

Isolations- und Diffusionsbarrieren für Solarzellen auf großen Flächen

Dr. Dirk Herrmann
ZSW

dirk.herrmann@zsw-bw.de

Andreas Schulz
Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart
schulz@ipf.uni-stuttgart.de

Nico Niegisch
Institut für
Neue Materialien GmbH
niegisch@inm-gmbh.de

Dr. Christian Wenzel
Institut für Halbleiter-
und Mikrosystemtechnik,
TU Dresden
wenzel@ihm.et.tu-dresden.de

Einleitung

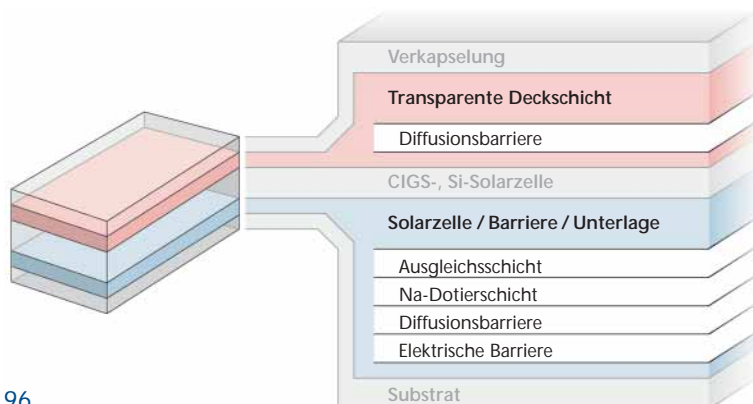
Diffusionsbarrieren dienen dazu, die Bewegungen von Atomen und Molekülen zwischen angrenzenden Materialien zu unterbinden. Sie kommen dort zum Einsatz, wo Diffusionsprozesse zu Verunreinigungen bzw. unerwünschten chemischen Reaktionen führen würden. Mit elektrischen Isolationsbarrieren wird der elektrische Kontakt zweier angrenzender Materialien vermieden. Damit ist es möglich, Bauelemente galvanisch zu trennen, um sie in definierter Weise verschalten zu können.

Beispiele für Diffusionsbarrieren liefert die Displaytechnik: Die heute bereits in Autoradios und Mobiltelefonen eingesetzten organischen Leuchtdioden (OLEDs) weisen starke Degradationen unter Feuchteeinwirkung auf. Will man auf die starre Glasverkapselung verzichten, benötigt man flexible Verkapselungen, die in ihren Feuchtediffusionsraten an die Werte von Glas heranreichen („flexibles Glas“). Eine solche Verkapselung, die aus einer Abfolge organischer und anorganischer Schichten besteht, wird z. B. von der Firma Vitex Systems unter dem Handelsnamen „Barix“[®] angeboten. Mit derartigen Verkapselungen ist es heute möglich, Feuchtediffusionsraten zu erreichen, die etwa drei Größenordnungen unter denen der standardmäßig verwendeten anorganisch beschichteten Polymerfolien liegen [1].

Auch in der Mikroelektronik kommen Diffusionsbarrieren zum Einsatz. So sind die hochleitfähigen Kupfermetallisierungen der Bauelemente nur einsetzbar bei Verwendung hochtemperaturstabiler, ultradünner und leitfähiger Diffusionsbarrieren, welche die Eindiffusion des sehr mobilen Kupfers in Silicium bzw. die dielektrischen Schichten unterbinden. Standardmäßig werden hierzu Tantal-haltige Materialien Barrieren mit Dicken kleiner 30 nm eingesetzt, während der Trend zu noch dünneren Barrieren geht [2]. So hat Infineon im Mai 2003 gezeigt, dass sogar mit 2 nm dicken Barrieren die Kupferdiffusion vermieden werden kann [3].

Auch elektrische Isolationsbarrieren finden eine weite Verbreitung in der Mikroelektronik: So basieren MOS-Bauelemente (z. B. MOSFET: Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor) auf der Verwendung des elektrisch isolierenden Eigenoxids des Siliciumsubstrats als Gate- und Feldoxid (bis 100 nm dick). Feldoxide trennen hierbei die einzelnen Bauelemente elektrisch voneinander, Gateoxide stellen als Dielektrika das eigentliche Herzstück der MOS-Bauelemente dar [4]. Das in diesen Technikbereichen vorhandene Know-how kann sehr gut auch für die Entwicklung von Diffusions- und Isolationsbarrieren für Solarzellen genutzt werden.

Abbildung 1
Barrieren für Solarzellen



Barrieren für Solarzellen

Abb. 1 zeigt, welche Barrierearten bei Solarzellen zum Einsatz kommen. Im Wesentlichen handelt es sich um Diffusionsbarrieren für die frontseitige Verkapselung und um rückseitige Diffusions- und Isolationsbarrieren.

Frontseitige Diffusionsbarrieren benötigt man sowohl für flexible Solarzellen als auch bei Verzicht auf die Glasverkapselung (zur Gewichtsersparnis). Sie müssen demzufolge die Eindiffusion von Feuchtigkeit und Sauerstoff während des Betriebes der Solarzellen unterbinden. Zusätzlich

sollten sie eine hohe Transparenz, eine gute UV-Stabilität und eine große mechanische Stabilität (z. B. gegen Verkratzen) aufweisen.

Rückseitige Diffusionsbarrieren werden ebenfalls für flexible Solarzellen auf Metall- bzw. Polymerfolien benötigt. Daneben kommen sie auch bei alternativen Herstellungsverfahren konventioneller Solarzellen zum Einsatz. Ihre Aufgabe besteht darin, Verunreinigungen des Absorbers während des Herstellungsprozesses zu vermeiden. Demnach müssen sie eine Temperaturstabilität von bis zu 1000 °C und eine große Stabilität in aggressiven Medien (z. B. Fluorwasserstoffsäure, Selen) aufweisen.

Rückseitige elektrische Isolationsbarrieren werden verwendet, wenn eine monolithische Verschaltung von Solarzellen zu einem Modul auf (leitfähigen) Metallfolien realisiert werden soll. Neben einer fehlerfreien Isolation auf der gesamten Modulfläche müssen sie die gleichen Stabilitätskriterien wie die rückseitigen Diffusionsbarrieren erfüllen.

Barrierearten und ihre Herstellung

Grundsätzlich steht eine Vielzahl von Barrietertypen für die beschriebenen Anwendungen zur Verfügung. Da die nächste Generation von Solarzellen leicht und flexibel sein soll, müssen auch die verwendeten Barrieren diese Anforderungen erfüllen. Daneben ist klar, dass Solarzellen in großen Fläche benötigt werden. Somit muss für die Barrieren eine großflächige Abscheidung möglich sein und sie müssen auch auf den großen Flächen die gestellten Qualitätsanforderungen erfüllen. Aus diesen Forderungen ergibt sich, dass keine klassischen Dickschichten (z. B. Emaille, Lack), sondern Dünnschichtbarrieren verwendet werden müssen. Im Folgenden werden drei Barrietertypen vorgestellt, die repräsentativ für die eingesetzten Dünnschichttechniken sind.

Tantal-basierte Barrieren mit PVD-Verfahren hergestellt

Tantalbasierte Barrieren (z. B. TaSiO) werden mit Hilfe der Kathodenerstäubung („Sputtern“) abgeschieden. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (PVD), bei dem Material von dem Target durch Ionenbeschuss abgetragen wird und sich als Schicht auf dem Substrat niederschlägt. Die so präparierten Schichten sind einige hundert Nanometer dick.

SiO_x-Barriere mit CVD-Verfahren hergestellt

SiO_x-Barrieren werden mit Hilfe der Mikrowellen-Plasma-unterstützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase (MWPECVD) deponiert. Hierzu wird eine organische Vorläufersubstanz (Hexamethyldisiloxan) unter Plasmaeinwirkung zerlegt und auf dem Substrat mit anderen Reaktionspartnern (z. B. Sauerstoff) chemisch zu SiO_x umgesetzt. Die abgeschiedenen Schichten sind einige Mikrometer dick.

SiO_x:Na-Barriere mit Sol/Gel-Verfahren hergestellt

SiO_x:Na-Barrieren werden nach der Sol/Gel-Methode in einem Dip-Coating-Verfahren abgeschieden. Hierbei handelt es sich um eine Methode der nasschemischen Abscheidung aus der Flüssigphase. Ein Organosilan-Sol wird dabei katalytisch hydrolysiert und anschließend auf dem Substrat thermisch in SiO_x umgesetzt. Die eingesetzten Schichten sind auch hier einige Mikrometer dick.

Die folgenden Beispiele für Barriereanwendungen in Solarzellen stammen alle aus dem Bereich der Cu(In,Ga)Se₂-(CIS)-Dünnschichttechnik. Analoge Anwendungsbeispiele lassen sich aber auch für alle anderen Dünnschichtsolarzellentypen (z. B. a-Si, CdTe) finden.

Frontseitige Diffusionsbarrieren für Solarzellen

Die oben vorgestellten Barrieren wurden auf ihre Eignung als frontseitige Verkapselungen für CIS-Solarmodule getestet.

Abb. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ca. 3,5 µm dicken SiO_x-Barriere (CVD-Verfahren) auf einer CIS-Solarzelle an der Kante einer Strukturierungslinie. Die SiO_x-Schicht folgt dabei sehr gut der vorgegebenen Kontur der Unterlage: Während sie auf dem rauhen Bereich der CIS-Solarzelle rau aufwächst (rechts in Abb. 2), offenbart sie auf dem glatten Molybdän eine ebenfalls glatte Oberfläche (linker Bereich in Abb. 2).

Abbildung 2
SiO_x-Barriere (CVD-Verfahren) auf CIS-Solarzelle (REM¹-Aufnahme an Strukturierungslinie)

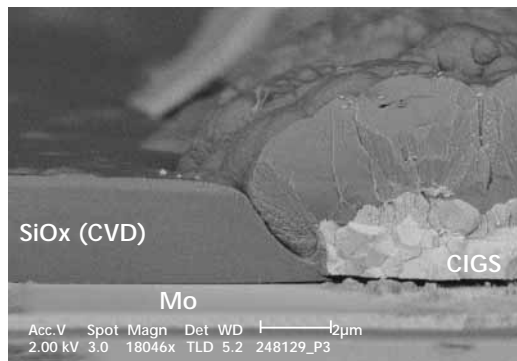


Abbildung 3
SiO_x:Na-Barriere (Sol/Gel-Verfahren) und TaSiO-Barriere (mit PVD-Verfahren hergestellt) auf CIS-Solarzelle (REM-Aufnahme an Strukturierungslinie)

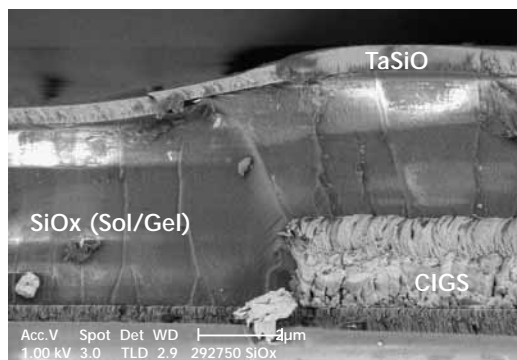


Abb. 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ca. 4 µm dicken SiO_x:Na-Barriere (Sol/Gel-Verfahren) zusammen mit einer darüberliegenden ca. 300 nm dicken Tantal-siliciumoxid (TaSiO)-Barriere (im PVD-Verfahren hergestellt). Die SiO_x:Na-Barriere weist einen sehr guten Glättungseffekt auf. Dadurch ist es möglich, die

sehr dünne TaSiO-Schicht als Diffusionsbarriere auch über die hohe Stufe an der Strukturierungslinie ohne Unterbrechung zu deponieren.

Die Wirksamkeit solcher Diffusionsbarrieren kann man mit Hilfe eines beschleunigten Alterungstests in einer Klimakammer überprüfen. Hierzu werden die beschichteten Solarmodule bis zu 1000 Stunden bei 85 °C und 85 % relativer Feuchte gelagert. In regelmäßigen zeitlichen Abständen werden durch elektrische Messung der Kenndaten die Degradationen ermittelt.

Unverkapselte CIS-Module der Größe 10 cm x 10 cm ohne Diffusionsbarriere sind in diesem Alterungstest nach 1000 Stunden nicht mehr elektrisch aktiv. Verwendet man hingegen eine einfache Diffusionsbarriere (z. B. SiO_x-Barriere aus Abb. 2), so zeigen die Module nach 1000 Stunden noch eine Resteffizienz von ca. 30 % (bezogen auf den Ausgangswirkungsgrad). Wird die in Abb. 3 dargestellte Kombinationsbarriere (SiO_x:Na und TaSiO) eingesetzt, ergeben sich sogar Resteffizienzen von etwa 55 % nach 1000 Stunden. Da ein Großteil der Moduldegradation auf Randeffekte zurückzuführen sind, kann für große Module, bei denen der Rand bezogen auf die Gesamtfläche geringer ist, eine weitgehende Stabilität über 1000 Stunden im Alterungstest bei Verwendung solcher Kombinationsbarrieren erwartet werden.

Rückseitige Diffusionsbarrieren für Solarzellen

Insbesondere die SiO_x-Barrieren (mit CVD-Verfahren hergestellt) sind gut als rückseitige Diffusionsbarrieren für Solarzellen geeignet. Dies zeigen SIMS (Sekundärionenmassenspektrometrie) Messungen an CIS-Solarzellen auf Metallfolien: Die Verunreinigungen im Absorber reduzieren sich beim Einsatz dieser Barrieren stark. Während in CIS-Zellen auf Stahlfolien ohne Barriere das SIMS-Signal für Eisen im CIS eine sehr hohe Intensität hat (10⁵ cps), reduziert sich diese Intensität im CIS-Absorber bei Verwendung einer etwa 3 µm dicken SiO_x-Barriere

¹ REM – Rasterelektronenmikroskopie

CIS-Solarzelle	V _{OC} [mV]	J _{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
auf Glas (Referenz)	689	27,5	77	14,7
auf Metallfolie ohne Barriere	406	21,4	35	3,1
auf Metallfolie mit SiO _x :Na-Barriere	581	25,3	69	10,2
auf Metallfolie mit SiO _x -Barriere und SiO _x :Na-Barriere	656	26,9	74	13,1

U_{LL} – Die Leerlaufspannung ist die Solarzellenspannung ohne Belastung.
 J_{SC} – Kurzschlussstrom
 η – Wirkungsgrad

FF – Der Füllfaktor gibt das Verhältnis zwischen maximaler realer Leistung der Solarzelle und der idealen möglichen Leistung an, d. h. ohne innere Widerstände.

Tabelle 1
 Elektrische Kenndaten für CIS-Solarzellen (0,5 cm² Fläche) mit verschiedenen Barrieren, Messung unter AM 1,5¹ (100 mW/cm²)-Beleuchtung, CIS-Beschichtung mittels In-line Koverdampfung, keine Antireflexschicht

auf dem Stahlsubstrat um etwa drei Größenordnungen (auf 10² cps). Sie liegt damit bereits im Rauschuntergrund der sehr empfindlichen SIMS-Messung. Die Eindiffusion von Eisenatomen aus dem Trägersubstrat in die CIS-Halbleiterschicht wird durch eine Barriere also wirksam unterbunden.

Den Effekt von Diffusionsbarrieren kann man **Tab. 1** entnehmen: Während der CIS-Herstellungsprozess auf Glas mit einem Wirkungsgrad von etwa 14,7% resultiert, zeigt eine identisch hergestellte Zelle auf Metallfolie ohne Barriere nur Wirkungsgrade von ca. 3%. Durch die Verwendung einer SiO_x:Na-Barriere (mit Sol/Gel-Verfahren hergestellt) wird dieser Wert bereits auf etwa 10% verbessert. Die Kombination von SiO_x:Na- und SiO_x-Barriere erbringt eine Effizienz von über 13%, was fast dem Referenzwert auf Glas entspricht.

Elektrische Isolationsbarriere für Solarzellen

Möchte man die dargestellten Barrieren auch als elektrische Isolationsbarrieren einsetzen, um eine monolithische Verschaltung von Solarzellen auf Metallfolien zum Modul zu realisieren, benötigt man Analyseverfahren zur Beurteilung der Isolationsfähigkeit der verschiedenen Barrieren. Eine Möglichkeit hierfür stellt ein Isolations-test dar, der das Prinzip der Elektrolyse ausnutzt.

Gemäß **Abb. 4** wird hierfür die zu untersuchende Isolationschicht auf dem Substrat in ein Lichtmikroskop eingebracht und über eine Elektrolytlösung und eine Goldelektrode elektrisch kontaktiert. Eine Fehlstelle in der Isolationsbarriere,

die einen Stromfluss erlaubt, wird nun durch die Bildung von H₂-Bläschen sichtbar. Die Entwicklung von H₂-Bläschen ist in **Abb. 5** deutlich zu erkennen für den Fall eines Metallsubstrates ohne Barriere. Mit Hilfe einer Markierung ist es möglich, die so gefundenen Fehlstellen auch im Rasterelektronenmikroskop wiederzufinden.

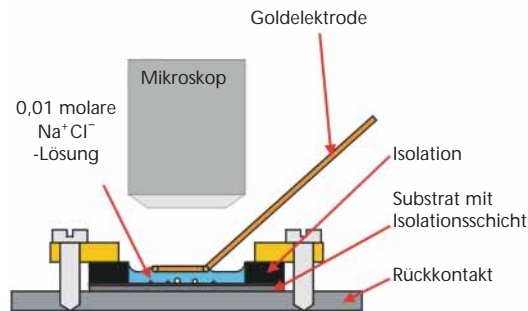


Abbildung 4
 Isolationstest mittels Elektrolyse



Abbildung 5
 H₂-Bläschenbildung bei Stromfluss (Metallsubstrat ohne Barriere)



Abbildung 6
 CIS-Solarmodul (20 cm x 30 cm), monolithisch verschaltet

¹ AM 1,5 bezeichnet die Luftmasse (air mass), die das Sonnenlicht durchqueren muss, bevor es auf die Solarzellen fällt.

Analysen für SiO_x-Barrieren (mit CVD-Verfahren hergestellt) auf verschiedenen Metallsubstraten ergaben, dass Kratzer bzw. Walzspuren oder eingebettete Partikel auf den Substraten die Hauptursache für Fehlstellen in der Isolationsbarriere sind. Diese können durch entsprechende Vorbehandlungen der Substrate beseitigt werden. Daneben treten einige Fehlstellen auf Grund fehlerhaften Schichtwachstums auf, deren Ursache noch nicht völlig geklärt werden konnte. Es gelang aber durch eine Vergrößerung der SiO_x-Schichtdicke auf bis zu 3 µm auch solche Fehlstellen restlos zu beseitigen. *Abb. 6* zeigt ein erstes monolithisch verschaltetes CIS-Solarmodul auf Metallfolie mit einer SiO_x-Barriere. Dieses Modul ist derzeit das weltbeste monolithisch verschaltete große CIS-Solarmodul. Die elektrischen Kennlinien lassen erkennen, dass nur sehr wenige Kurzschlüsse auf der Fläche vorliegen. Der Wirkungsgrad ist zwar noch gering ($\eta = 1,9\%$), durch Weiterentwicklung der Strukturierungsverfahren und damit Verringerung der hohen seriellen Widerstände werden jedoch deutliche Verbesserungen erwartet.

Literatur

- [1] P. E. Burrows et al.: Plastic Organic Light Emitting Displays, MRS Spring Meeting, April 2002
- [2] C. Wenzel, H.-J. Engelmann: Moderne Barriersysteme für die Kupfermetallisierung höchstintegrierter Halbleiterbauelemente, Vakuum in Forschung und Praxis (2001) Nr. 1, 20-28
- [3] Infineon Technologies Demonstrates Shrinking of Barrier Films into Nanotechnology Geometries: Milestone to Fulfill Metallization Requirements for Chip Manufacturing into Next Decade, www.infineon.com/news/, Mai 2003
- [4] S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York, 1981