

# Hochtemperatur-Prozessierung für kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen

## Einführung

Elektrizität aus Photovoltaik ist immer noch deutlich teurer als konventionell erzeugter Strom. Die Gründe hierfür liegen hauptsächlich in den hohen Investitionskosten für die Solarmodule einer Photovoltaikanlage. Erstaunlicherweise nimmt der Preis des Siliciumwafers<sup>1</sup> der für die meisten Module zur Solarzellenproduktion eingesetzt wird, über 50% der Gesamtmodulkosten ein. Schwerpunkt der Forschung an Siliciumsolarzellen ist konsequenterweise die Reduktion dieses Kostenfaktors. Dazu kann entweder der Wirkungsgrad der Solarzelle erhöht werden, oder der Siliciumverbrauch pro Waferfläche verringert werden. Man versucht also, die Menge an Silicium pro Leistungseinheit zu minimieren. Unter den verschiedenen Lösungsmöglichkeiten dieses Problems ist die Technologie der Dünnschichtsolarzellen diejenige mit dem deutlichsten Kostenreduktionspotential. Einige solcher Dünnschichtsolarzellen vermeiden den Einsatz von Silicium (z.B. die Kupferindiumdiselenid- oder die Cadmiumtelluridzelle) und die dazu gehörigen Technologien haben bereits den Status der Pilotproduktion erreicht. Die amorphe Siliciumsolarzelle, die auf eine geordnete Kristallstruktur der Waferzelle verzichtet, befindet sich sogar in industrieller Massenproduktion. Allerdings hat insbesondere letztere Technologie trotz positiver Prognosen bisher keinen eindeutigen Kostenvorsprung zu anderen Silicium-Wafertechnologien. Eine andere Dünnschichttechnologie, nämlich die kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzelle (KSD-Solarzelle) ist zwar noch in der Laborforschung, hat aber in den letzten Jahren deutliche Fortschritte gezeigt. Man versucht dabei, dünne kristalline Siliciumschichten auf ein Trägersubstrat abzuscheiden und daraus Solarzellen zu prozessieren.

Die Gründe, warum man diese Technologie untersucht, sind einleuchtend:

- Silicium ist ein absolut ungiftiger und praktisch unerschöpflicher Rohstoff. Es ist das zweithäufigste in der Erdkruste vorkommende Element, und sein wohl bekanntestes Vorkommen ist simpler Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ).
- Der Verbrauch an teurem hochreinen Silicium ist gegenüber der herkömmlichen Wafertechnologie um mindestens 90% reduziert. Schichtdicken um 20  $\mu\text{m}$  oder sogar darunter sind ausreichend, um gute Zellwirkungsgrade zu ermöglichen.
- Genauso wie bei den anderen Dünnschicht-Technologien kann die KSD Solarzelle prinzipiell auf modulgroße Flächen abgedichtet werden. Auch eine integrierte Serienverschaltung auf einem großen Trägersubstrat ist möglich, so dass im Vergleich zu Wafersolarzellen die aufwendige Verschaltung der Einzelzellen zu Modulen deutlich vereinfacht wird.
- Die Siliciumsolarzelle profitiert von dem enormen technologischen Potential der Mikroelektronik und der herkömmlichen Waferzellentechnologie. Beispielsweise können neuartige Plasmatechniken, die kurz vor der Industriereife zur Produktion von Wafersolarzellen stehen, quasi ohne Anpassungsaufwand auch für die Herstellung von KSD-Solarzellen verwendet werden.
- KSD-Solarzellen können prinzipiell genauso hohe und stabile Wirkungsgrade erreichen wie Solarzellen aus Siliciumwafern. Dies wurde bestätigt durch die Herstellung von Solarzellen aus dünnen Siliciumschichten mit idealen Kristalleigenschaften. Wirkungsgrade um 19% konnten selbst mit 45  $\mu\text{m}$  dünnen Schichten erzielt werden.

Dr. Stefan Reber  
Fraunhofer ISE  
reber@ise.fhg.de

Dr. Achim Eyer  
Fraunhofer ISE

<sup>1</sup> Ein Siliciumwafer ist eine Siliciumscheibe mit einer Dicke von ca. 0.2-1 mm.

Kurz gesagt, die KSD-Solarzelle vereint die Vorteile der Dünnschichttechnologien mit denen der bewährten Silicium-Wafertechnologie. Die Herausforderung für die KSD-Solarzelle besteht nun darin, einen großen Anteil des einfallenden Lichts in den dünnen Siliciumschichten zu absorbieren, und die erzeugten Ladungsträger effektiv zu sammeln.

## Nieder- und Hochtemperaturansatz

Es haben sich im Laufe der Zeit zwei konkurrierende Ansätze entwickelt, um KSD-Solarzellen zu realisieren. Im sogenannten Niedertemperaturansatz versucht man, dünne kristalline Siliciumschichten auf Glas abzuschneiden. Da dies die Prozesstemperaturen auf ca. 600°C beschränkt, können aus physikalischen Gründen bei niedrigen Abscheideraten (um 100 nm/min) nur mikrometergroße Kristallkörner in einer relativ dünnen (bis einige µm) Siliciumschicht erreicht werden. Insbesondere die mäßige elektrische Qualität dieser Schichten (bedingt durch den Verlust von erzeugten Ladungsträgern an den Kristallkorngrenzen) führt zu Schwierigkeiten. Außerdem können die her-

kömmlichen Solarzellenprozesse nicht angewendet werden, da dabei Temperaturen zwischen 800°C und 900°C auftreten. Die Alternative zum Niedertemperaturansatz ist der sogenannte Hochtemperaturansatz, bei dem die angesprochenen Probleme umgangen werden. Indem man auf Glas als Substrat verzichtet und stattdessen hochtemperaturbeständige Substrate verwendet, können sowohl die Abscheideraten für Silicium deutlich gesteigert (bis 10 µm/min), als auch die Kristallgröße auf mehrere Millimeter bis Zentimeter erhöht werden. Ein weiterer Vorteil des Hochtemperaturansatzes ist, daß die Technologie zur Herstellung der Solarzellen aus den Siliciumschichten sich sehr eng an die bekannte Wafertechnologie anlehnen kann, bzw. diese komplett übernehmen kann. Allerdings schränken die hohen Prozesstemperaturen (bis über 1400°C) die Auswahl an Substratwerkstoffen stark ein. Der Entwicklung eines tauglichen und dennoch kostengünstigen Substrats ist deshalb in den letzten Jahren mehr und mehr Bedeutung zugekommen. Im Test sind Bandsilicium, SiC- und Kohlenstoff basierende Keramiken, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramik, Mullit- und SiAlON-Keramik. Die Substratfrage wird daher wohl ein Schlüsselthema der zukünftigen Forschung werden.

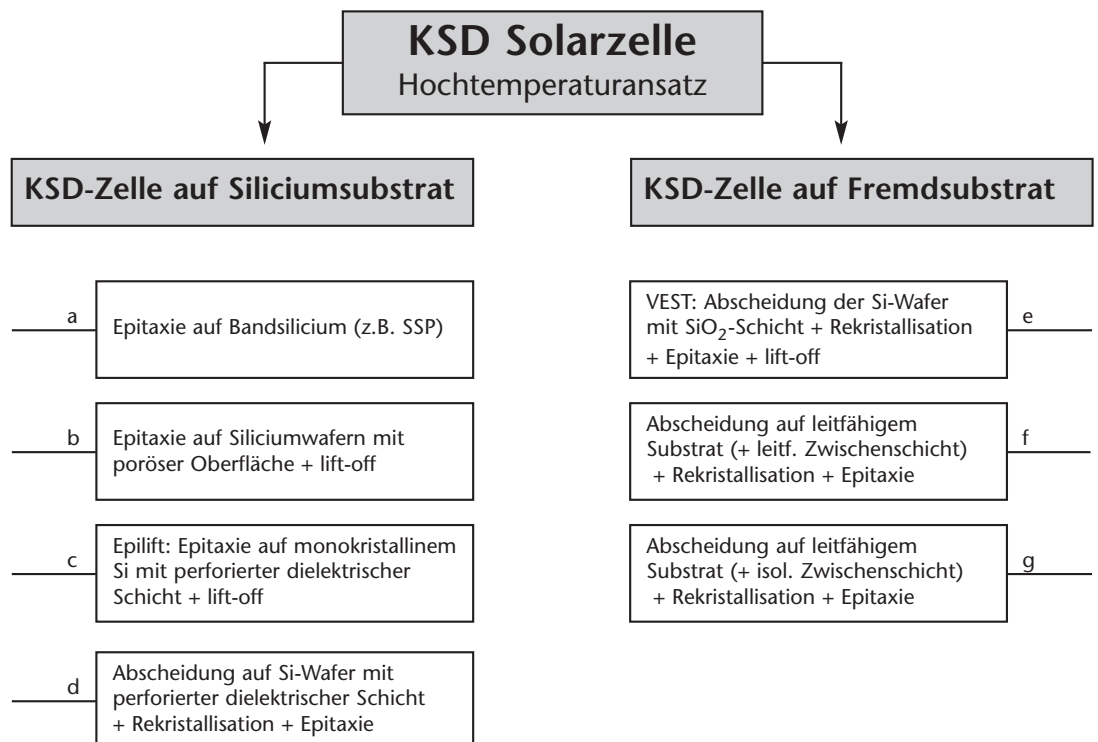


Abbildung 1  
Die Konzepte des Hochtemperaturansatzes. Technologiepfade zur Herstellung von kristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen im Hochtemperaturansatz.

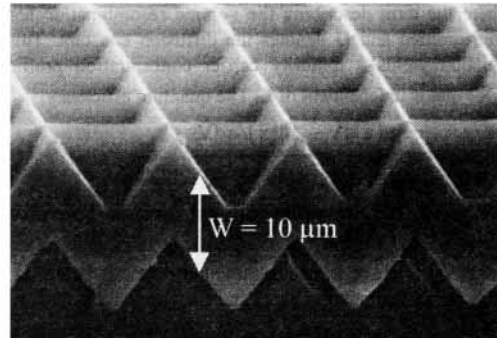
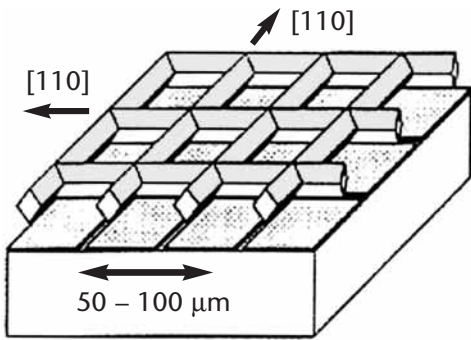


Abbildung 2  
Prinzip der  
PSI Technik [1]  
(rechts, Fall c) und  
der Epi-Lift-Technik  
[2] (links, Fall b)

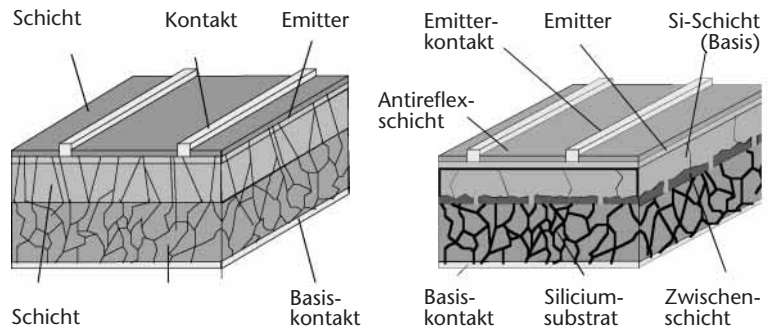
## Die Konzepte des Hochtemperaturansatzes

Im Hochtemperaturansatz haben sich eine Reihe von Technologien entwickelt, um die oben skizzierten Vorteile und Ziele in reale Solarzellen umzusetzen, wie *Abb.1* zeigt. Im wesentlichen können zwei grundlegende Richtungen unterschieden werden: für die "KSD-Solarzelle auf Siliciumsubstrat" soll entweder eine Siliciumschicht auf ein preisgünstiges Bandsiliciumsubstrat aufgebracht werden (Fall a und d), oder eine dünne Siliciumschicht von einem monokristallinem Trägersubstrat abgelöst werden (Fall b und c). Die alternative Richtung der "KSD-Solarzelle auf Fremdsubstrat" verwendet Keramik oder Bandsilicium als Substrat, welches mit einer Zwischenschicht abgedeckt ist. Die "lift-off"-Techniken der Fälle b und c verzichten komplett auf ein Substrat: hier werden dünne Siliciumschichten von einem monokristallinen Wafer abgelöst, nachdem sie einen Großteil des Solarzellenprozesses durchlaufen haben. Im Fall b wird dies erreicht, indem man elektrochemisch eine hochporöse Schicht (das sog. "porous silicon") in den Wafer "vergräbt", und auf die Waferoberfläche eine dünne Siliciumschicht aufwächst, wie z.B. die "PSI-Technik" von Brendel, vom ZAE Bayern (Erlangen) vorgeschlagen (*siehe Abb. 2*). Entlang der hochporösen Schicht ist die mechanische Stabilität des Wafers stark verringert, so daß man die abgeschiedene Schichtfläche nach dem Solarzellenprozeß komplett ablösen kann.

Der als "Epi-Lift"-Technik bekannte Fall c (Blakers, Australian National University) nutzt die Anisotropie der Ätzraten von unterschied-

lich dotiertem Silicium aus: auf einem monokristallinem Siliciumwafer wird eine gitterförmig geöffnete Siliciumdioxidschicht erzeugt (*Abb. 2*).

Auf dem Wafer wird dann entlang der Vertiefungen der Siliciumdioxidschicht Silicium aufgewachsen, welches zuerst hoch und dann niedrig dotiert ist. Entfernt man nun mit einer präferentiellen Ätze die hochdotierte Schicht, kann man die dünne gewachsene Siliciumschicht ablösen und weiterverarbeiten.



Diesen Techniken stehen die substratgebundenen Konzepte der Fälle a und d gegenüber, die in *Abb. 3* schematisch dargestellt sind. Die technologisch einfachste Variante bildet eindeutig die in *Abb. 3* links gezeigte Direkt-epitaxie-Solarzelle (Fall a): auf einem kostengünstigen, aber elektrisch minderwertigen Siliciumsubstrat (z.B. einem Siliciumband) wird direkt eine dünne Siliciumschicht epitaktisch abgeschieden. Die Schicht übernimmt dabei die Kristallstruktur der Substratoberfläche. Die Solarzellenaktivität findet dabei fast ausschließlich in der abgeschiedenen Schicht statt.

Abbildung 3  
Schema einer Direkt-epitaxie-Solarzelle [3] (links, Fall a), und einer Zelle mit perforierter Zwischenschicht (Fall d, rechts).

Auf photovoltaisch inaktiven monokristallinen Siliciumwafern wurden Wirkungsgrade bis 17.6% erzielt, die eindeutig das hohe Potenzial dieser Technik belegen. Auf Bandsilicium konnten allerdings erst 8% Wirkungsgrad als Maximalwert erreicht werden (Faller, Fraunhofer ISE). Hauptursache dieses relativ niedrigen Wirkungsgrads ist wahrscheinlich die geringe Kristallitgröße (einige 100 µm Durchmesser), die sich auf den Bandsiliciumsubstraten bildet. Als Alternative hierzu wird daher die rechts in *Abb. 3* skizzierte Methode angewandt (Fall d), mit der Kristallitgrößen im Millimeterbereich erzeugt werden können.

Realisierung einer KSD-Solarzelle auf Fremdsubstrat (Fälle e-g) wird Silicium auf eine Zwischenschicht (z.B. aus SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub> oder SiC) abgeschieden. Da die Kristallstruktur dieser Schicht zu feinkristallin ist (Korngrößen im Bereich von Mikrometern), muss sie durch einen Rekristallisationsschritt vergrößert werden. Dazu wird häufig die sogenannte Zonenschmelz-Rekristallisierung angewandt: eine schmale Linie in der Siliciumschicht wird geschmolzen und kontinuierlich über die Probenfläche entlanggezogen. Bei diesem Verfahren entstehen Korngrößen von mehreren Millimetern Breite und einigen Zentimetern Länge.

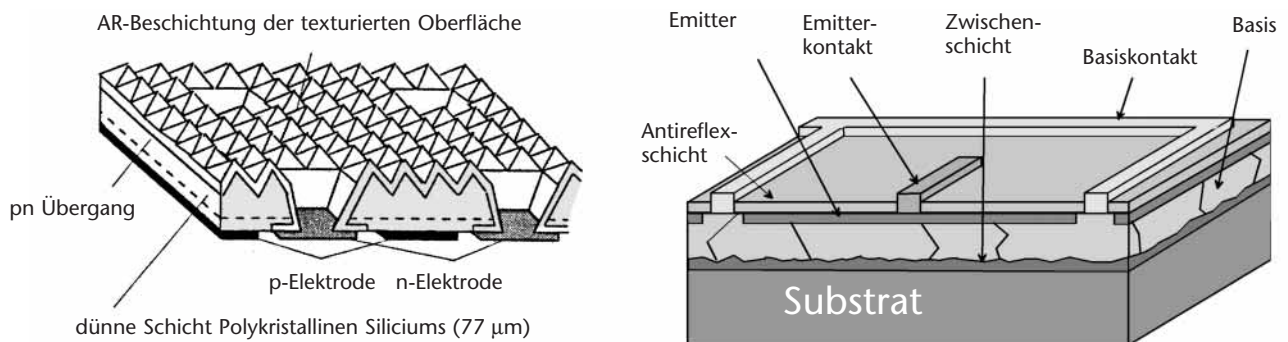


Abbildung 4  
 Schema einer KSD-Solarzelle nach der VEST-Technik [4] (links, Fall e) und auf Fremdsubstrat (rechts, Fall f).

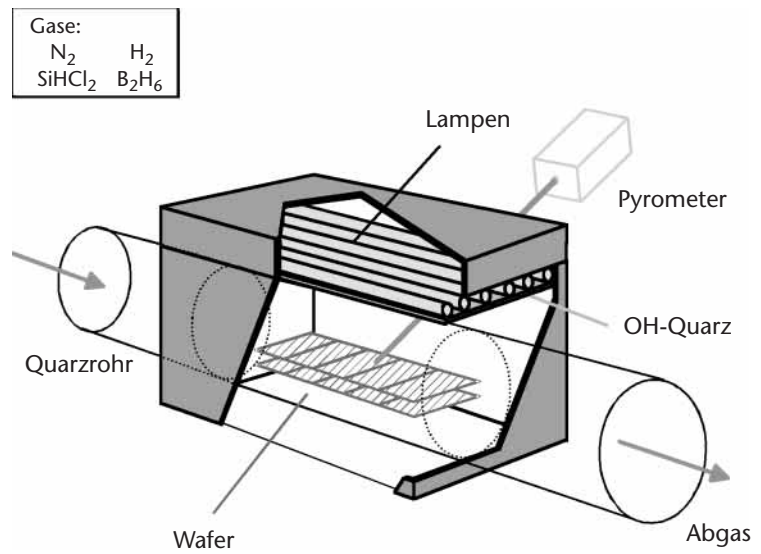
Dazu bedeckt man das Bandsiliciumsubstrat mit einer Siliciumdioxidschicht und öffnet sie in einem regelmäßigen Lochmuster. Man schmilzt nun eine abgeschiedene Siliciumschicht großflächig bis zum Substrat auf und läßt sie kontrolliert vom Substrat her wiedererstarrten. Dabei übernehmen die aus den Löchern wachsenden Kristallite die Kristallstruktur des darunter befindlichen Substrats, und der nichtgeöffnete Bereich der Zwischenschicht wird lateral überwachsen. Maximale Solarzellenwirkungsgrade liegen bei dieser Technik bei 11.2% auf Bandsiliciumsubstrat. Ein großer Vorteil all der Techniken der Fälle a-d liegt darin, daß die Verbindung der beleuchteten Vorderseite zur Rückseite leitfähig ist. Damit kann ein konventioneller, industrieüblicher Solarzellenprozess mit Beidseitenkontaktierung auf die Proben angewandt werden. Dementsprechend könnten diese Techniken relativ schnell und ohne großen finanziellen Aufwand in der herkömmlichen Solarzellenfertigung als "Waferersatz" verwendet werden. Bei den in *Abb. 4* gezeigten Techniken zur

Das sogenannte VEST-Verfahren der Firma Mitsubishi (*Abb. 4 links, Fall e*) basiert auf einem oxidierten monokristallinem Siliciumwafer als Substrat. Nach der Rekristallisation wird die Siliciumschicht epitaktisch verdickt (bis 80 µm Dicke) und mit einem Ätzprozeß abgelöst. Wie bei allen Ablösetechniken soll auch hier der teure Siliciumwafer wiederverwendet werden. Unter Anwendung eines ausgefeilten Solarzellenprozesses konnten mit der VEST-Technologie Wirkungsgrade bis 16% erzielt werden, was die gute Kristallqualität belegt, die mit dem Zonenschmelzverfahren erreicht werden kann. Ohne Ablösetechniken wird in den Fällen f (*Abb. 4 rechts*) und g gearbeitet. Die zonen-geschmolzene und epitaktisch verdickte Siliciumschicht verbleibt bis zur Verkapselung im Modul auf dem Trägersubstrat. Das bedingt natürlich, daß die Kosten des Substrats sehr niedrig sein müssen. Da allerdings kostengünstige Substrate häufig sehr verunreinigt sind, muß durch eine Zwischenschicht die Diffusion von Substratverunreinigungen in die Siliciumschicht unterdrückt werden.

Die Fälle f und g unterscheiden sich durch die elektrische Leitfähigkeit der Keramik und des Schichtaufbaus. Ist die Leitfähigkeit von Vorder- zur Rückseite gegeben (Fall f), d.h. sowohl das Substrat als auch die Zwischenschicht sind leitfähig, kann eine konventionelle Beidseitenkontaktierung zur Solarzellenprozessierung angewendet werden. Das Wirkungsgradmaximum liegt hier bei 11.0% für eine KSD-Solarzelle auf SiC-gekapseltem Graphit (ASE/Fraunhofer ISE).

Ist das Substrat oder die Zwischenschicht isolierend (Fall g), kann die Basis der Solarzelle nicht mehr von der Rückseite kontaktiert werden. Durch Strukturierung des Emitters muß man dann einen lokalen Zugang zur Basis schaffen, so daß diese von der Vorderseite kontaktiert werden kann. Beide Kontakte liegen dann auf der Vorderseite, was zu erhöhten Abschattungsverlusten führt. Allerdings steht dem positiv gegenüber, daß auf einem Substrat mehrere Solarzellen integriert seriell verschaltet werden können. Aus der Vielzahl der Zellen dieses Typs seien hier nur 3 am Fraunhofer ISE prozessierten genannt: die sog. SIMOX-Zelle, die zum Austesten des Wirkungsgradpotentials gedacht ist, erreichte einen Maximalwirkungsgrad von 19.2%. Allerdings kam hier kein Rekristallisationsprozess zum Einsatz, da das Substratmaterial beste Qualität besitzt. Ein etwas realistischerer Prozeß mit Zonenschmelzrekristallisation auf einem SiO<sub>2</sub>-gecappten multikristallinen Wafer konnte auf 1 cm<sup>2</sup> Fläche immerhin 12.8% erzielen. Bei Verwendung einer Siliciumnitrid-Keramik als Substrat lag der Maximalwirkungsgrad immerhin noch bei 9,4%.

In allen aufgeführten Techniken besteht die Notwendigkeit, Siliciumschichten abzuscheiden. Häufig wird dies mit der chemischen Gasphasenabscheidung durchgeführt, bei der aus siliciumhaltigen Prozeßgasen und Dotiergasen dünne dotierte Siliciumschichten erzeugt werden. Ein wesentlicher Faktor dabei ist die Ausnutzung der Prozeßgase: nur wenn ein hoher Anteil des im Gas enthaltenen Siliciums auch auf den Proben abgeschieden wird, kann der Prozeß wirtschaftlich durchgeführt werden. Zusätzlich muß der Flächendurchsatz eines für die Solarzellentechnologie geeigneten Systems sehr groß sein. Herkömmliche Abscheidereak-



toren, wie sie kommerziell für die Bauelemente-technologie erhältlich sind, können diese Anforderungen nicht erfüllen. Am Fraunhofer ISE wurde deshalb ein bei Atmosphärendruck arbeitendes System entwickelt, das auf die Bedürfnisse der KSD-Solarzellen zugeschnitten ist (siehe Abb. 5). Wesentliches Merkmal des Systems ist, daß der Reaktionsraum von den zu beschichtenden Substraten gebildet wird und dadurch parasitäre Abscheidungen vermieden werden. Das ermöglicht Gasausbeuten von über 30% bei Abscheideraten bis zu 10 µm/min. Hohe Durchsätze sind möglich, wenn die Proben kontinuierlich durch den Abscheideraum durchgeführt werden. Voraussetzung dafür ist, daß die Reaktorenden mit Hilfe von Gasschleusen "offen" gestaltet werden.

Abbildung 5  
Schema der Siliciumabscheidungsanlage, wie sie am Fraunhofer ISE entwickelt wurde.

## Schlußfolgerung

Alle genannten Ansätze sind – mit Ausnahme der VEST-Technologie – bisher nur auf Flächen von wenigen Quadratzentimetern getestet worden. Die Schwerpunkte der Forschung werden also zukünftig darin liegen, großflächige Schichten bei gleichzeitig verbesserter Qualität herzustellen, und auch diese in Solarzellen hohen Wirkungsgrads zu überführen. Sollte dies gelingen, hat der Hochtemperatursatz der KSD-Solarzelle gute Chancen, den Platz der herkömmlichen Waferzelle einzunehmen.

## Referenzen

- [1] R. Brendel, et. al., In Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, ed. by. J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (Joint Research Centre, European Commission, Ispra, Italy 1998) p. 1242-1247
- [2] K. Weber, et. al., In Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE; New York, NY, USA 1997) p. 107
- [3] F. R. Faller, et. al., In Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, ed. by. J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (1997) p. 784
- [4] S. Hamamoto, et. al., In Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, ed. by. J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (H.S. Stephens, Bedford, UK 1997) p. 2328