(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Februar 2017 (16.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/025554 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 14/08 (2006.01) *C23C 14/32* (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/069020

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2016 (10.08.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 215 434.3
13. August 2015 (13.08.2015) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **WOLKE, Winfried**; Klarastraße 47, 79106 Freiburg (DE). **RENTSCH, Jochen**; Erbsenreute 6, 79312 Emmendingen (DE).

(74) Anwälte: **GOEDEN, Christian** et al.; FRIESE GOEDEN Patentanwälte, Widenmayerstraße 49, 80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

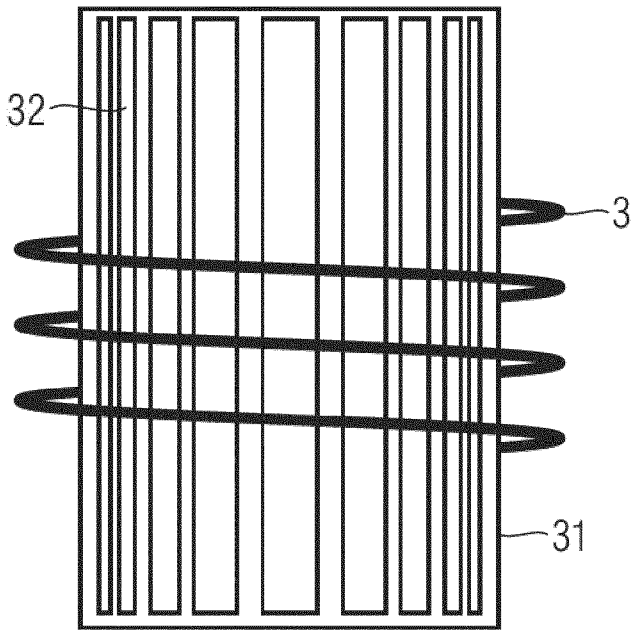
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title**: METHOD AND DEVICE FOR THE DEPOSITION OF THIN LAYERS

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ABSCHEIDUNG DÜNNER SCHICHTEN

Fig. 3



(57) **Abstract**: The invention relates to a method for depositing thin layers (10), which contain or consist of TCO, onto at least one substrate (1), wherein at least one starting material (40) arranged in a container (4) is evaporated in a vacuum chamber (20), the components of the layer (10) being in a stoichiometric ratio and the particles (45) rising from the container (4) prior to depositing on the substrate (1) penetrate a plasma zone (35).

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten (10), welche TCO enthalten oder daraus bestehen, auf zumindest einem Substrat (1), wobei zumindest ein sich in einem Gefäß (4) befindliches Ausgangsmaterial (40) in einer Vakuumkammer (20) verdampft wird, wobei in dem Gefäß die Bestandteile der Schicht (10) in stöchiometrischem Verhältnis vorliegen und die vom Gefäß (4) aufsteigenden Partikel (45) vor dem Abscheiden auf dem Substrat (1) eine Plasmazone (35) durchdringen.

WO 2017/025554 A1

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung dünner Schichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten, welche TCO enthalten oder daraus bestehen, auf zumindest einem Substrat, wobei zumindest ein sich in einem Gefäß befindliches Ausgangsmaterial in einer Vakuumkammer verdampft und auf dem Substrat niedergeschlagen wird. Solche Verfahren können beispielsweise zur Beschichtung von photovoltaischen Zellen oder OLED-Displays verwendet werden. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Aus K. Ellmer und T. Welzel: Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin film: rule of energetic particle bombardment, J. Mater. Res., Vol. 27, No. 5, 14. Mai 2012 ist bekannt, dünne Schichten, welche TCO enthalten oder daraus bestehen, durch CVD-Verfahren aus einem Plasma abzuscheiden. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass bei der Abscheidung der Schicht Röntgenstrahlung und/oder hochenergetische Ionen auf das Substrat treffen, welche das Substrat oder die aufwachsende Schicht schädigen. Dies kann nachteilige Auswirkungen auf die optischen und/oder elektronischen Eigenschaften der Schicht haben.

Ausgehend vom Stand der Technik liegt der Erfindung somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten anzugeben, welche TCO enthalten oder daraus bestehen und welches eine verbesserte Schichtqualität bereitstellen kann.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, eine Schicht aus TCO mittels Ionenplattieren abzuscheiden. Hierzu wird das Ausgangsmaterial bzw. der Precursor zur Abscheidung der Schicht als Feststoff in eine Vakuumkammer eingebracht. Der Precursor kann sich in einem Gefäß befinden, welches zumindest einseitig offen ausgeführt ist und welches aus einem wärmebeständigen Material besteht, beispielsweise einer Keramik. Das Gefäß kann in an sich bekannter Weise beheizt werden, beispielsweise durch Widerstandsheizung, durch Elektronenstoßheizung, durch eine Induktionsheizung und/oder durch Einwirken einer Infrarotstrahlungsquelle. Die Zufuhr thermischer Energie führt zum Verdampfen des Precursors.

Auf der Sichtlinie der Öffnung des Gefäßes ist das für die Abscheidung vorgesehene Substrat angeordnet, sodass der aus dem Gefäß aufsteigende Dampf auf dem Substrat niedergeschlagen wird. Dies führt zum Kondensieren des gasförmigen Precursors, wobei sich die gewünschte dünne Schicht bildet.

Zwischen dem Gefäß und dem Substrat befindet sich eine Plasmazone, welche ein Inertgas enthält oder daraus besteht. Beim Durchdringen dieser Plasmazone werden die vom Gefäß aufsteigenden Partikel teilweise ionisiert, wodurch sich positive und/oder negative Ionen bilden können. Diese elektrisch geladenen Partikel können zumindest teilweise mit höherer Energie auf das Substrat auftreffen, wodurch die aufwachsende Schicht modifiziert wird. Beispielweise können schwach anhaftende Verunreinigungen durch den geladenen Partikelstrom desorbiert werden, sodass die Schicht mit größerer Reinheit aufwächst. Ebenso können Atome bzw. Moleküle, welche sich auf Gitterfehlstellen befinden, desorbiert werden, sodass die aufwachsende dünne Schicht aufgrund des Teilchenbeschusses eine verbesserte Morphologie oder Kristallstruktur aufweist. Dies kann zu verbesserten optischen und/oder elektronischen Eigenschaften führen.

Erfindungsgemäß wird nun vorgeschlagen, die Precursoren, d.h. die Bestandteile der dünnen Schicht, in stöchiometrischem Verhältnis in das Gefäß einzubringen. Zu Beginn des Verfahrens enthält das Gefäß somit im Wesentlichen das identische Material, welches sich später als dünne Schicht auf dem Substrat wiederfindet. Dies vermeidet die Verwendung von Reaktivgasen, welche sowohl das Substrat als auch die Precursoren im Gefäß kontaminieren können, sodass eine Schicht mit verschlechterten Eigenschaften erzeugt wird oder das Schichtwachstum vollständig zum Erliegen kommt. Weiterhin werden die aus dem Gefäß verdampften Precursoren im Plasma nur in niedrige Ladungszustände umgeladen. Darüber hinaus ist der Ionisierungsgrad im Plasma geringer als bei bekannten Sputterverfahren oder CVD-Verfahren, sodass weniger geladene Teilchen auf die Oberfläche des Substrats auftreffen. Eine Schädigung des Substrats wird dadurch vermieden. Schließlich weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, dass bei der thermischen Verdampfung der Precursoren im Gefäß keine hochenergetische Röntgenstrahlung entsteht, welche durch elektronische Anregung zur Desorption anhaftender Adsorbate vom Substrat führen würde. Hierdurch kann die Schichtqualität des auf dem Substrat abgeschiedenen TCO-Materials verbessert werden.

Das erfindungsgemäß verwendete Substrat kann beispielsweise eine photovoltaische Zelle sein oder eine solche enthalten. Das Verfahren kann zur vollflächigen Abscheidung der dünnen Schicht auf dem Substrat eingesetzt werden. In anderen Ausführungsformen der Erfindung kann lediglich eine Teilfläche des Substrats beschichtet werden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Substrat eine OLED sein oder solche enthalten. Allgemein kann die erfindungsgemäße Schicht aus einem TCO-Material stets dort vorteilhaft eingesetzt werden, wo dem Substrat ein elektrischer Strom zugeführt werden soll oder ein elektrischer Strom aus dem Substrat abgeführt werden soll. Aufgrund der Transparenz des

Schichtmaterials bleibt ein Lichtzutritt bzw. ein Lichtaustritt aus dem Substrat weiterhin möglich.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Plasma in der Plasmazone ein Inertgas enthalten oder daraus bestehen. Dieses reagiert nicht mit dem Precursor im Gefäß und nicht mit der auf dem Substrat entstehenden dünnen Schicht, sodass die Prozesskontrolle vereinfacht sein kann. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Plasma in der Plasmazone Argon enthalten oder daraus bestehen. Dieses Edelgas ist chemisch inert und leicht verfügbar, was die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erleichtert. Als Inertgas kann in einigen Ausführungsformen der Erfindung Argon und/oder Xenon verwendet werden.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Plasma in der Plasmazone ein induktiv gekoppeltes Plasma sein. Dieses entsteht durch ein an einer Spule anliegendes Hochfrequenzfeld, welches die Plasmazone in etwa ringförmig umgibt. Das Hochfrequenzfeld der Spule kann beispielweise eine Frequenz zwischen etwa 20 MHz und etwa 50 MHz aufweisen.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Plasma in der Plasmazone ein Mikrowellenplasma sein. Dieses entsteht, wenn eine Spannung von etwa 2 GHz bis etwa 10 GHz an eine Elektrode in der Vakuumkammer angelegt wird.

In wiederum einer anderen Ausführungsform kann das Plasma in der Plasmazone ein ECR-Plasma sein. Hierzu liegt die Plasmazone im Einflussbereich eines Magneten. Sodann wird in die Plasmazone mittels eines Wellenleiters eine Mikrowellenstrahlung eingestrahlt, beispielsweise im Frequenzbereich zwischen etwa 2 GHz und etwa etwa 10 GHz. Das ECR-Plasma heizt selektiv das Elektronengas, sodass die Ionenrümpfe vergleichsweise kalt bleiben.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Substrat mit einer Vorspannung beaufschlagt werden. Die Vorspannung kann in einigen Ausführungsformen der Erfindung eine Gleichspannung sein. Hierdurch werden Ionen eines vorgebbaren Ladungszustands auf das Substrat beschleunigt. Ionen des jeweils anderen Ladungszustands werden vom Substrat ferngehalten. Durch Einstellen der Vorspannung zwischen etwa 2 V und etwa 100 V kann die kinetische Energie und der Ladungszustand der auftreffenden Partikel kontrolliert werden. Hierdurch können die Eigenschaften der aufwachsenden Schichten in weiten Grenzen eingestellt werden.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann die Plasmazone von zumindest einem Opferelement zumindest teilweise begrenzt sein. Das Opferelement verhindert, dass Elektroden oder Spulen der Plasmaerzeugungseinrichtung mit dem TCO-Material aus dem Gefäß beschichtet werden. Da dieses elektrisch leitfähig ist, könnte eine solche parasitäre Beschichtung auf den Komponenten der Plasmaerzeugungseinrichtung deren Effizienz vermindern oder den Betrieb unmöglich machen. Die erfindungsgemäß vorgesehenen Opferelemente können in einigen Ausführungsformen der Erfindung so ausgestalten sein, dass diese nur jeweils vergleichsweise kleine Flächen bedecken, sodass sich keine Wirbelströme in den Opferelementen ausbilden. Alternativ oder zusätzlich können die Opferelemente leicht ausgetauscht werden, wenn diese durch parasitäre Beschichtungen zu stark verunreinigt sind. Da die Opferelemente einfacher und kostengünstiger auszutauschen sind als die aktiven Komponenten der Plasmaerzeugungseinrichtung, können die Stillstandszeiten und die Beschichtungskosten minimiert sein.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Opferelement ein Dielektrikum enthalten oder daraus bestehen. Dies führt dazu, dass sich in dem Opferelement keine Wirbelströme ausbilden, welche elektrische oder magnetische Felder

von der Plasmazone abschirmen, sodass der Betrieb des Plasmas zum Erlegen kommen würde.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung können mehrere Opferelemente hintereinander angeordnet sein, sodass die parasitäre Beschichtung von Komponenten der Plasmaerzeugungseinrichtung mit größerer Sicherheit verhindert wird. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann zumindest ein ersten Opferelement und zumindest ein zweites Opferelement vorhanden sein.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das TCO-Material Sauerstoff und zumindest ein Metall enthalten. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das Metall ausgewählt sein aus Indium und/oder Zinn und/oder Zink und/oder Aluminium und/oder Kadmium und/oder Kupfer und/oder Gallium. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das TCO-Material zwei verschiedene Metalle und Sauerstoff enthalten. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das TCO-Material mit einem Dotierstoff versehen sein, um vorgebbare Werte für die elektrische Leitfähigkeit und/oder vorgebbare optische Eigenschaften zu erzielen.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann ein Dotierstoff gasförmig oder als Dampf in die Plasmazone eingebracht werden und zusammen mit dem aus dem Gefäß verdampften TCO-Material auf dem Substrat niedergeschlagen werden, um dort eine dotierte TCO-Schicht zu erzeugen.

In anderen Ausführungsformen der Erfindung kann sich der Dotierstoff zusammen mit dem TCO-Material in dem Gefäß befinden, sodass aus dem Gefäß sämtliche Konstituenten der dotierten TCO-Schicht verdampfen und in Richtung des Substrats emittiert werden.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann der Dotierstoff ausgewählt sein aus Phosphor, Antimon, Arsen,

Bor, Gallium, Aluminium und/oder Indium. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann der Dotierstoff ein Element der III. oder V. Hauptgruppe enthalten oder daraus bestehen. Hierbei können Elemente der V. Hauptgruppe, beispielsweise Phosphor, Antimon oder Arsen, eine n-Leitfähigkeit des TCO-Materials bewirken. Elemente der III. Hauptgruppe, beispielsweise Bor, Gallium, Aluminium oder Indium, können eine p-Leitfähigkeit des TCO-Materials bewirken.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens näher erläutert werden. Dabei zeigt

Figur 1 den Querschnitt durch eine photovoltaische Zelle.

Figur 2 zeigt den Querschnitt durch eine Vorrichtung, mit welcher das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Figur 3 zeigt beispielhaft eine Plasmaerzeugungseinrichtung im Längsschnitt.

Figur 4 zeigt die Plasmaerzeugungseinrichtung gemäß Figur 3 im Querschnitt.

Figur 1 zeigt ein Substrat 1, welches Teil einer photovoltaischen Zelle sein kann. Im Substrat 1 sind in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Ionenimplantation oder durch Diffusion, n- und p-leitende Bereiche erzeugt, sodass sich ein pn-Übergang ausbildet.

Eintreffende elektromagnetische Strahlung kann im Substrat 1 absorbiert werden, sodass sich Elektron-Loch-Paare bilden. Diese können über zumindest einen Vorderseitenkontakt 11 und zumindest einen Rückseitenkontakt 12 als elektrische Spannung bzw. elektrischer Strom abgegriffen werden.

Die in Figur 1 beispielhaft gezeigte photovoltaische Zelle ist mit einer Schicht 10 versehen, welche zumindest ein TCO enthält oder daraus besteht. Die Schicht 10 ist somit einerseits optisch transparent, um das Eindringen von Licht in das Substrat 1 zu ermöglichen. Andererseits ist die Schicht 10 auch elektrisch leitfähig, sodass der Strom aus dem Substrat 1 zum Vorderseitenkontakt 11 geleitet werden kann.

Der Rückseitenkontakt 12 kann vollflächig hergestellt sein und ein Metall oder eine Legierung enthalten. Optional kann auch zwischen dem Substrat 1 und dem Rückseitenkontakt 12 eine in Figur 1 nicht dargestellte Zwischenschicht vorhanden sein. Die Zwischenschicht kann ebenfalls ein TCO-Material enthalten oder daraus bestehen.

Figur 2 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Schicht 10.

Die Vorrichtung 2 enthält eine Vakuumkammer 20, welche mit einer Mehrzahl kaskadierter Vakuumpumpen 21 und 22 evakuiert werden kann. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann in der Vakuumkammer 20 ein Hochvakuum erzeugt werden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann der Restgasdruck in der Vakuumkammer 20 weniger als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar oder weniger als $1 \cdot 10^{-7}$ mbar oder weniger als $5 \cdot 10^{-8}$ mbar betragen.

In der Vakuumkammer 20 befindet sich ein Substrathalter 25, welcher dazu eingerichtet ist, zumindest ein Substrat 1 aufzunehmen. In anderen Ausführungsformen der Erfindung kann auch eine Mehrzahl von Substrathaltern 25 vorhanden sein oder der Substrathalter 25 kann dazu eingerichtet sein, eine Mehrzahl von Substraten 1 aufzunehmen. Das Substrat 1 kann beispielsweise die in Figur 1 dargestellte photovoltaische Zelle sein oder eine OLED, welche mit einem transparenten, elektrisch leitfähigen Kontakt versehen werden soll.

Weiterhin befindet sich im Inneren der Vakuumkammer 20 eine Spule 3. Die Spule 3 kann mit einer Wechselspannungsquelle V_{RF} verbunden sein. Die Wechselspannungsquelle kann in einigen Ausführungsformen der Erfindung einen Wechselstrom mit einer Frequenz zwischen etwa 20 MHz und etwa 60 MHz bereitstellen. Bei Betrieb der Spannungs- bzw. Stromquelle V_{RF} wird in der Spule ein magnetisches Wechselfeld erzeugt, welches induktiv an das im Inneren der Spule befindliche Gasvolumen koppelt.

In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann zum Betrieb der Vorrichtung in den von der Spule 3 umgrenzten Raum ein Inertgas zugeführt werden, beispielsweise Argon. Dieses bildet bei Betrieb der Stromquelle V_{RF} ein Plasma, welches die Plasmazone 35 ausfüllt. Sofern die Schicht 10 einen Dotierstoff enthalten soll, kann dieser in einigen Ausführungsformen der Erfindung ebenfalls im Plasma enthalten sein und dort mit der Oberfläche der aufwachsenden Schicht 35 reagieren.

Weiterhin befindet sich in der Vakuumkammer 20 ein Gefäß 4, welches das Material der abzuscheidenden Schicht 10 in stöchiometrischem Verhältnis enthält. Sofern die Schicht 10 beispielsweise Indium-Zinn-Oxid mit der Summenformel $(In_2O_3)_{0,9}$ $(SnO_2)_{0,1}$ enthält, so wird auch diese Verbindung als Ausgangsmaterial bzw. Precursor 40 in das Gefäß 4 eingebracht.

Zur Schichtabscheidung wird das Gefäß 4 mit einer in Figur 2 nicht dargestellten Heizvorrichtung erwärmt. Die Heizvorrichtung kann beispielsweise eine unterhalb des Gefäßes 4 befindliche Elektronstoßheizung oder eine Widerstandsheizung oder eine Induktionsheizung umfassen. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann auch eine intensive Infrarotstrahlungsquelle, beispielsweise ein CO_2-Laser, zur thermischen Verdampfung des Precursors 40 verwendet werden.

Der verdampfende Precursor 40 bildet einen Nebel bzw. eine Partikelwolke 45, welche in Richtung des Substrats 1 driftet. Hierbei durchqueren die Partikel die Plasmazone 35, sodass diese zumindest teilweise umgeladen werden.

Am Substrathalter 25 befindet sich eine Vorspannung V_{DC}, welche geladene Partikel aus der Plasmazone 35 in Richtung des Substrats 1 beschleunigt. Hierdurch wird auf dem Substrat 1 die gewünschte Schicht 10 durch Ionenplattieren abgeschieden.

Nachdem die Schicht 10 in der gewünschten Schichtdicke abgeschieden wurde, wird die Heizung des Gefäßes 4 abgeschaltet, sodass der Partikelstrom 45 zum Erliegen kommt. Zeitgleich, früher oder später wird dann auch die Stromquelle V_{RF} abgeschaltet, sodass das Plasma in der Plasmazone 35 erlischt. Schließlich kann das Substrat 1 entweder über eine Schleuse oder durch Belüften der Vakuumkammer 20 entnommen werden.

Anhand der Figuren 3 und 4 wird eine Plasmaerzeugungseinrichtung erläutert, welche in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung einsetzbar ist.

Diese enthält eine Spule 3 wie vorstehend bereits beschrieben. Diese dient der Erzeugung eines magnetischen Wechselfelds, welches ein im Spuleninneren befindliches Gas ionisiert. Hierdurch kommt es zur Ausbildung einer Plasmazone 35, wie in Figur 4 dargestellt.

Da die TCO-Schicht auch als parasitäre Schicht auf der Spule abgeschieden werden kann, kann es durch diese leitfähige Beschichtung auf der Spule 3 zur Ausbildung von Wirbelströmen auf der Oberfläche der Spule kommen, sodass entweder kein Plasma mehr erzeugt werden kann oder zumindest der Energieeinsatz zur Aufrechterhaltung des Plasmas ansteigt.

Um zu verhindern, dass die Spule 3 mit dem verdampften Precursor 45 aus dem Gefäß 4 in Kontakt kommt, befindet sich ein erstes Opferelement 31 im Inneren der Spule 3. Das Opferelement 31 kann ein Dielektrikum enthalten oder daraus bestehen. Beispielsweise kann das Opferelement 31 eine Keramik oder ein Kunststoff sein. Um den bei Betrieb der Vorrichtung auftretenden Temperaturen Stand zu halten, kann das Opferelement 31 z.B. Polyimid, Polytetrafluoräthylen oder Aluminiumoxid enthalten oder daraus bestehen. Das erste Opferelement 31 ist im dargestellten Beispiel rohrförmig mit einem runden Querschnitt ausgeführt und in etwa konzentrisch zur Spule 3 angeordnet.

Um zu verhindern, dass nun auf dem ersten Opferelement 31 seinerseits wieder eine elektrisch leitfähige TCO-Beschichtung abgeschieden wird, befindet sich im Inneren des konzentrisch zur Spule 3 angeordneten ersten Opferelements 31 zumindest ein zweites Opferelement 32. Im dargestellten Ausführungsbeispiel sind 6 zweite Opferelemente 32 vorhanden, welche jeweils durch einen Spalt 33 von einander beabstandet sind. In anderen Ausführungsformen der Erfindung kann die Anzahl der zweiten Opferelemente 32 größer oder geringer sein und beispielsweise zwischen etwa 3 und etwa 20 betragen.

Die kleineren Opferelemente 32 verhindern, dass sich eine großflächige TCO-Beschichtung ausbildet, in welcher sich bei Betrieb des magnetischen Wechselfelds Wirbelströme bilden, welche das von der Spule erzeugte Feld 3 abschirmen. Wie in Figur 3 ersichtlich, sind die zweiten Opferelemente 32 als vergleichsweise schmale, jedoch lange Streifen ausgebildet, sodass sich in diesen keine zirkulär verlaufenden Wirbelströme ausbilden können, welche dem Magnetfeld der Spule 3 entgegenwirken.

Die Spalte 33 zwischen den zweiten Opferelementen 32 sind so gewählt, dass die Diffusion des gasförmigen Precursors auf

die Rückseite der zweiten Opferelemente 32 und damit in Richtung auf das erste Opferelement 31 stark unterdrückt ist. Somit bildet sich auch auf dem ersten Opferelement 31 keine vollflächige, leitfähige Beschichtung.

Auf diese Weise kann die Betriebsdauer der Vorrichtung vergrößert werden, so dass mehrere Substrate 1 hintereinander in der gewünschten Weise beschichtet werden können, ohne dass eine zeitaufwändige Wartung der Beschichtungsanlage erforderlich ist.

In unterschiedlichen Ausführungsformen der Erfindung kann die Schicht 10 beispielsweise folgende TCO-Materialen enthalten:

1. SnO_2 mit den optionalen Dotierstoffen: Sb, F, As, Nb und/oder Ta

2. In_2O_3 mit den optionalen Dotierstoffen: Sn, Ge, Mo, F, Ti, Zr, Mo, Hf, Nb, Ta, W, Te, H und/oder Ce

3. ZnO mit den optionalen Dotierstoffen: Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr und/oder Hf

4. CdO mit den optionalen Dotierstoffen: In und/oder Sn

5. Ga_2O_3

6. $ZnO\text{-}SnO_2$ als Verbindungen: Zn_2SnO_4 und/oder $ZnSnO_3$

7. $ZnO\text{-}In_2O_3$ als Verbindungen: $Zn_2In_2O_5$ und/oder $Zn_3In_2O_6$

8. $In_2O_3\text{-}SnO_2$ als Verbindung: $In_4Sn_3O_{12}$

9. $CdO\text{-}SnO_2$ als Verbindungen: Cd_2SnO_4 und/oder $CdSnO_3$

10. $CdO\text{-}In_2O_3$ als Verbindung: $CdIn_2O_4$

11. $MgIn_2O_4$

12. $GaInO_3$, $(Ga, In)_2O_3$ mit den optionalen Dotierstoffen: Sn und/oder Ge

13. CdSb2O6 mit dem optionalen Dotierstoff: Y

14. $Zn\text{-}In_2O_3\text{-}SnO_2$ als Verbindung: $Zn_2In_2O_5\text{-}In_4Sn_3O_{12}$

15. $CdO\text{-}In_2O_3\text{-}SnO_2$ als Verbindung: CdIn2O4-Cd2SnO4

16. $ZnO\text{-}CdO\text{-}In_2O_3\text{-}SnO_2$

17. CuO_2 mit den optionalen Dotierstoffen: Al, Sc, Y, In, Ga, Cr und/oder Mg

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die dargestellten Ausführungsformen beschränkt. Die vorstehende Beschreibung ist daher nicht als beschränkend, sondern als erläuternd anzusehen. Die nachfolgenden Ansprüche sind so zu verstehen, dass ein genanntes Merkmal in zumindest einer Ausführungsform der Erfindung vorhanden ist. Dies schließt die Anwesenheit weiterer Merkmale nicht aus. Sofern die Ansprüche und die vorstehende Beschreibung „erste" und „zweite" Ausführungsformen definieren, so dient diese Bezeichnung der Unterscheidung zweier gleichartiger Ausführungsformen, ohne eine Rangfolge festzulegen.

Ansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung dünner Schichten (10), welche TCO enthalten oder daraus bestehen, auf zumindest einem Substrat (1), wobei zumindest ein sich in einem Gefäß (4) befindliches Ausgangsmaterial (40) in einer Vakuumkammer (20) verdampft wird, dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Gefäß die Bestandteile der Schicht (10) in stöchiometrischem Verhältnis vorliegen und
die vom Gefäß (4) aufsteigenden Partikel (45) vor dem Abscheiden auf dem Substrat (1) eine Plasmazone (35) durchdringen, wobei das Plasma in der Plasmazone (35) ein Inertgas enthält oder daraus besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma in der Plasmazone (35) Argon und/oder Xenon enthält oder daraus besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Plasma in der Plasmazone (35) ausgewählt ist aus einem induktiv gekoppelten Plasma und/oder einem Mikrowellenplasma und/oder einem ECR-Plasma.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit einer Vorspannung (V_{DC}) beaufschlagt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorspannung (V_{DC}) eine Gleichspannung ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmazone (35) von zumindest einem Opferelement zumindest teilweise begrenzt ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Opferelement (32) ein Dilektrikum enthält oder daraus besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das das TCO-Material Sauerstoff und zumindest ein Metall enthält, welches ausgewählt sind aus Indium und/oder Zinn und/oder Zink und/oder Aluminium und/oder Cadmium und/oder Kupfer und/oder Gallium

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das das TCO einen Dotierstoff enthält, welcher zumindest ein Element der III. oder V. Hauptgruppe enthält oder
dass das das TCO einen Dotierstoff enthält, welcher ausgewählt ist aus Phosphor, Antimon, Arsen, Bor, Gallium, Aluminium und/oder Indium.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (1) eine photovoltaische Zelle enthält oder daraus besteht.

11. Vorrichtung zur Abscheidung dünner Schichten (10) auf zumindest einem Substrat (1), mit zumindest
einer Vakuumkammer (20),
einem zur Aufnahme eines Ausgangsmaterials (40) vorgesehenem Gefäß (4), welches mittels einer Heizeinrichtung beheizbar und innerhalb der Vakuumkammer (20) angeordnet ist,
einem Substrathalter (25), welcher zur Aufnahme eines Substrates (1) vorgesehen und innerhalb der Vakuumkammer (20) so angeordnet ist, dass das Substrat (1) zumindest zeitweise gegenüber des Gefäßes (4) plazierbar ist,
einer Spule (3), mit welcher zumindest in einer Plasmazone (35) ein magnetisches Wechselfeld erzeugbar ist, und
einer Gaszufuhreinrichtung, mit welcher der Vakuumkammer (20) ein Inertgas zuführbar ist.

Fig. 1

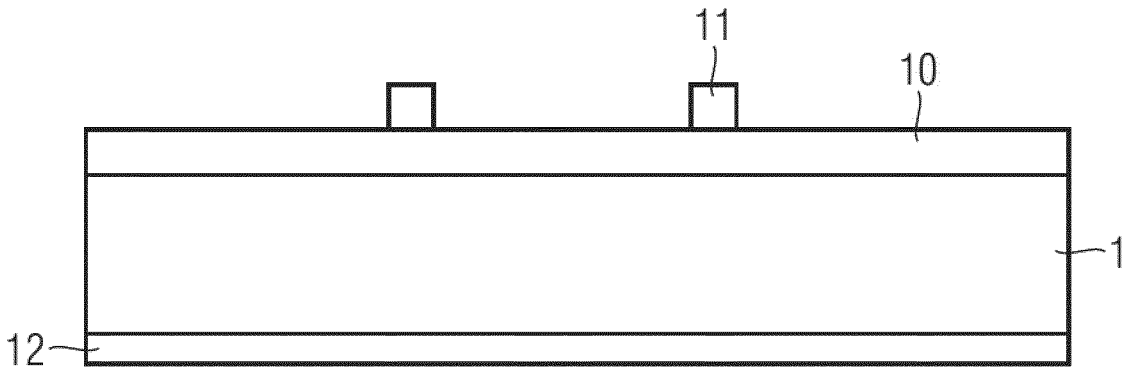


Fig. 2

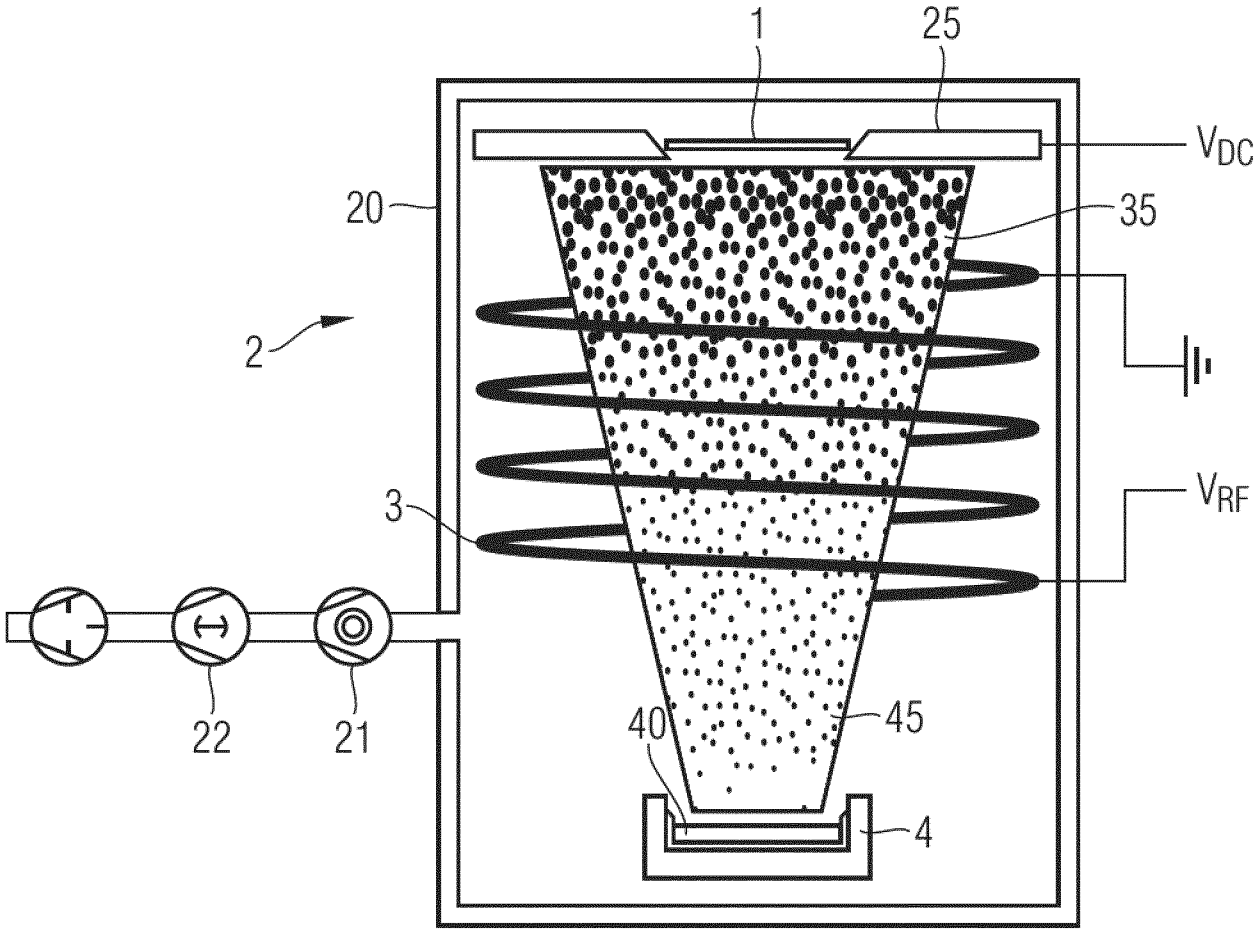


Fig. 3

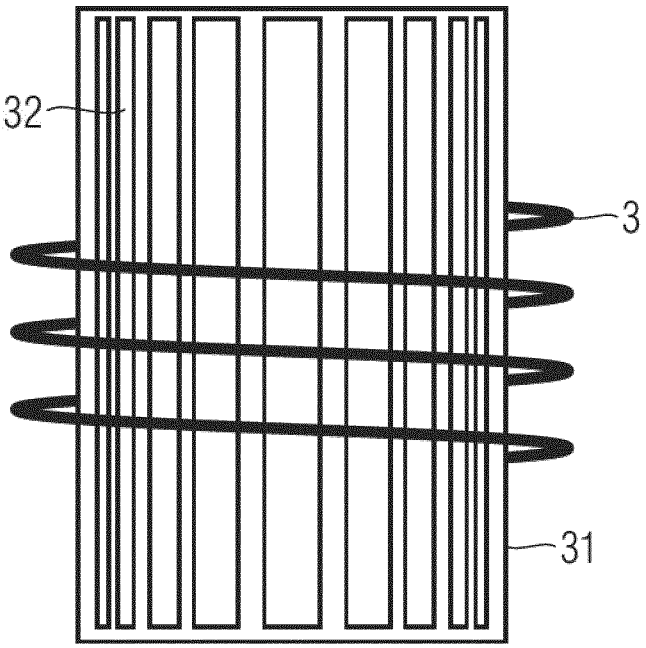
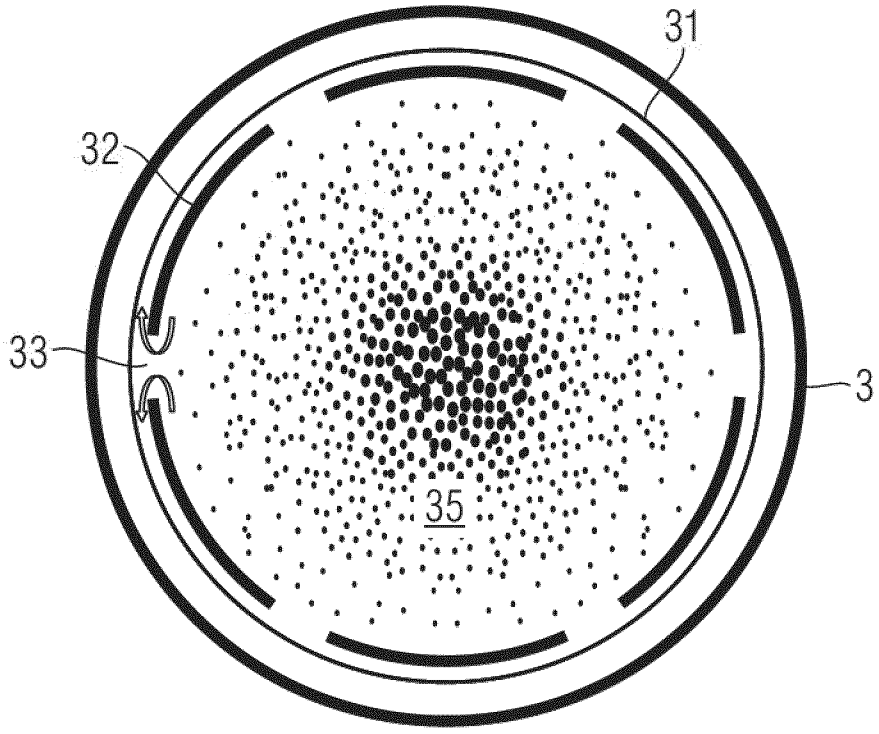


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/069020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C14/08 C23C14/24 C23C14/32
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 501 694 A2 (SEIKO INSTR INC [JP]) 2 September 1992 (1992-09-02) column 4; claim 4; figure 4	1-5,8,9, 11
X	JP H07 84652 B2 (NIPPON SOKEN; TOYOTA MOTOR CORP) 13 September 1995 (1995-09-13) the whole document	1-7,11
X	JP 2003 105533 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 9 April 2003 (2003-04-09) paragraphs [0043], [0047]; claims 4,5; figures 4,7; example 2	1-3,8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 November 2016	05/12/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schuhmacher, Jörg

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/069020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0501694 A2	02-09-1992	DE 69206843 D1	01-02-1996
		DE 69206843 T2	23-05-1996
		EP 0501694 A2	02-09-1992
		JP 2598342 B2	09-04-1997
		JP H04270316 A	25-09-1992
		TW 217443 B	11-12-1993
		US 5151379 A	29-09-1992
JP H0784652 B2	13-09-1995	JP H0784652 B2	13-09-1995
		JP S62247068 A	28-10-1987
JP 2003105533 A	09-04-2003	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/069020

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C23C14/08 C23C14/24 C23C14/32
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 501 694 A2 (SEIKO INSTR INC [JP]) 2. September 1992 (1992-09-02) Spalte 4; Anspruch 4; Abbildung 4	1-5,8,9, 11
X	JP H07 84652 B2 (NIPPON SOKEN; TOYOTA MOTOR CORP) 13. September 1995 (1995-09-13) das ganze Dokument	1-7,11
X	JP 2003 105533 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 9. April 2003 (2003-04-09) Absätze [0043], [0047]; Ansprüche 4,5; Abbildungen 4,7; Beispiel 2	1-3,8-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. November 2016	05/12/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schuhmacher, Jörg

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/069020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0501694 A2	02-09-1992	DE 69206843 D1	01-02-1996
		DE 69206843 T2	23-05-1996
		EP 0501694 A2	02-09-1992
		JP 2598342 B2	09-04-1997
		JP H04270316 A	25-09-1992
		TW 217443 B	11-12-1993
		US 5151379 A	29-09-1992
JP H0784652 B2	13-09-1995	JP H0784652 B2	13-09-1995
		JP S62247068 A	28-10-1987
JP 2003105533 A	09-04-2003	KEINE	