PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
309 036
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
G01N 21/64 (2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2020-345**
(22) Přihlášeno: **15.06.2020**
(40) Zveřejněno: **15.12.2021**
(Věstník č. 50/2021)
(47) Uděleno: **03.11.2021**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.12.2021**
(Věstník č. 50/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
Nguyen, Hieu & Rougieux, Fiacre & Yan, Di & Wan, Yimao & Mokkapati, S. & Nicolas, Silvia & Seif, Johannes & De Wolf, Stefaan & Macdonald, Daniel. (2015). Characterizing amorphous silicon, silicon nitride, and diffused layers in crystalline siliconsolarcellsusingmicro-photoluminescence spectroscopy. Solar Energy Materials and Solar Cells. 145. 10.1016/j.solmat.2015.11.006; Ristova, Mimoza M. & Kuo, Y. & Lee, H.H. (2003). Study of hydrogenated amorphous silicon thin films as a potential sensor for He–Ne laser light detection. Applied Surface Science. 218. 44-53. 10.1016/S0169-4332(03)00698-6.
US 2011/ 117 681 A1.

(73) Majitel patentu:
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, Libeň, CZ

(72) Původce:
RNDr. Martin Ledinský, Ph.D., Praha 6, Střešovice, CZ
Roman Dvořák, Praha 6, Střešovice, CZ
RNDr. Antonín Fejfar, CSc., Praha 6, Střešovice, CZ

(74) Zástupce:
Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i./CITT, Karel Bauer, Za Radnicí 835, 252 41 Dolní Břežany

(54) Název vynálezu:
Způsob a zařízení pro měření tloušťky tenkých vrstev i na hrubých podložkách

(57) Anotace:
Předkládané řešení se týká způsobu a zařízení pro rychlé a přesné mapování tloušťky tenké vrstvy (10), zejména na křemíkového waferu. Způsob zahrnuje ozáření tenké vrstvy (10) excitačním zářením o alespoň dvou vlnových délkách, přičemž během ozařování probíhá zachycení luminiscenčního snímku. Křemíkový wafer se ve výhodném provedení může pohybovat, například při transportu na pásu ve výrobní lince. Tyto postupy lze použít pro online diagnostiku tlouštěk křemíkových destiček při výrobě fotovoltaických článků. Příkladná provedení zahrnují postup a zařízení pro získání obrazů celého křemíkového waferu, přičemž výhodně napojené na výpočetní jednotku mohou poskytovat rychlou zpětnou vazbu pro řízení procesu.

CZ 309036 B6

Způsob a zařízení pro měření tloušťky tenkých vrstev i na hrubých podložkách

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu a zařízení určující tloušťku tenkých vrstev materiálu s pomocí absorbance excitačního a/nebo luminiscenčního záření podkladového materiálu, přičemž v jistém provedení může být podkladový materiál i hrubá podložka.

V jistém provedení se způsob a zařízení podle vynálezu týká určení tloušťky tenké vrstvy z křemíku, zejména amorfního nebo mikrokrystalického křemíku, deponované na křemíkové wafery, tedy struktur nacházejících uplatnění ve fotovoltaice.

V dalším provedení se předkládaný vynález týká monitorování tlouštěk tenkých vrstev křemíku, zejména amorfního nebo mikrokrystalického křemíku, během průmyslové výroby fotovoltaických panelů.

Dosavadní stav techniky

Fotovoltaické panely používají pro konverzi světelného záření na elektrickou energii polovodičové fotovoltaické články, které se skládají z mnoha kontaktních tenkých vrstev. Některé vrstvy mohou být připraveny z polovodičového materiálu, jako je například amorfní nebo mikrokrystalický křemík. Ty se nejčastěji využívají pro pasivaci povrchových defektních stavů v krystalickém křemíku a zároveň slouží jako selektivní kontakty, umožňující sběr nosičů náboje a vznik fotogenerovaného napětí.

Je známo, že tloušťka tenkých křemíkových vrstev je zásadním parametrem pro účinnost těchto procesů. Musí být dostatečná pro účel pasivace, případně selektivní dopace, zároveň ale nesmí omezovat sbíraný proud (1). Optimální tloušťka z hlediska fotovoltaické přeměny se pohybuje okolo 10 nm. Protože jsou vrstvy deponovány na hrubý povrch, optimalizovaný pro optický sběr světla, není prakticky možné využít standardní techniky pro měření tenkých vrstev (elipsometrie, interference a podobně), jak je diskutováno například v (2). Určení tloušťky tenké křemíkové vrstvy je tedy podstatné a žádoucí pro dobře fungující aplikaci.

Potřeba zobrazení tloušťky tenkých křemíkových vrstev po celé aktivní ploše začíná být důležitá u optimalizovaných fotovoltaických článků se zadními kontakty. Přední strana těchto článků zůstává zcela volná, čímž se zamezí stínění. To vede k maximalizaci proudu a napětí naprázdno a rekordní účinnosti pro křemíkové články 26,7 % (3). Pro průmyslovou výrobu tohoto druhu článků je třeba nahradit litografické kroky například pomocí depozice přes masku (4). Kontrola tvaru tenkých křemíkových kontaktů, vzniklých stíněnou depozicí, je zásadní pro zajištění optimálního fungování článku.

Známé měření tlouštěk je dostupné z nepatentového dokumentu – článku (2). Článek popisuje nedestruktivní metodu poskytující tloušťku pasivační a-Si:H vrstvy nanesené na krystalickém křemíkovém waferu s přesností lepší než 0,5 nm. Wafery mají texturovaný povrch, který tvoří výstupky ve tvaru pyramid o výšce několika μm. Nepasivované (bez tenké křemíkové vrstvy) křemíkové wafery vykazují na povrchu rekombinační defekty, a proto je nutné pokrýt je pasivační vrstvou, která je obvykle z amorfního křemíku dopovaného vodíkem (a-Si:H). Takto ošetřené křemíkové wafery umožňují výrobu fotovoltaického článku s vysokým napětím naprázdno. V článku je rovněž diskutováno, že výše uvedené výhodné vlastnosti lze optimalizovat kontrolou tloušťky pasivační křemíkové vrstvy. Zveřejněná metoda bodového měření tenké vrstvy využívá Ramanovu spektroskopii. Ramanovsky zpětně rozptýlené fotony, stejně jako fotony excitačního laserového záření, jsou absorbovány v tenké vrstvě křemíku. Tloušťka pasivační vrstvy byla

následně vypočtena na základě naměřených intenzit Ramanova signálu v různých místech na vzorku podle vzorce:

$$t = ln\left(\frac{I}{I_0}\right)/2\,\alpha$$

(rovnice 1)

kde t je tloušťka tenké vrstvy, I je intenzita detekovaného Ramanova záření v místě měření, I_0 je intenzita Ramanova záření na nepokrytém povrchu a α je atenuační konstanta amorfního křemíku.

Výše uvedená metoda vyžaduje zdroj laserového záření, přičemž celá metoda je časově náročná z důvodu malého průměru svazku a nutnosti mapování bod po bodu, což představuje nevýhodu spojenou s komerční produkcí fotovoltaických článků. Pro jejich kontrolu je třeba rychlé metody umožňující získat výsledek v řádu jednotek sekund. Ramanovská mapa vyžaduje řádově více času, protože je každý bod měřen přibližně 1 s, což ve výsledku dělá hodiny trvající bodové mapování, které je z průmyslového hlediska nezajímavé.

Rychlou odezvu je možné splnit pomocí měření fotoluminiscence místo Ramanova rozptylu a její přímé zobrazení pomocí CCD detektoru. Tato metoda byla vyzkoušena v rámci EU Horizont 2020 projektu NextBase (5). I zde se ovšem jednalo o dlouhotrvající měření, řádově minuty dlouhé, z hlediska výrobního taktu nepoužitelné. Navíc bylo zatíženo řadou artefaktů, zejména parazitním infračerveným zářením z excitačních zdrojů a neefektivní detekcí výsledné luminiscence, většina signálu byla pohlcena filtrem. To znemožnilo rychlou, přesnou a efektivní detekci tloušťky deponovaných struktur.

Metoda zobrazování a kontroly defektů křemíkových destiček, vhodná pro fotovoltaické solární panely, která k zobrazování využívá fotoluminiscenci, je známa z US 2012/0142125 A1. Metoda využívá dopadajícího záření o vlnové délce větší než 808 nm jako excitačního zdroje záření křemíkového waferu. Příslušný emitor záření obsahuje filtr pro selekci záření o konkrétních vlnových délkách. Detektor luminiscenčního záření je rovněž výhodně opatřen filtrem. Metoda a zařízení však detekují pouze povrch křemíkových destiček a odhalují případné poškození waferu. Tato metoda ani její modifikace ale nedokáže detekovat tloušťky pasivačních vrstev amorfního křemíku.

S ohledem na nejbližší stav techniky, tj. (5), spadající do stejné oblasti techniky způsobu a zařízení pro detekci tenkých vrstev a stejného účelu určením tloušťky tenké vrstvy je technickým problémem, který řeší předkládaný vynález, určení tloušťky vrstvy tenké vrstvy i na hrubém podkladovém materiálu s rychlostí umožňující průmyslové využití, přičemž během měření nedochází k destrukci měřených vzorků, a to vše pomocí bezkontaktní metody.

Citovaná nepatentová literatura

1. Makoto Tanaka, Mikio Taguchi, Takao Matsuyama, Toru Sawada, Shinya Tsuda, Shoichi Nakano, Hiroshi Hanafusa and Yukinori Kuwano. Development of New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction-Heterojunction with Intrinsic Thin-Layer). Japanese Journal of Applied Physics. 1992, stránky Part 1, Number 11.

2. Profilometry of thin films on rough substrates by Raman spectroscopy. M. Ledinský, B. Paviet-Salomon, A. Vetushka, J. Geissbühler, A. Tomasi, M. Despeisse, S. D. Wolf, C. Ballif a A. Fejfar. 6, 2016, Nature, Sv. 37859, stránky 1-6.

3. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W. et al. 2, 2017, Nat Energy , Sv. 17032.

4. Simple processing of back-contacted silicon heterojunction solar cells using selective-area crystalline growth. Tomasi, A., Paviet-Salomon, B., Jeangros, Q. et al. 2017, Nat Energy 2, Sv. 17062.

5. Characterized and numerical simulations (WP8). [Online] [Citace: 6. 5. 2020.] https://nextbase-project.eu/characterized-and-numerical-simulations-wp8/.

Podstata vynálezu

První provedení předkládaného vynálezu se týká způsobu měření tloušťky tenkých vrstev na podkladovém materiálu. Termínem „tenké vrstvy“ se v této oblasti techniky rozumí vrstva o tloušťce v řádech od jednotek po sto nanometrů, přičemž je tento termín všeobecně jasný mezi odborníky v oboru. V jistém provedení je tloušťka tenké vrstvy od 1 nm do 1 μm. Ve výhodném provedení je tloušťka vrstev od 1 nm do 500 nm. Ve výhodném provedení, zejména vhodné pro fotovoltaické články, se detekce tloušťky vrstev pohybuje od 1 nm po 100 nm, ještě výhodněji od 1 nm do 10 nm.

Druhé provedení předkládaného vynálezu se týká zařízení vhodného pro uskutečnění způsobu měření podle vynálezu.

Ve výhodných provedeních způsobu a zařízení lze vynález použít jakou součást kontroly kvality a kvantity (tloušťky) tenkých vrstev křemíku deponovaných na křemíkovém waferu v průmyslové produkci fotovoltaických článků.

V jiném provedení lze způsob nebo zařízení využití pro určení tloušťky tenké vrstvy jakéhokoliv materiálu vykazující alespoň částečnou absorbanci excitačního zdroje záření nebo luminiscenčního záření podkladového materiálu, jako je např. vrstva karbidů, nitridů nebo oxidů. V dalším provedení lze jako podkladový materiál použít materiál vykazující luminiscenci (např. wafer křemíku, GaAs, GaN, CdTe), nebo opatřit substrát vrstvou s detekovatelnou luminiscencí. Příkladem takovýchto vrstev jsou organická barviva nebo organicko-anorganické perovskity.

působ v souladu s prvním provedením vynálezu poskytuje měření tloušťky tenké vrstvy materiálu vykazující alespoň částečnou absorbanci excitačního záření anebo alespoň částečnou absorbanci luminiscenčního záření podkladového materiálu. Tenká vrstva je umístěna na podkladovém materiálu vykazující luminiscenční záření. Způsob obsahuje kroky:

a) ozáření tenké vrstvy na podkladovém materiálu prvním zdrojem excitačního záření;

b) detekce a zaznamenání luminiscenčního záření emitovaného podkladovým materiálem z odezvy na ozáření z prvního zdroje excitačního záření; přičemž kroky a) a b) probíhají současně nebo alespoň částečně současně.
Způsob dále obsahuje následující kroky:

c) ozáření tenké vrstvy na podkladovém materiálu druhým zdrojem excitačního záření; a

d) detekce a zaznamenání luminiscenčního záření emitovaného podkladovým materiálem z odezvy na ozáření z druhého zdroje excitačního záření; přičemž kroky c) a d) opět probíhají současně nebo alespoň částečně současně.

V následujícím kroku dochází k porovnání zaznamenaných luminiscenčních záření z kroku b) a d), přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že

- krok detekce se provádí skrze optický filtr propouštějící záření o vlnové délce větší, než je 870 nm; a
- kroky ozařování se provádějí přes optické filtry propouštějící záření o vlnové délce menší než 750 nm; a přičemž
- krok odšumění je prováděno na zdrojových snímcích, které mohou být v jistém provedení poskytnuty pomocí algoritmů založených na Gausovo vyhlazení; a
- porovnání obsahuje krok zpracování dat a výpočet tloušťky pomocí algoritmu založeném na Lambertově zákonu absorpce.

V jistém provedení lze na určenou mapu aplikovat krok odšumění pomocí FFT (Fourierovi transformace) odšumovacích algoritmů.

Způsob podle předkládaného vynálezu poskytuje možnost detekce tloušťky tenké vrstvy, s výhodou v řádu desítek nanometrů. Mezi další technickou výhodu patří možnost detekce tloušťky tenké vrstvy deponované na strukturovaný povrch, tj. i na hrubých podložkách, přičemž detekce probíhá v řádu jednotek sekund. Tohoto efektu je dosaženo detekcí luminiscence z odezvy na excitaci podkladového materiálu přes filtry alespoň dvěma excitačními zdroji, přičemž účel detekce luminiscence z odezvy materiálu na první excitační zdroj spočívá v měření luminiscenčního obrazu samotného podkladu. Účel detekce luminiscence z odezvy na druhý zdroj spočívá v určení změny luminiscenčního obrazu způsobené absorpcí na tenké vrstvě a následném výpočtu mapy tloušťky tenké vrstvy na základě Lambertova absorpčního zákona. Kalibrace s pomocí prvního excitačního zdroje se pak s výhodou využije při detekci tloušťky tenké vrstvy na texturovaném povrchu , jako je např. pyramidová textura, čtvercová textura, či jiných textur i náhodně leptaných (tzv. black silicon). Určení tloušťky vrstev je navíc nezávislé na metodě výroby tenké vrstvy a není ovlivněno hrubostí nebo jinými parametry podkladového materiálu, zejména pak křemíkového waferu.

V tomto textu se použitím termínu současně, nebo alespoň částečně současně, myslí časový překryv dvou kroků. Termínem současně se myslí časová perioda dvou kroků, které nastávají a končí ve stejný okamžik. Termínem alespoň částečně současně se myslí souslednost dvou kroků, které nezačínají současně, ale před ukončením prvního kroku je zahájen druhý krok, který může pokračovat po ukončení prvního kroku, nebo může skončit s prvním krokem. V aplikaci na předkládaný vynález v jistém provedení představuje luminiscence fluorescenci, která má i po ukončení ozařování excitačním zářením detekovatelný dosvit i po jisté časové periodě.

Ve výhodném provedení způsobu se detekuje tenká vrstva materiálu amorfního křemíku dopovaného vodíkem umístěné na waferu z krystalického křemíku. Toto výhodné provedení lze využít ve fotovoltaice, zejména při výrobě tenkých pasivačních vrstev z amorfního nebo mikrokrystalického křemíku pro křemíkové fotovoltaické články s heteropřechodem. V jiném výhodném provedení, lze výše uvedený způsob aplikovat na polykrystalický křemík, ještě výhodněji polykrystalický křemík dopovaný vodíkem, tandemové či více-přechodové články se zadními kontakty.

V dalším výhodném provedení se krok ozáření provádí s pomocí LED zdroje. Výhoda v použití LED spočívá v možnosti emise téměř monochromatického záření. Další výhodu v použití LED lze spatřit v efektivním odstranění nežádoucího rozptýleného záření od tenké vrstvy pomocí předem vhodně zvoleného filtru. LED jsou dále výhodné z důvodu rychlosti měření při výrobním nebo kontrolním procesu ve výrobních halách.

Výhodněji se krok ozáření provádí s pomocí modré a červené LED pro detekci tloušťky tenké vrstvy křemíku. Alternativou k modré a červené LED je detekce křemíkových tenkých vrstev s využitím monochromatického zdroje záření o středních vlnových délkách okolo 465 nm, resp. okolo 625 nm. V dalším provedení lze využít polychromatické zdroje záření opatřeného filtry propouštějící záření právě o výše zmíněných vlnových délkách. Termínem okolo se zde míní střední hodnota a hodnoty v rámci nejistoty měření, obvykle do 10 %. V jistých provedeních, která jsou zejména výhodná pro detekci tenkých vrstev s křemíku do 10 nm lze použít první zdroj excitačního záření o vlnové délce od 350 až 450 nm a druhý zdroj excitačního záření od 600 až 750 nm.

V dalším výhodném provedení se způsob detekce provádí skrze vhodnou kombinaci filtrů excitačního a/nebo detekovaného záření tak, že se odstraní parazitní signál. Příkladem těchto kombinací je determální sklo pro excitační zdroj světla (pohlcující parazitní tepelné infračervené záření) a GaAs leštěný wafer, který pohltí rozptýlené a odražené světlo z excitačních zdrojů. V

případě, že se použije polychromatický zdroj excitačního záření, je možné zvolit band-pass filtr, který efektivně odstraní širší rozsah vlnových délek rozptýleného záření. Rovněž je možné v případě polychromatického záření použit sadu filtrů.

Detekce se provádí přes filtr propouštějící elektromagnetické záření o vlnové délce nad 870 nm (například pomocí polovodiče s vhodným zakázaným pásem jako GaAs, případně za použití interferenčních filtrů), výhodně před optickým senzorem s citlivostí v NIR, např. křemíkovou CCD kamerou s citlivostí do 1050 nm.

Ozáření prvním a druhým zdrojem excitačního záření se provádí přes filtr propouštějící elektromagnetické záření pod 750 nm, například determální skla nebo interferenční filtr.

V dalším výhodném provedení zobrazuje kontrolní jednotka vypočítanou tloušťku a komunikuje se systémem depoziční vrstvy. V jistém provedení lze na základě zobrazené tloušťky tenké vrstvy upravit depoziční podmínky tak, aby výsledná tloušťka odpovídala nastaveným požadavkům.

V dalším výhodném provedení lze během ozařování dynamicky měnit intenzitu excitačního záření. Díky dynamické intenzitě excitačního záření je možné měnit hustotu vybuzených nosičů, a tedy i množství vybuzených nosičů náboje. To je zásadní zejména pro fotovoltaické materiály, dovoluje určení pseudo volt-ampérové charakteristiky, a tím základních parametrů výsledného solárního článku, napětí na prázdno, nebo zkratového proudu.

Druhé provedení předkládaného vynálezu se týká zařízení, které lze výhodně, nikoliv však exkluzivně, použít k měření tloušťky tenké vrstvy materiálu. Materiál alespoň částečně absorbuje záření pocházející ze zdroje, nebo alespoň částečně absorbuje luminiscenční záření podkladového materiálu. Zařízení podle vynálezu obsahuje:

- zdroj monochromatického excitačního záření schopný emitovat elektromagnetické záření o alespoň dvou různých vlnových délkách po sobě;
- alespoň jeden detektor nastavený tak, aby detekoval luminiscenční záření vycházející z podložky, přičemž detektor je nastaven tak, aby detekce probíhala současně, nebo alespoň částečně současně, s emisí excitačního záření;

Podstata zařízení podle vynálezu spočívá v tom, že

- detektor je opatřen filtrem propouštějícím elektromagnetické záření o vlnových délkách větších než 870 nm; a
- zdroje excitačního záření jsou opatřeny filtry propouštějící záření o vlnových délkách menších než 750 nm; a přičemž zařízení dále obsahuje
- výpočetní jednotku ukládající data o intenzitách elektromagnetického záření pocházejícího z materiálu tenké vrstvy a zpracovávající data tak, že je uzpůsobeno určit tloušťku tenké vrstvy na základě Lambertova zákona absorpce.

Zařízení podle předkládaného vynálezu je schopné plošného zobrazení tloušťky tenkých vrstev, zejména tenkých křemíkových vrstev deponovaných na křemíkovém waferu. Popisované zařízení je schopné určit tloušťku vrstev v řádu jednotek až stovek nanometrů, a navíc s výhodou detekce na texturovaném povrchu podložky. V jistém výhodném provedení lze k detekci použít optický maticový detektor citlivý v oblasti blízkého infračerveného (NIR) záření. Zařízení podle vynálezu poskytuje vysokou rychlost měření a dostatečně přesné měření tloušťky vrstev.

Ve výhodném provedení jsou zdrojem excitační záření alespoň dvě LED emitující záření o střední vlnové délce okolo 465 nm, výhodně modrá LED; a druhý zdroj excitačního záření emituje záření o střední vlnové délce okolo 625 nm, výhodně červená LED.

V dalším výhodném provedení obsahuje zařízení modulátor intenzity excitačního záření.

V dalším výhodném provedení obsahuje zařízení kontrolní jednotku komunikující s depozičním systémem nanášejícím jednotlivé vrstvy tak, že kontrolní jednotka je schopná ovlivnit depoziční podmínky podle požadované tloušťky tenké vrstvy.

V dalším výhodném provedení se zařízení nebo jakékoliv jeho výše uvedené výhodné provedení použije pro detekci tlouštěk tenkých vrstev křemíku na křemíkovém waferu pro využití u fotovoltaických panelů.

V dalším výhodném provedení detekce tlouštěk tenkých vrstev fotovoltaických článků je možné umístit křemíkový wafer na posuvný pás, na kterém se pohybují wafery s deponovanými tenkými vrstvami.

Objasnění výkresů

Obr. 1 představuje algoritmus způsobu určení tloušťky tenkých vrstev podle předkládaného vynálezu a jeho výhodná provedení.

Obr. 2 představuje schématický nákres zařízení podle předkládaného vynálezu.

Obr. 3 představuje schématický nákres zařízení podle předkládaného vynálezu ve výhodných provedeních.

Obr. 4 představuje schématický nákres zařízení podle předkládaného vynálezu ve výhodném provedení zaměřeném na sestavu zdroje excitačního záření, detektoru a sadu filtrů.

Obr. 5 představuje detailní nákres části sestavy podle obrázku 4.

Obr. 6 zobrazuje záznam z měření fotoluminiscenční zobrazení pruhů amorfního křemíku buzené modrou excitací.

Obr. 7 zobrazuje záznam z měření fotoluminiscenční zobrazení pruhů amorfního křemíku buzené červenou excitací.

Obr. 8 zobrazuje výsledné zobrazení pruhů amorfního křemíku pomocí předkládaného vynálezu.

Obr. 9 představuje přímé porovnání výsledků získané způsobem podle předkládaného vynálezu (luminiscenční) s výsledky získanými pomocí Ramanovy spektroskopie.

Příklady uskutečnění vynálezu

Obr. 1 představuje kroky způsobu určení tloušťky tenké vrstvy 10. Tenká vrstva 10 musí být z materiálu schopného alespoň částečné absorpce excitačního záření nebo alespoň částečné absorpce luminiscenčního záření podkladového materiálu 11. Příkladem takovýchto materiálů je tenkovrstvý křemík, uhlíkové vrstvy, vrstvy GaAs nebo organicko-anorganických perovskitů.

Tenká vrstva 10 je umístěna na podkladovém materiálu 11. Příkladem kombinací tenké vrstvy 10, podkladového materiálu 11 a excitačních zdrojů 21 a 22 záření je křemíkový wafer, tenká vrstva amorfního křemíku a LED diody, s emisí okolo 625 nm a s emisí okolo 465 nm.

V prvním kroku způsobu podle vynálezu se ozáří tenká vrstva 10 na podkladovém materiálu 11 prvním zdrojem 21 excitačního záření. Pro případ křemíkového waferu s tenkou vrstvou amorfního

křemíku se vhodně zvolí první zdroj 21 jako červená LED dioda s emisí okolo 625 nm. Podkladový materiál 11 absorbuje excitační záření a v odezvě emituje luminiscenční záření, které prochází tenkou vrstvou 10. Současně nebo alespoň částečně současně se detekuje luminiscenční záření procházející tenkou vrstvou 10. Z detekovaného luminiscenčního záření se uloží do výpočetní jednotky 41 intenzita tohoto záření. V následujícím kroku se ozáří ta samá tenká vrstva 10 druhým excitačním zdrojem 22 záření a opět se současně, nebo alespoň částečně současně, detekuje luminiscenční záření podkladového materiálu 11 procházející tenkou vrstvou 10, přičemž do výpočetní jednotky 41 se uloží data o intenzitách. Detekce záření vždy prochází přes optický filtr 3, který se vhodně zvolí s ohledem na excitační záření, případně luminiscenční záření procházející tenkou vrstvou 10. Příklady vhodných optických filtrů 3 jsou např. GaAs wafer, vrstva organicko-anorganických perovskitů, interferenční filtry s vhodnou hranou. Excitační zdroje 21 a 22 jsou rovněž opatřeny filtry 321 a 322 tak, aby propustily záření o vlnové délce menší než 750 nm. Optický filtr 3 propouští záření o vlnové délce větší než 870 nm.

Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se měří zejména tenká vrstva 10 křemíku na křemíkovém waferu 11.

V dalším výhodném provedení je prvním zdrojem 21 excitačního záření modrá LED. V jiném provedení se použije jako excitační zdroj 21 záření například Xe výbojka. Ozařování se provádí přes filtr 321, ještě výhodněji přes sadu filtrů. Příklady jednotlivých filtrů jsou hranové interferenční filtry propouštějící vhodnou oblast spektra, případně barevné filtry.

V dalším výhodném provedení lze intenzitu excitačního záření měnit, čímž se změní hustota vybuzených nosičů náboje v podkladovém materiálu 11. Na základě modulace intenzit zdrojů 21 a 22 je možné určit kvantovou účinnost tenké vrstvy a tím i predikovat účinnost fotovoltaických článků.

V následujícím kroku způsobu podle vynálezu se porovnají zaznamenané intenzity luminiscenčního záření. Výpočet tloušťky je založen na počítačovém programu využívající algoritmus založeném na Lambertově zákonu absorpce. Konkrétně se v každém místě tenké vrstvy 10 porovnají intenzity uložené ve výpočetní jednotce 41, respektive dosadí se do vzorce podle Lambertova zákona (rovnice 1) a spočítá se tloušťka tenké vrstvy 10.

K provádění způsobu podle předkládaného vynálezu se výhodně využije zařízení zobrazené na obrázcích 2 a 3. Na obrázku 2 je zobrazen podkladový materiál 11, na kterém je nanesena tenká vrstva 10. Tenká vrstva 10 byla nanesena v depozičním systému 42 zobrazeném na obr. 3. Pomocí způsobu a zařízení podle předkládaného vynálezu se určí tloušťka tenké vrstvy 10.

Výhodně je podkladový materiál 11 umístěn na pásu 12, který pohybuje s podkladovým materiálem 11. Zařízení podle vynálezu dále obsahuje detekční a excitační systém 5, jehož součástí jsou alespoň dva zdroje 21 a 22 excitačního záření emitující záření o různých vlnových délkách, výhodně modrá a červená LED pro detekci tlouštěk tenkých vrstev 10 na křemíkovém waferu. Systém 5 dále obsahuje detektor 31, který je umístěn nad filtrem 3, který propouští luminiscenční záření procházející tenkou vrstvou 10 z podkladového materiálu 11. Systém 5 je dále spojen s výpočetní jednotkou 41, která monitoruje a ukládá intenzity detekované detektorem 31 a zpracovává informace o tloušťce tenké vrstvy 10. Výpočetní jednotka 41 může rovněž zobrazovat hodnoty tloušťky vrstev v reálném čase, což přináší výhodu okamžitého zhodnocení jakosti tenké vrstvy 10 v reálném provozu.

Ve výhodném provedení zařízení podle předkládaného vynálezu je výpočetní jednotka 41 dále napojena na depoziční systém 42 a je schopna ovládat depoziční podmínky nanášení tenké vrstvy 10 na podkladovém materiálu 11 podle informací o tloušťce tenké vrstvy 10 z předchozího měření. Pás 12 je výhodně spojen s depozičním systémem 42 tak, že podkladový materiál 11 s tenkou vrstvou 10 je měřen ihned po uskutečnění depozice tenké vrstvy 10.

Zdroje 21 a 22 excitačního záření jsou umístěny nad filtry 321 a 322, které filtrují excitační záření, přičemž filtr propouští záření o vlnové délce menší než 750 nm. Filtry 321 a 322 tak propouštějí takové záření, které je schopné excitovat náboje v podkladovém materiálu 11. Na druhou stranu, zdroje 21 a 22 excitačního záření mohou vyzařovat i záření o vlnových délkách v infračerveném spektru, což je například případ LED zdrojů. Filtry 321 a 322 efektivně odstraňují složky nežádoucího infračerveného záření pocházejících ze zdrojů 21 a 22 a filtr 3 na druhou stranu propustí pouze infračervené záření pocházející z podkladového materiálu 11.

Na obrázcích 4 a 5 je zobrazeno výhodné provedení systému 5 nad pásem 12 a pod detektorem 31. V jistém provedení může být filtr 3 součástí systému 5, tak jak je popisováno v následujícím odstavci. Systém 5 je oválného tvaru a sestává se z dolní části 51 a horní části 52. Dolní část 51 obsahuje v mezikruží filtry 321 a 322, které propouštějí excitační záření. Filtry 321 a 322, společně se zdroji 21 a 22, jsou vhodně střídavě umístěné tak, aby excitační záření pokrylo celou plochu tenké vrstvy 10. Horní část 52 obsahuje zdroje 21 a 22 excitačního a záření, které jsou umístěny nad příslušnými filtry 321 a 322. Uprostřed systému 5 je výběr (prázdný prostor) pro průchod luminiscenčního záření pocházejícího z tenké vrstvy 10, přičemž výhodně může být horní část 52 opatřena filtrem 3. Takovéto provedení může být výhodné zejména s ohledem na jednoduchou výměnu detektoru 31.

Výhodné provedení podle obrázku 4 a 5 dále umožňuje homogenní osvětlení tenké vrstvy excitačním zářením, přičemž se využije množství zdrojů 21 a 22. V konkrétním uspořádání podle tohoto příkladu uskutečnění se využily čtyři zdroje 21 a čtyři zdroje 22. Každý zdroj 21 a 22 byl opatřen filtrem 321, resp. 322, který byl umístěn do výběru v dolní části 51 sytému 5.

Naměřený snímek je nejdříve zbaven šumu pomocí gausovského vyhlazení. Parametry vyhlazení jsou závislé na optické soustavě provedení. Po vytvoření mapy tloušťky je možné provést odšumění naměřených dat pomocí metod založených na Fourierově transformaci.

Pro vzorky s nízkou úrovní excitovaného záření lze citlivost a přesnost měření zvýšit pomocí detekce více snímků jednoho vzorku ozářeného jedním monochromatickým světlem. Tyto snímky následně zprůměrovat nebo je spojit pomocí vhodného algoritmu. Například pomocí kapa-sigma clippingu. Dále se s obrázky zachází jako se získanými snímky ze snímače.

Experimentální výsledky

Z článku (2) je známa metoda měření tloušťky profilů tenkých vrstev pomocí Ramanovy spektroskopie. Tato metoda je pro časovou náročnost průmyslově prakticky nepoužitelná, ale je přesně kalibrovaná, a proto byla využita pro ověření přesnosti způsobu podle předkládaného vynálezu.

V rámci uskutečnění vynálezu původci provedli experiment popsaný níže. Obrázek 9 představuje porovnání tloušťky určené pomocí způsobu podle předkládaného vynálezu a pomocí Ramanovy spektroskopie.

Při realizaci měřicího zařízení byl způsob měření tloušťky tenké vrstvy 10 proveden na vzorku vrstvy amorfního křemíku (aSi:H) uloženém na podkladovém materiálu 11 sestávajícím se z waferu krystalického křemíku.

Jako jedno z možných uspořádání způsobu se tenká vrstva 10 amorfního křemíku ozářila modrým světlem. LED diody byly umístěny do kruhového umístění s otvorem uprostřed pro umístění detektoru 31 opatřeného filtrem 3. V rámci experimentu se zamezilo vyzařování LED diod v infračervené oblasti světla, které se může vyskytovat i u těchto zdrojů 21 a 22. Toho bylo docíleno využitím determálních skel s propustností světla o vlnových délkách pouze do 750 nm. Nad otvorem v excitačním kruhu byl umístěn detektor 31 s objektivem, který byl opatřen filtrem 3. Jako

detektor 31 byla použita křemíková CCD kamera s optimalizovanou citlivostí v NIR části spektra. Použitý filtr 3 byl oboustranně leštěný GaAs wafer.

Diody emitovaly excitační záření na celou plochu vzorku s měřenou tenkou vrstvou 10. Vhodným rozmístěním zdrojů 21 a 22 světla a difuzorů se zajistila rovnoměrnost osvětlení vzorku. Červená dioda emitovala světlo o střední vlnové délce 625 nm, zatímco modrá dioda emitovala světlo o střední vlnové délce 465 nm. Volba těchto vlnových délek je zejména vhodná pro absorpci vrstvou 10 vyrobenou z amorfního křemíku.

LED se výhodně použily z důvodu rychlosti měření při výrobním nebo kontrolním procesu ve výrobních halách. Na rozdíl od laserové spektroskopie je celý wafer ozářen a identifikován v jednom okamžiku. Navíc není nutné zaměřovat laserový paprsek na daný wafer, což přináší úsporu času. Křemíkový wafer jako celek, nebo jako součást většího celku, se může pohybovat po výrobní lince jako součást výrobního procesu a při pohybu se v jistém okamžiku zastaví, přičemž se spouští uvedený způsob měření nad danou částí vzorku.

Během ozáření vzorku modrým světlem se pomocí optického maticového detektoru 3 měřila fotoluminiscence způsobená excitací modrým světlem (obrázek 6).

V rámci experimentálního uspořádání byl detektor 31 vybaven filtrem 3 propouštějícím vyzářené infračervené světlo (vlnová délka záření je nad 870 nm).

Informace o fotoluminiscenci byla uložena do výpočetní jednotky 41 připojené k detektoru 31. Fotoluminiscence byla měřena optickým detektorem 31 citlivým v blízké infračervené oblasti. Zároveň bylo nutné odfiltrovat pomocí hranového filtru 3 s propustností nad 870 nm parazitní světlo z viditelné oblasti záření.

Wafer byl následně ozářen červeným světlem, přičemž fotoluminiscence byla detekována stejným detektorem 31 v závislosti na excitačním záření červeného světla (obrázek 7). Informace o fotoluminiscenční odezvě na červené záření byla opět uložena do výpočetní jednotky 41.

Pro každý obraz se použil maticový detektor schopný detekce fotoluminiscenčního (PL) záření. Lze využít detektory, jako jsou např. CCD, CMOS apod. Detektor PL 31 může být umístěn s výhodou kolmo k waferu. Geometrii lze definovat různými štěrbinami detektoru nebo definující oblastí křemíkového waferu z pohledu detektoru. Na pohybujícím se waferu se tedy vytvoří excitační podmínky a v ustáleném stavu se detekuje fotoluminiscenční záření vycházející z waferu.

Obrázek 8 představuje výsledné zobrazení pruhů amorfního křemíku, přičemž záznam odpovídá skutečné tloušťce tenké vrstvy 10, deponované na pyramidové textuře povrchu křemíkového waferu – podkladového materiálu 11.

Na obrázku 9 je zobrazeno srovnání obou metod. Tloušťka tenké vrstvy 10 byla určena nezávisle dvěma způsoby. První byl přesný, ale pomalý proces Ramanovy spektroskopie – spodní graf na obr. 9. V druhém případě se pak tloušťka tenké vrstvy 10 určila na základě způsobu podle předkládaného vynálezu – horní graf na obr. 9. Ze záznamu je dobře vidět změna tlouštěk tenké vrstvy 10 v závislosti na poloze, tj. přítomnost pruhů vzniklých při depozici přes stínicí masku. Ze záznamu je vidět tloušťka tenké vrstvy 10, která dosahuje výšky přibližně 45 nm. Ze záznamu je také pozorovatelné, že způsob podle předkládaného vynálezu je možné využít i pro detekci tloušťky do 10 nm, neboť detekovaný šum, a tím i způsobená chyba měření, dosahuje nanejvýš několik jednotek nm.

V jistých provedeních lze šum dále odstranit, resp. počítačově upravit pomocí vhodných počítačových programů, které výhodně umožňují určení tloušťky tenké vrstvy 10 v řádově jednotkách nm.

Průmyslová využitelnost

Předkládaný vynález představuje způsob a zařízení pro měření tloušťky tenkých vrstev. V jistém provedení lze vynález použít v průběhu výrobního procesu pro on-line monitorování tloušťky tenkých vrstev, přičemž měření se dále použije jako vodítko pro řízení kvality výrobního procesu.

Ve výhodném provedení lze úpravou tloušťky tenkých křemíkových vrstev, deponovaných na křemíkový wafer budoucích fotovoltaických článků, optimalizovat účinnosti přeměny světla v elektrickou energii.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob měření tloušťky tenké vrstvy (10) materiálu vykazující alespoň částečnou absorbanci excitačního záření nebo alespoň částečnou absorbanci luminiscenčního záření, přičemž tenká vrstva (10) je umístěna na podkladovém materiálu (11) mající luminiscenční vlastnosti, přičemž způsob obsahuje kroky:

a) ozáření tenké vrstvy (10) na podkladovém materiálu (11) prvním zdrojem (21) excitačního záření; a současnou, nebo alespoň částečně současnou
b) detekci a zaznamenání luminiscenčního záření emitovaného podkladovým materiálem (11) z odezvy na ozáření z prvního zdroje (21) excitačního záření; následující krokem
c) ozáření tenké vrstvy (10) na podkladovém materiálu (11) druhým zdrojem (22) excitačního záření; a současnou, nebo alespoň částečně současnou
d) detekci a zaznamenání luminiscenčního záření emitovaného podkladovým materiálem (11) z odezvy na ozáření z druhého zdroje (22) excitačního záření;
e) porovnání zaznamenaných luminiscenčních záření z kroku b) a d),

vyznačující se tím, že

- kroky detekce se provádějí přes optický filtr (3) propouštějící záření o vlnové délce větší než 870 nm; a
- kroky ozařování se provádějí přes optické filtry (321 a 322) propouštějící záření o vlnové délce menších než 750 nm; a přičemž
- porovnání obsahuje krok kalibrace naměřených dat, odšumění naměřených snímků a výpočet tloušťky pomocí algoritmu založeného na Lambertově zákonu absorpce.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se detekuje tenká vrstva (11) materiálu z křemíku, výhodně amorfního, mikrokrystalického, nebo polykrystalického křemíku; ještě výhodněji amorfního nebo polykrystalického křemíku dopovaného vodíkem; umístěná na waferu z krystalického křemíku.

3. Způsob podle kteréhokoliv z výše uvedených nároků, **vyznačující se tím**, že ozáření z excitačního zdroje (21, 22) se provádí LED.

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že první zdroj (21) excitačního záření emituje záření o střední vlnové délce 465 nm, výhodně modrá LED; a druhý zdroj (22) excitačního záření emituje záření o střední vlnové délce 625 nm, výhodně červená LED.

5. Způsob podle kteréhokoliv z výše uvedených nároků, **vyznačující se tím**, že se detekce provádí přes GaAs wafer absorbující excitační rozptýlené záření a determální skla, která absorbují infračervenou složku modrých 465 nm a červených 625 nm diod a/nebo detekovaného záření tak, aby nedocházelo k detekci parazitních signálů.

6. Způsob podle kteréhokoliv z výše uvedených nároků, **vyznačující se tím**, že kontrolní jednotka (41) zobrazuje vypočítanou tloušťku a komunikuje se systémem (42) deponující tenkou vrstvu (10).

7. Způsob podle kteréhokoliv z výše uvedených nároků, **vyznačující se tím**, že intenzita excitačního záření se mění.

8. Zařízení pro měření tloušťky tenké vrstvy (10) materiálu způsobem podle kteréhokoliv z výše uvedených nároků, přičemž materiál alespoň částečně absorbuje záření pocházející ze zdroje (21, 22) nebo alespoň částečně absorbuje luminiscenční záření pocházející z podkladového materiálu (11), přičemž zařízení obsahuje:

- zdroj (21, 22) monochromatického excitačního záření schopného emitovat elektromagnetické záření o alespoň dvou různých vlnových délkách po sobě;
- alespoň jeden detektor (31) nastavitelný tak, aby detekoval elektromagnetické záření emitované z podkladového materiálu (11) současně, nebo alespoň částečně současně, s emisí excitačního záření;

vyznačující se tím, že

- detektor (31) je opatřen filtrem (3) propouštějící elektromagnetické záření o vlnových délkách větších než 870 nm; a
- zdroje (21, 22) excitačního záření jsou opatřeny filtry (321 a 322) propouštějící záření o vlnových délkách menších než 750 nm; a přičemž zařízení dále obsahuje
- výpočetní jednotku (41) ukládající data o intenzitách elektromagnetického záření pocházejícího z podkladového materiálu (11) a zpracovávající data tak, že je uzpůsobená určit tloušťku tenké vrstvy (10) na základě Lambertova zákona absorpce.

9. Zařízení podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že prvním zdrojem (21) excitační záření jsou alespoň dvě LED emitující záření o střední vlnové délce okolo 465 nm, výhodně modrá LED; a druhý zdroj (22) excitačního záření emituje záření o střední vlnové délce okolo 625 nm, výhodně červená LED.

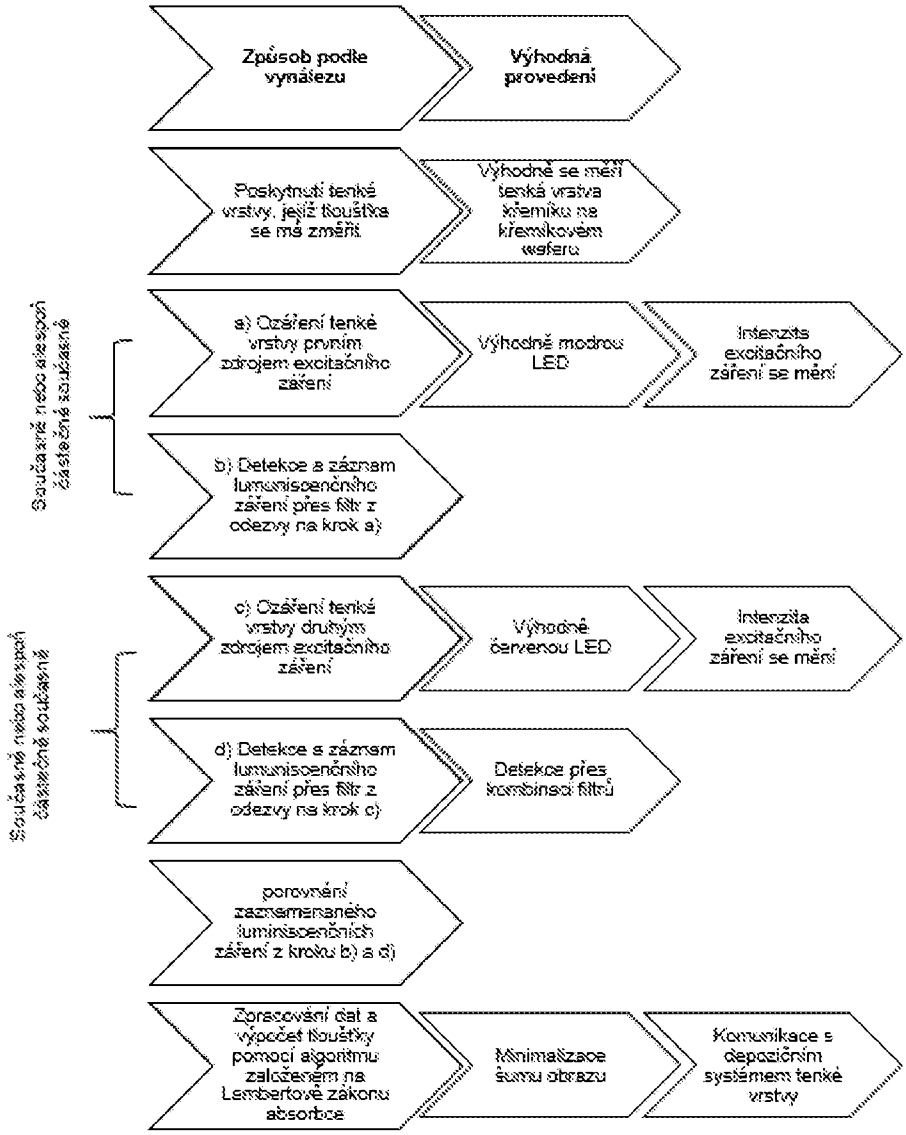
10. Zařízení podle kteréhokoliv z nároků 8 až 9, **vyznačující se tím**, že obsahuje modulátor intenzity excitačního záření.

11. Zařízení podle kteréhokoliv z nároků 8 až 10, **vyznačující se tím**, že obsahuje kontrolní jednotku (41) komunikující s depozičním systémem (42) nanášejícím jednotlivé vrstvy tak, že kontrolní jednotka (41) je schopná ovlivnit depoziční podmínky podle požadované tloušťky tenké vrstvy (10).

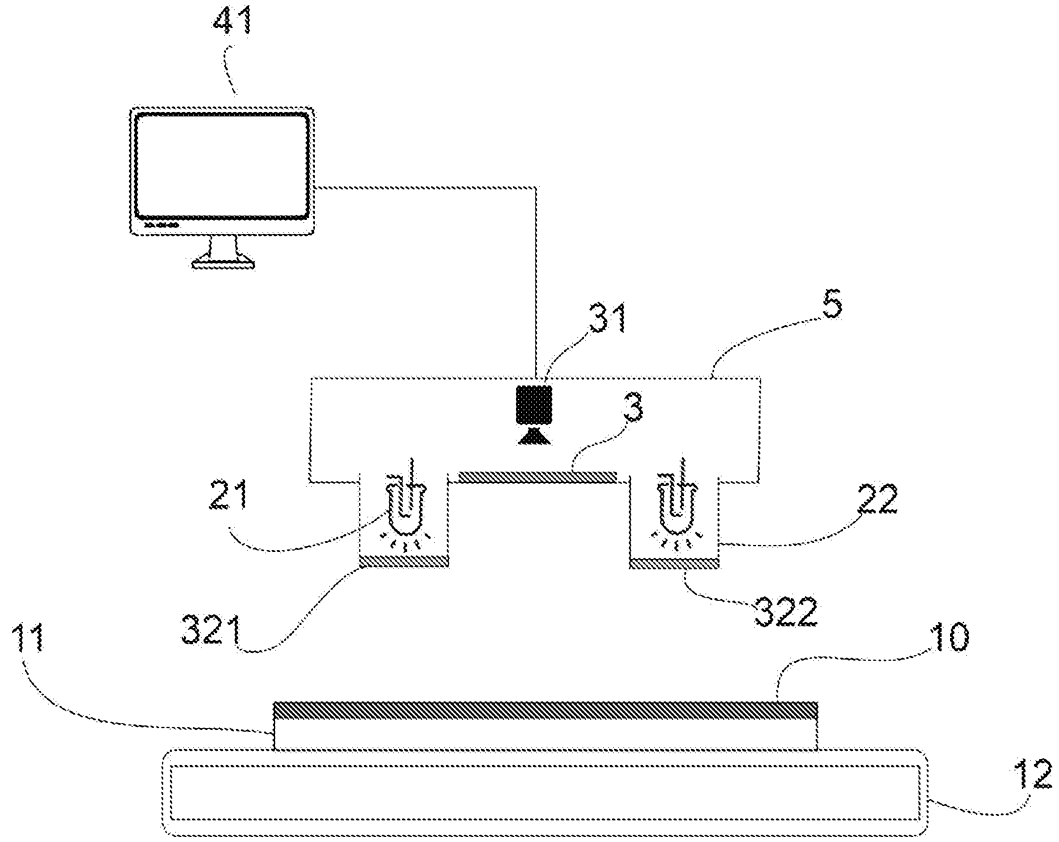
12. Zařízení vhodné pro detekci tloušťky tenkých vrstev (10) fotovoltaických článků obsahující zařízení podle kteréhokoliv z nároků 8 až 11, **vyznačující se tím**, že tenká vrstva (10) je tenká vrstva amorfního křemíku dopovaného vodíkem umístěném na waferu z krystalického křemíku.

13. Zařízení podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že zařízení dále obsahuje posuvný pás (12), na kterém se pohybují wafery z krystalického křemíku s deponovanými tenkými vrstvami (10).

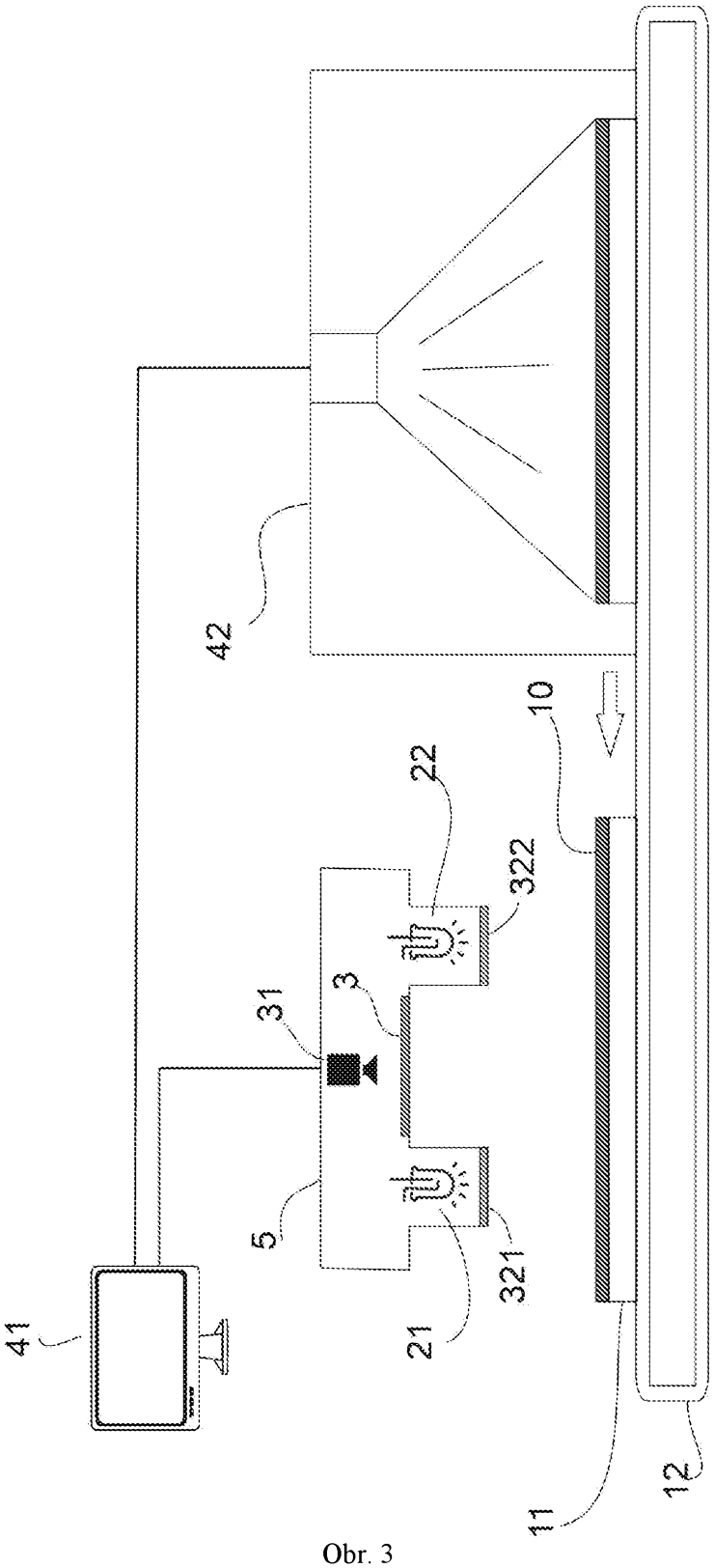
9 výkresů


Způsob podle vynálezu
Výhodná provedení
Poskytnutí tenké vrstvy, jejíž tloušťka se má změřit
Výhodně se měří tenká vrstva křemíku na křemíkovém waferu
Současně nebo alespoň částečně současně
a) Ozáření tenké vrstvy prvním zdrojem excitačního záření
Výhodně modrou LED
Intenzita excitačního záření se měří
b) Detekce a záznam luminiscenčního záření přes filtr z odezvy na krok a)
Současně nebo alespoň částečně současně
c) Ozáření tenké vrstvy druhým zdrojem excitačního záření
Výhodně červenou LED
Intenzita excitačního záření se měří
d) Detekce a záznam luminiscenčního záření přes filtr z odezvy na krok c)
Detekce přes kombinaci filtrů
porovnání zaznamenaného luminiscenčních záření z kroku b) a d)
Zpracování dat a výpočet tloušťky pomocí algoritmu založeném na Lambertově zákonu absorbce
Minimalizace šumu obrazu
Komunikace s depozičním systémem tenké vrstvy

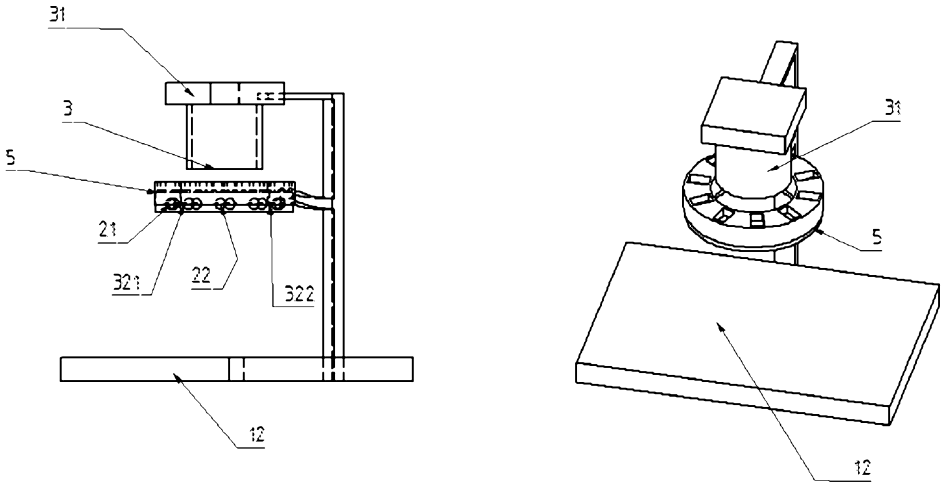
Obr. 1



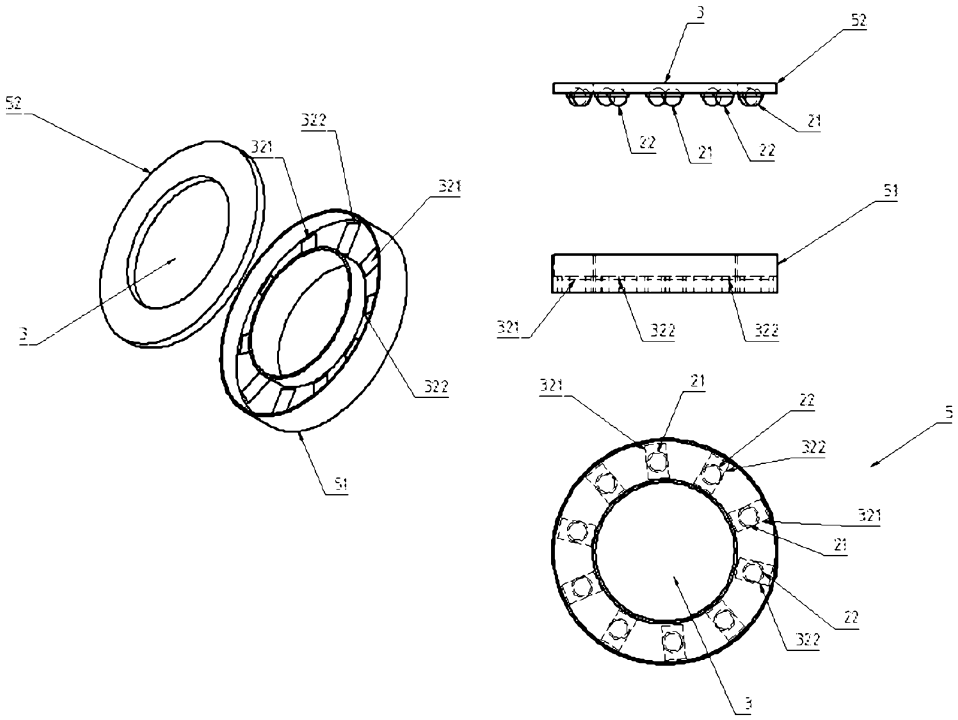
Obr. 2



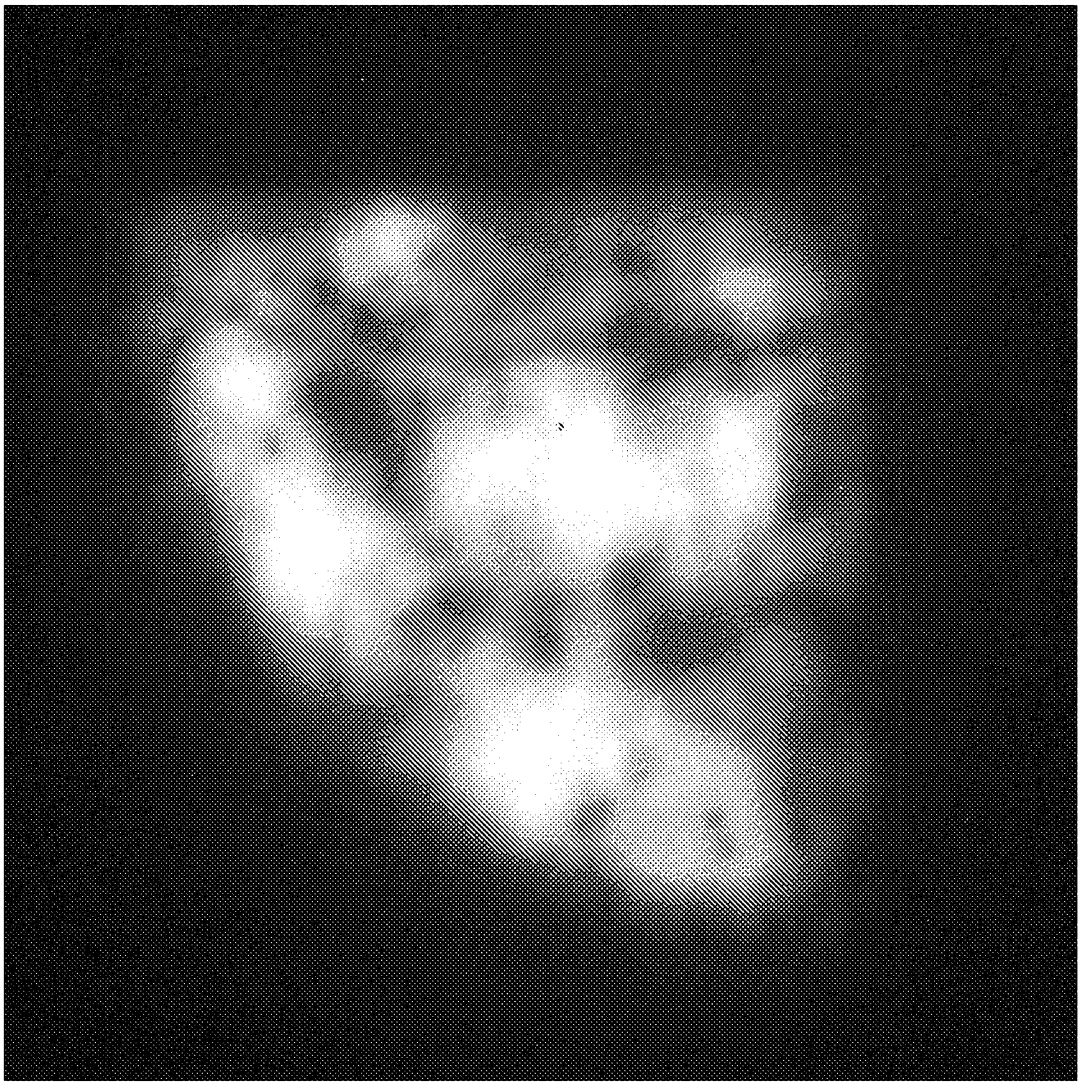
Obr. 3



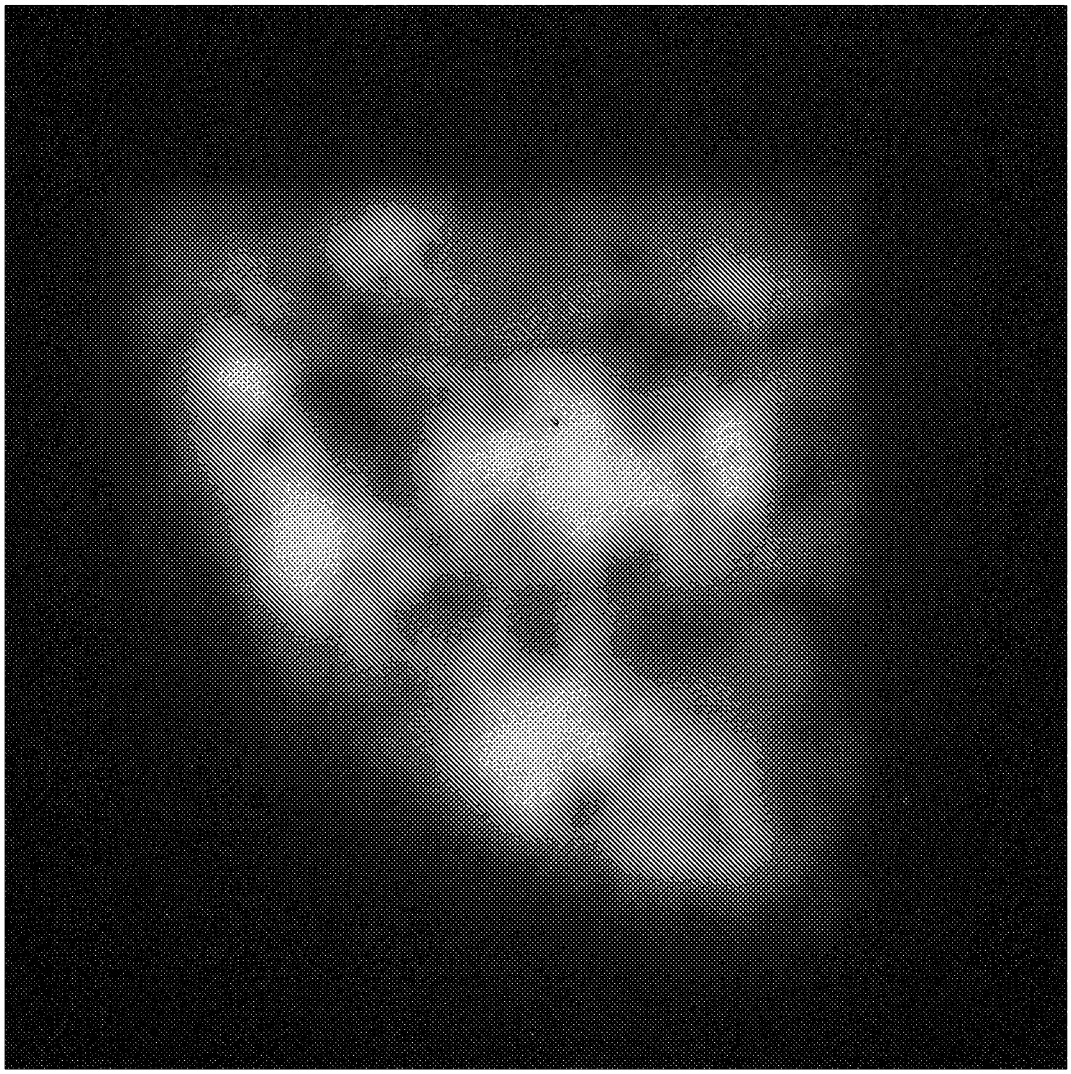
Obr. 4


52
322
321
321
3
322
51
3
52
21
22
21
22
51
321
322
322
321
21
22
322
5
321
21
22
322
3

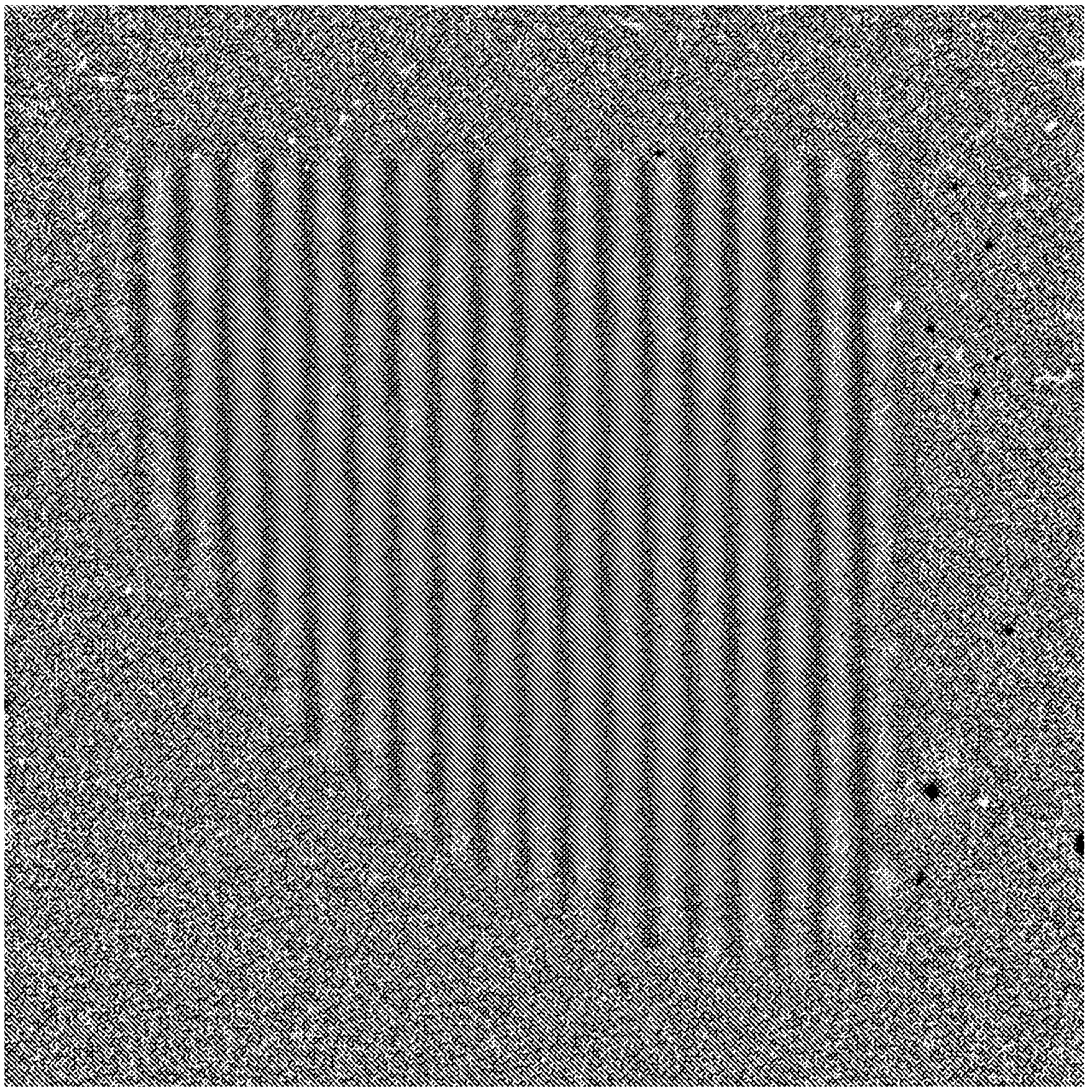
Obr. 5



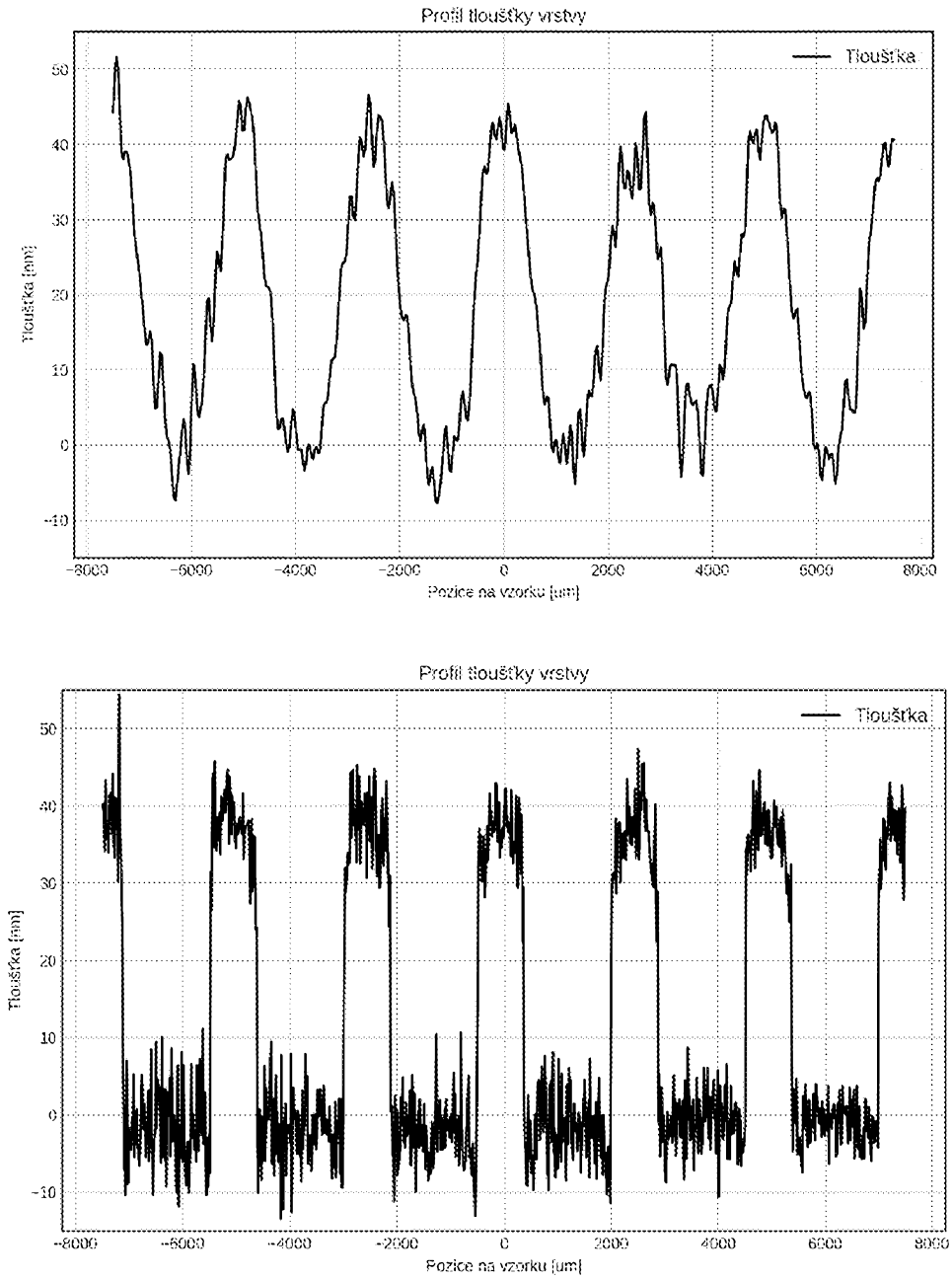
Obr. 6



Obr. 7



Obr. 8


Profil tloušťky vrstvy
Tloušťka
Tloušťka [nm]
50
40
30
20
10
0
-10
-8000
-6000
-4000
-2000
0
2000
4000
6000
8000
Pozice na vzorku [um]
Profil tloušťky vrstvy
Tloušťka
Tloušťka [nm]
50
40
30
20
10
0
-10
-8000
-6000
-4000
-2000
0
2000
4000
6000
8000
Pozice na vzorku [um]

Obr. 9