

Einsatz von n-ZnO:Al als Fensterschicht in der Pilotfertigung von CIGSSe-Solarmodulen: Status & Entwicklung

Status der CIGSSe-Pilotfertigung in München

S. Visbeck
Shell Solar GmbH
sven.visbeck@shell.com

Seit einigen Jahren wird in unserer Abteilung eine Variante des sogenannten „Stacked-Elemental-Layer“-Prozesses für die CIGSSe-Absorberherstellung entwickelt: Die Metallschichten bzw. das Selen werden bei Raumtemperatur mittels DC-Sputtern (CIG) bzw. Verdampfen (Se) auf die Molybdän-Rückelektrode abgeschieden und anschließend in einem Schnelltemperprozess (RTP, rapid thermal annealing) in Schwefelatmosphäre zum Halbleiter prozessiert. Der Produktionsablauf mit allen Beschichtungs- und Strukturierungsprozessen für monolithisch-serienverschaltete CIGSSe-Solarmodule ist detailliert in der Literatur dargestellt [1].

Aktuell liegt der mittlere Wirkungsgrad der Pilotfertigung bei $12.6 \pm 0.2\%$ für unverkapselte, $30 \times 30 \text{ cm}^2$ große Module mit einem aktuellen Spitzenwirkungsgrad von 13.0% . Zusätzlich zu der $30 \times 30 \text{ cm}^2$ -Pilotlinie wurde im Dezember 2004 eine Kleinserie von Modulen im Linien-Vollformat $60 \times 90 \text{ cm}^2$ gefertigt. Der mittlere Wirkungsgrad dieser vierzig Scheiben von $12.5 \pm 0.3\%$ beweist eindrucksvoll die gute Großflächenhomogenität unseres Prozesses. Auch hier betrug der Spitzenwert 13.0% , die mittlere Leistung der Module lag bei $> 60 \text{ W}$.

Aufskalierung der ZnO-Sputterprozesse

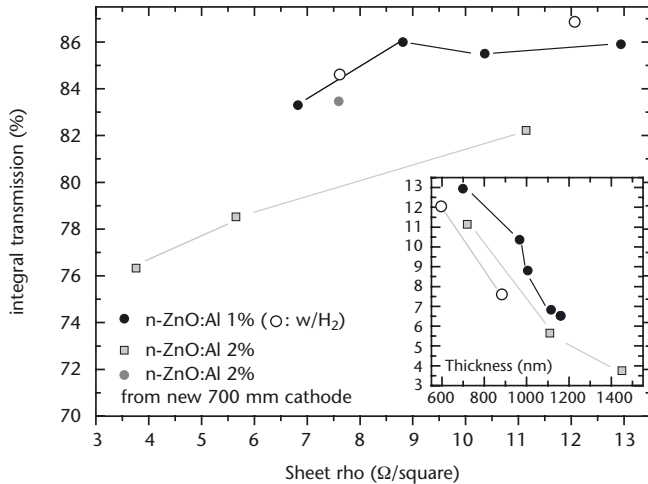
Um auch Vollformat-Module von $60 \times 90 \text{ cm}^2$ prozessieren zu können, musste die vorhandene Vertikal-Sputteranlage des Typs Leybold ZV350 aufgerüstet werden, da sie ursprünglich nur für max. 35 cm Substratbreite ausgelegt war. Der RF-i-ZnO-Prozess konnte durch angepasste Blenden tauglich gemacht werden, für den DC-n-ZnO:Al-Prozess musste eine neue Kathode von 700 mm Länge eingebaut werden. Mit dieser Kathode wurde ohne Blenden eine Schichtdickenvariation von $\pm 12.5\%$ über die Breite von 60 cm realisiert, jedoch mit bis zu 25 % weniger Schichtdicke in den aktiven Randbereichen. Durch drei Iterationen im Blendendesign gelang es, diese Werte auf $< 1.5\%$ Streuung über die Breite und einer maximalen Überhöhung am Rand von 3 % zu drücken. Die mit diesen TCO-Schichten erreichten Wirkungsgrade von bis zu 13 % und Füllfaktoren bis $> 68\%$ sprechen für die Qualität der Schichten.

Untersuchung von keramisch gesputterten n-ZnO:Al-Schichten mit reduziertem Al-Gehalt von 1 %

Der Schichtwiderstand einer TCO-Schicht hängt bekanntermaßen sowohl von der freien Ladungsträgerkonzentration N_e als auch von deren Beweglichkeit μ_e ab. Da eine Zunahme von N_e jedoch zu einer Verminderung der Transmission im NIR und damit im solar-aktiven Bereich einer CIGS- Se -Solarzelle führt, liegt es nahe, zur Verbesserung des Schichtwiderstandes vor allem μ_e zu erhöhen und N_e möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund wurden Schichten mit reduzierter Al-Dotierung abgeschieden. Die geringere Dotierung erlaubt es, dickere Schichten mit gleicher Trans-

mission zu prozessieren und so über die verbesserte Kristallinität der dicken Schichten und die verminderte Streuung an geladenen Störstellen (Dotierzentren) eine bessere Beweglichkeit zu erhalten. *Abb. 1* zeigt die Auftragung der integralen Transmission gegen den Schichtwiderstand von n-ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Die Einsatz-Graphik zeigt die Relation des Schichtwiderstandes zur Schichtdicke.

Abbildung 1
 Integrale Transmission vs. Schichtwiderstand von n-ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Die Einsatz-Grafik zeigt die Relation des Schichtwiderstandes zur Schichtdicke.



Wie man deutlich sieht, liegen die gering dotierten Schichten bei gleichem Widerstand deutlich oberhalb der Referenzschichten. Die Zugabe von Wasserstoff zum Sputtergas bewirkt zwar eine Verringerung der Abscheiderate um ca. 12 %, jedoch sinkt der Schichtwiderstand merklich, ohne jedoch zu deutlichen Transmissionseinbußen zu führen. Als weiterer Vorteil der dickeren, gering dotierten Schichten ist ihre höhere Stabilität im Feuchte-Hitze-Test zu nennen. Der Schichtwiderstand gering dotierter Schichten veränder-

te sich über 1.000 Stunden bei 85 °C und 85 % rel. Feuchte um ca. 15% weniger als der mit 2 % Al dotierter Referenzschichten gleichen Ausgangswiderstands.

Reaktiv gesputterte n-ZnO:Al-Schichten vom Doppel-Rollenmagnetron

In Zusammenarbeit mit der Fa. v. Ardenne Anlagentechnik wurden n-ZnO:Al-Schichten untersucht, die reaktiv von einem Doppel-Rollenmagnetron gesputtert wurden. Die Prozesskontrolle dieses innovativen Verfahrens ist jedoch deutlich komplizierter als beim keramischen Prozess und die Schichteigenschaften sind qualitativ noch schlechter, wie man in *Abb. 2* sieht.

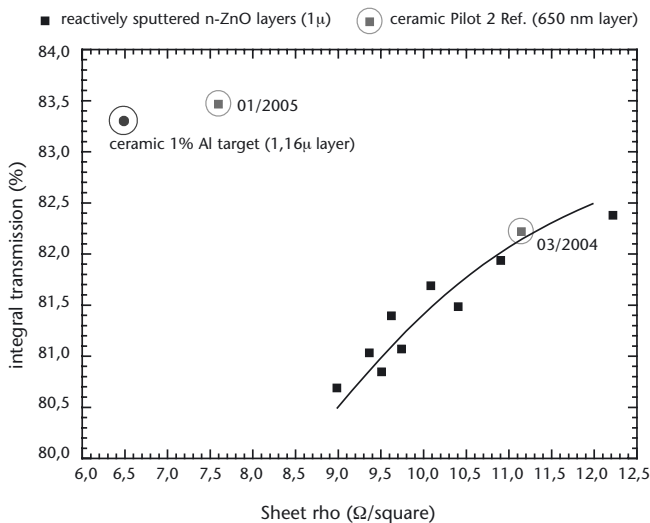


Abbildung 2
 Integrale Transmission vs. Schichtwiderstand von reaktiv gesputterten n-ZnO:Al-Schichten im Vergleich mit Schichten von keramischen Targets. Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Widerstand und integraler Transmission erkennbar.

Analog zu *Abb. 1* ist hier wieder die integrale Transmission gegen den Schichtwiderstand aufgetragen und man er-

kennt einen deutlichen Zusammenhang zwischen beiden Eigenschaften. Bei den reaktiv abgeschiedenen n-ZnO:Al-Schichten scheint die Verbesserung des Widerstandes aus der Erhöhung der freien Ladungsträgerkonzentration N_e zu kommen. Hall-Effektmessungen bestätigen diese Vermutung. Man sieht jedoch, dass noch viel Verbesserungspotenzial im Vergleich zu den Schichten von keramischen Targets besteht. Als TCO-Fensterschicht auf CIGSSe bestätigt sich diese Tendenz: CIGSSe-Module mit reaktiv gesputterter Frontelektrode zeigen einen im Mittel ca. 4% geringeren Wirkungsgrad, wobei sie ca. 1.5% weniger Kurzschlussstrom (aus der geringeren Transmission) und ca. 3% weniger Füllfaktor (aus dem höheren Schichtwiderstand) erreichen. Diese Unterschiede sind jedoch so gering, dass man optimistisch sein kann, die reaktiv gesputterten n-ZnO:Al-Schichten durch weitere Prozessentwicklung noch deutlich zu verbessern, da diese Entwicklung erst am Anfang steht.

Danksagung

Shell Solar dankt Herrn M. Ruske (Applied Films GmbH) für die Berechnungen der 60 x 90 cm²-Sputterblenden und Herrn Dr. M. Dimer (v. Ardenne Anlagentechnik GmbH) für die sehr kooperative und fruchtbare Zusammenarbeit.

Literatur

- [1] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Tölle, T.P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein and F. Karg, Proc. E-MRS, Strassburg, 2002.