, A. Shah, W. Beyer, X.-M. Tang, J. Weber, .
A.A. Howling und Ch. Hollenstein,
"Influences of a High Excitation Frequency (70MHz) in the Glow Discharge
Technique on the Process Plasma and the Properties of Hydrogenated
Amorphous Silicon",
J. Appl. Phys. **71**, 5665 (92)
- 2 J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, A. A. Howling, U. Kroll,
"Powder Dynamics in VHF Silane Plasmas",
J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1048 (92).
- 3 A. A. Howling, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, U. Kroll und F. Finger,
"Frequency Effects in Silane Plasmas for PECVD",
J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1080 (92).
- 4 J. Dutta, U. Kroll, P. Chabloz, A. Shah, A. A. Howling, J.-L. Dorier und
Ch. Hollenstein,
"Dependence of intrinsic stress in hydrogenated amorphous silicon on
excitation frequency in a Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
process",
J. Appl. Phys. **72**, 3220 (92).
- 5 A. Shah, J. Dutta, N. Wyrsh, K. Prasad, H. Curtins, F. Finger, A. A. Howling und
Ch. Hollenstein,
"VHF Plasma Deposition : A Comparative Overview",
Invited Paper: Materials Research Society Spring Meeting San Francisco April
1992.

Konferenzen:

- 1 R. Tschärner, A. A. Howling, J.-L. Dorier, D. Fischer, H. Keppner,
Ch. Hollenstein, und A. V. Shah,
"Fast Deposition of High Quality Amorphous Silicon Solar Cells Without
Powder Formation",
6th Intl. Photovoltaic Science and Engineering Conference, New Delhi, India,
Feb. 1992 p311.
- 2 U. Kroll, F. Finger, J. Dutta, H. Keppner, A. Shah, A. A. Howling, J.-L.
Dorier and Ch. Hollenstein,
"Microstructure, Optoelectronic Properties and Saturated Defect Density of a-
Si:H Prepared in VHF-Glow Discharge Using Ar and Xe dilution",
MRS, San Francisco April 1992.
- 3 J.-L. Dorier,
"Powder Contamination in Silane Plasma Processing",
Société Suisse de Physique, Réunion de Printemps, Neuchâtel 6-8 April 92.
- 4 A. A. Howling,
"Frequency Effects in Silane Plasmas for a-Si:H Deposition",
Société Suisse de Physique, Réunion de Printemps, Neuchâtel 6-8 April 92.

- 5 R. Tscharner, N. Pellaton, H. Keppner, S. Dubail, A. Shah, Ch. Hollenstein, A. A. Howling, J.-L. Dorier,
"Fast powder-free deposition of high-quality amorphous silicon solar cells",
Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux 92
- 6 Ch. Hollenstein, A. A. Howling, J.-L. Dorier,
"Properties of Very High Frequency Plasmas Related to Technological Aspects of Amorphous Silicon Deposition",
Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux Oct 92.

Interne Veröffentlichungen:

- 1 L. Sansonnens,
"Etude de la Diffusion Mie par des particules de poudre dans un plasma silane afin de déterminer leur taille in situ."
TP IV Report March 92
- 2 A. A. Howling, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein,
"Negative ion mass spectra and particulate formation in rf silane plasma deposition experiments",
LRP 461/92

Seminarien und Beiträge:

- 1 J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein,
"Powder Dynamics in VHF Plasmas",
10 Jan 1992, Eindhoven, zweites Brite/Euram Meeting.
- 2 Ch. Hollenstein
"Plasma Deposition: Eigenschaften und Möglichkeiten",
Univ. Fribourg 9. März 92.
- 3 Ch. Hollenstein,
"Expertengruppe Photovoltaik",
Zürich 12. März 92.
- 4 Ch. Hollenstein,
"Powder Formation in PECVD Plasmas",
IMT Plasma Physik Kurs, 5 Juni 92.
- 5 A. A. Howling and Ch. Hollenstein,
"CRPP Progress Report Jan-June '92",
23 Juni 92 am IMT Neuchâtel.
- 6 J.-L. Dorier,
"Particle Formation Diagnostics by Mass Spectrometry, Mie Scattering and ex situ Powder Analysis",
11-12 Nov. 1992, Lausanne, drittes Brite/Euram Meeting.

Publikationen 1993

Veröffentlichungen:

- 1 A. A. Howling, J.-L. Dorier und Ch. Hollenstein,
"Negative ion mass spectra and particulate formation in rf silane plasma deposition experiments",
Appl. Phys. Lett. **62** 1341 (1993).
- 2 A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier und Ch. Hollenstein, "Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in rf silane plasma deposition experiments",
J. Phys. D: Appl. Phys. **26** 1003 (1993).

- 3 A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier und Ch. Hollenstein,
"Time-resolved measurements of highly-polymerised negative ions in rf silane plasma deposition experiments",
angenommen in J. Appl. Phys.
- 4 J. Dutta, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, A. A. Howling, L. Sansonnens, C. Nieswand, A. Fasoli und T. Stoto,
"Room Temperature Visible Photoluminescence from Silicon Particulates Prepared in a RF Silane Plasma",
eingereicht an Appl. Phys. Lett.
- 5 U. Kroll, J. Meier, M. Goetz, A. Howling, J.-L. Dorier, J. Dutta, A. Shah und Ch. Hollenstein,
"Influence of higher deposition temperature on a-Si:H material properties, powder formation and light-induced degradation, using the VHF (70 MHz) glow discharge technique",
eingereicht an J. Non-Cryst. Solids.
- 6 Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier, J. Dutta, L. Sansonnens, und A. A. Howling,
"Diagnostics of Particle Genesis and Growth in RF Silane Plasmas by Ion Mass Spectrometry and Light Scattering",
angenommen bei Plasma Source, Science and Technology

Interne Veröffentlichungen:

- 1 L. Sansonnens, ,
"Etude par spectroscopie de masse et spectroscopie optique de plasmas rf avec modulation de puissance".
Diplomarbeit März 93

Seminarien und Beiträge:

- 1 A. A. Howling und Ch. Hollenstein,
"Modulation, Simulation and Dilution in Silane Plasma Deposition",
12 March 93, IMT Neuchâtel.
- 2 A. A. Howling und Ch. Hollenstein, "Clusters and Nano-Particles in RF Silane Plasmas",
Formation Continue EPFL/IMT , CRPP 7 Mai 93.
- 3 Ch. Hollenstein "Clusters and Nanoparticles in RF Silane Plasmas"
Departement de Physique EPFL 11. Mai 1993
- 4 Ch. Hollenstein "BEW Projects at the CRPP: Status and Future"
GEPV in Bern 30. August 1993
- 5 A. A. Howling,
"Particles in RF Silane Plasmas: From Negative Ions to Film Properties",
IMT Neuchâtel 12. November 1993.

Teilnahme an Konferenzen:

- 1 J.-L. Dorier,
9th Intl. Colloquium on Plasma Processes, Antibes 6-11 June 93.
- 2 Ch. Hollenstein und A. A. Howling,
Invited paper am NATO Advanced Research Workshop "Formation, Transport and Consequences of Particles in Plasmas", Château de Bonas, France 30 August 1993.

H) Liste der Mitarbeiter der Plasma Technologie Gruppe am CRPP

Dr. Christoph Hollenstein
Centre de Recherches en Physique des Plasmas
21 Av. des Bains
CH-1007 Lausanne
Telephon (021) 693.34.71/82

Dr. Alan Howling
Centre de Recherches en Physique des Plasmas
21 Av. des Bains
CH-1007 Lausanne
Telephone (021) 693 34 96

Jean-Luc Dorler
Centre de Recherches en Physique des Plasmas
21 Av. des Bains
CH-1007 Lausanne
Telephone (021) 693 34 61

(Mitarbeiter des Brite-Euram Projektes)

Dr. Catherine Courteille
Centre de Recherches en Physique des Plasmas
21 Av. des Bains
CH-1007 Lausanne
Telephone (021) 693 34 61

Laurent Sansonnens
Centre de Recherches en Physique des Plasmas
21 Av. des Bains
CH-1007 Lausanne
Telephone (021) 693 34 85

Dr. Joydeep Dutta
Centre de Recherches en Physique des Plasmas
21 Av. des Bains
CH-1007 Lausanne
(Januar bis Oktober 1993)