

Abschlussbericht

zum Teilvorhaben

Weiterentwicklung des DC-Sputter- prozesses von AZO von keramischen Planar- und Rohrtargets

des Verbundvorhabens

Transparente Leitende Schichten (TCO) für CIGS Absorber

Akronym: **TCO4CIGS**

Zur Bekanntmachung „F&E für Photovoltaik“
Im Rahmen des Energieforschungsprogramms der Bundesregierung und des
Förderprogramms „Photonik für Deutschland“

Fördernummer: 0325762A
Laufzeit: 01.10.2014 – 15.06.2016

Bosch Solar CISTech GmbH
Münstersche Straße 24
14772 Brandenburg an der Havel

Gefördert von



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt beim Autor.

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzdarstellung	3
1	Aufgabenstellung	3
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Vorhabenbeginn.....	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	6
II.	Eingehende Darstellung der Ergebnisse.....	7
1	Arbeitspaket 1 – Weiterentwicklung Referenzprozess vom keramischen Target	7
1.1	Referenzprozess vom keramischen Target.....	7
1.2	Grenzen in der Abscheidegeschwindigkeit und den Herstellungskosten.....	10
1.3	Grenzen Materialeigenschaften	24
1.4	Untersuchung Einfluss i-ZnO	26
1.5	Einfluss von gesputtertem Zn(O,S) als Ersatz für Puffer/i-ZnO	27
2	Arbeitspaket 2 – Alternative ZnO Depositionsprozesse	27
3	Arbeitspaket 3 – Alternative TCOs	27
4	Arbeitspaket 4 – Benchmarking.....	27
5	Arbeitspaket 5 – Analytik.....	29
6	Arbeitspaket 6 – Skalierung.....	29
7	Zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	29
8	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	30
9	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	30
10	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	30

I. Kurzdarstellung

1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Teilvorhabens „Weiterentwicklung des DC-Sputterprozesses von AZO von keramischen Planar- und Rohrtargets“ war es zum einen, AZO-Schichten aus der laufenden Entwicklungslinie bei BSCT dem Konsortium TCO4CIGS als Referenzmaterial zur Verfügung zu stellen und so die Referenzlinie für das Benchmarking neuer TCO-Materialien und von AZO, hergestellt über innovative Depositionsmethoden, in AP4 zu liefern.

Des weiteren sollte aber insbesondere auf Basis aktueller Erkenntnisse durch Prozessmodifikationen auf den bestehenden Anlagen, diese TCO-Schicht in ihren Eigenschaften weiter entwickelt werden, um das Innovationspotential des großtechnisch etablierten DC-Sputterprozesses voll auszuloten. Dabei sollte nicht nur der eigentliche Depositionsprozess ins Visier genommen werden, es wurde in Teilarbeitspaketen insbesondere auch der Einfluss des Substrates auf das Wachstum der TCO-Schicht berücksichtigt. So sollte neben der intermediären i-ZnO Schicht insbesondere auch das Aufwuchsverhalten auf verschiedenen Pufferschichten untersucht werden. Neben dem großtechnisch etablierten, über einen chemischen Badprozess abgeschiedenen CdS sollte hier als Vergleichsprozess das im Rahmen des NeuMAS-Verbundprojekts zu einem hohen Reifegrad gebrachte, gesputterte Zn(O,S) als CdS-Ersatz zum Einsatz kommen. Seine höhere Bandlücke und geringere Schichtdicke versprechen zudem den Stromgewinn in CIGS-Modulen durch ein transparenteres TCO besonders wirkungsvoll ausfallen zu lassen. Da zudem die limitierte thermische Stabilität des CIGS/CdS-Interfaces als der begrenzende Faktor für die Abscheidetemperatur des AZO, und damit für eine höhere Schichtqualität, bekannt ist, sollte in dem Teilvorhaben auch untersucht werden, ob alternative Puffermaterialien über eine höhere thermische Stabilität den Parameterraum für die AZO-Deposition derart erweitern, dass eine substantielle Verbesserung gegenüber dem etablierten Depositionsprozess erreicht werden kann.

Ein weiteres Ziel dieses Teilvorhabens war es, die Grenzen des konventionellen AZO-basierten Sputterprozesses nicht nur in qualitativer sondern auch in ökonomischer Hinsicht zu untersuchen. So wurden Fragen der Grenzen der Abscheiderate und der Targetausnutzung untersucht, um die Grundlagen zu erarbeiten, ob der bestehende Prozess in seinen Herstellungskosten weiter gesenkt werden kann. Letzteres wurde als nicht unerhebliches Kriterium für das Benchmarking neuer Materialien und innovativer Prozesse erwartet, da diese sich nicht nur anhand der Qualität der abgeschiedenen TCO-Schichten gegenüber der etablierten DC-Sputtertechnologie behaupten müssen.

Aus diesen Anforderungen wurden die nachfolgenden Arbeitsziele abgeleitet und in Arbeitspaketen (AP) gebündelt.

AP1. Weiterentwicklung des Referenzprozesses vom keramischen Target. Dieses AP war das umfangreichste für die BSCT, da es sowohl Umbauten und Experimente am bestehenden Anlagen beinhaltete als auch eine intensive Kooperation mit der Zentralen Forschung von Bosch (CR). Die Themen bei BSCT waren hier der Einfluss des Magnetfeldes und der Abscheidegeschwindigkeit auf die AZO Schichten. An der CR wurde vor allem die Dotierung mit Wasserstoff getestet, um die Grenzen der AZO Materialeigenschaften zu finden und zu optimieren. Die geplanten Experimente zu den verschiedenen Puffermaterialien konnten im Projekt leider nicht mehr realisiert werden.

AP2 und AP3. Diese AP versorgten die Projektpartner mit Substraten aus der Basislinie für ihre alternativen TCO's.

AP4. Benchmarking. Da in dem Verbundprojekt sehr unterschiedliche Technologien und Materialsysteme entwickelt werden sollen, kam einem umfassenden und sorgfältigen Benchmarking zur vergleichenden Bewertung der Prozesstechnologien eine besondere Bedeutung zu. Um dieser Anforderung gerecht zu werden, sollten die Kriterien für das Benchmarking in zwei Phasen während der ersten beiden Projektjahre aufgestellt werden. Es wurden im Konsortium Bewertungsmatrizen aufgestellt, die die Materialeigenschaften auf Glassubstraten (Phase 1) bewerten.

AP5. Schichtanalytik. Dieses AP lief begleitend zu den anderen und lieferte für alle Experimente in BSCT als auch die an der CR die Schichtcharakterisierung bzw. auch die Bauelementanalytik an Test- oder Fertigmodulen. Darüber hinaus wurden in der Basislinie Prozesskontrollproben gezogen, um die Basislinie zur Bewertung vergleichender Ergebnisse zu überwachen.

AP6. Skalierung. In diesem AP sollten das gewählte neue TCO und dessen Herstellungsprozess auf die Anlagen bei BSCT übertragen und optimiert werden. Zum Vergleich der Modulstabilität wurden regelmäßig Module aus der Basislinie in beschleunigten Alterungstests untersucht, um das neue TCO vergleichen zu können.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bis Oktober 2015 konnte das Projekt im vollen Umfang vom laufenden Entwicklungsbetrieb in der Fabrik der BSCT, die dem Projekt vollumfänglich zur Verfügung stand, profitieren. Am 06. Oktober 2015 gab die Robert Bosch GmbH bekannt, ihre Aktivitäten in der Dünnschichtphotovoltaik bei der Bosch Solar CISTech GmbH am Standort Brandenburg an der Havel nicht mehr weiterführen und den Standort schließen zu wollen. Da in der Folge laufende Investorengespräche über eine Weiterführung des Standorts unter neuer Führung nicht erfolgreich waren wurde am 19.05.2016 die endgültige Einleitung der Schließung des Standorts bekanntgegeben.

Da mit der Ankündigung im Oktober 2015 ein Investitionsstopp bis zur Klärung der endgültigen Zukunft der BSCT gab, konnten zwar die Aktivitäten im Projekt bis April 2016 weitergeführt werden, allerdings standen nicht mehr alle Anlagen vollumfänglich zur Verfügung.

Mit der endgültigen Einleitung der Schließung im Mai 2016 mussten alle experimentellen Tätigkeiten im Projekt schließlich eingestellt werden.

Eine weitere Säule des Projektes war die Kooperation mit der zentrale Forschung und Vorauentwicklung der Robert Bosch GmbH (CR). Diese verlief sehr erfolgreich bis zum Umzug der Anlagen der CR von Gerlingen-Schillerhöhe nach Renningen ab Juni 2015. Diese Anlagen konnten bis zum Ende des Projektes leider nicht wieder in Betrieb genommen werden und standen damit nicht für weitere Experimente zur Verfügung.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Planung und Ablauf des Teilvorhabens der BSCT orientierten sich an den bereits im ersten Abschnitt beschriebenen Arbeitspaketen.

AP1 - Weiterentwicklung des Referenzprozesses vom keramischen Target

Zu Beginn des Projektes wurde gerade der Umbau des Magnetfeldes an den AZO-Magnetrons abgeschlossen. Damit standen am Beginn des Projektes die Prozessumstellung auf die neuen Erosions- und Wachstumsbedingungen des AZO's im Fokus. Das Erosionsverhalten des Targets und damit die Schichtdickenverteilung über die Modulfläche hatten sich stark verändert und wurden inhomogener. Transparenz und spezifischer Widerstand hatten sich sehr positiv verändert. Die Inhomogenität konnte in einem experimentellen Ansatz über die Geometrie der Anodenflächen korrigiert werden.

Nachdem sich die AZO Schichteigenschaften deutlich geändert hatten, wurde die Abscheidegeschwindigkeit variiert, um den optimalen Kompromiss zwischen schnellem Durchsatz und guten Schichteigenschaften zu finden. Dazu wurden AZO Schichten auf Glas abgeschieden, um daran die komplette Schichtanalytik durchführen zu können. Dieselben AZO Schichten wurden ebenfalls für den Bau von Modulen genutzt, um den Einfluss auf deren Performance und elektrische Werte zu untersuchen.

Parallel zu diesen Arbeiten wurde der Unterauftrag an die CR koordiniert und ein entsprechender Versuchsplan erstellt. Dazu gab es ein Planungstreffen Anfang Februar 2015 und wöchentliche Telefonkonferenzen. Hier konnte in einer umfangreichen Serie der Einfluss der Wasserstoff-Dotierung zwischen 0 und 10% H₂ im Sputtergas gezeigt werden. Neben der deutlich erhöhten Ladungsträgerzahl (Leitfähigkeit ↑) konnte auch eine verbesserte Transparenz der Schichten im relevanten Bereich von 400 – 1100 nm nachgewiesen werden. Aufgrund der beschriebenen Investitionsunterbrechung konnten die Ergebnisse nicht mehr an den Anlagen bei der BSCT umgesetzt werden.

Im September 2015 war die Installation und Inbetriebnahme der Restgasanalysatoren (RGA) an den Sputteranlagen abgeschlossen und es konnten die ersten Prozess- und Restgasspektren aufgenommen werden. In einer einwöchigen Versuchskampagne im Februar 2016 konnten dann sehr umfangreiche Daten gesammelt werden, die ein komplettes Bild der vorhandenen Verunreinigungen und ihrer Quellen zeichnen.

AP2 und AP3

Projektpartner wurden nach ihrem Bedarf mit Substraten aus den laufenden Versuchen versorgt.

AP4 – Benchmark

Dieses AP lief von Beginn an und wurde von Avancis koordiniert. BSCT lieferte dafür Proben für das „Round-Robin“ Experiment und die Analytik aller Proben. Darüber hinaus wurde die Diskussion der Bewertungskriterien für die Fensterschichten auf Glassubstraten durch eigene Beiträge ergänzt.

AP 5 – Schichtanalytik

Dieses AP wurde ebenfalls ab Projektstart bearbeitet. Wegen des Umbaus des Magnetfeldes der AZO-Magnetrons wurden mehrere Testläufe über intensive Prozesskontrollen und Testscheiben begleitet. Ebenso wurde alle bei der CR und bei Versuchen der BSCT erstellten Proben im hausinternen Labor vermessen.

AP 6 – Skalierung

Dieses AP konnte wegen des vorzeitigen Projektendes nicht mehr angegangen werden.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Vorhabenbeginn

Die Herstellung von AZO-Schichten mittels Magnetronsputters ist ein industriell etablierter Prozess, der in der CIGS-Dünnschichtphotovoltaik als Standard gelten kann. Üblich sind bei Schichtdicken um 1 μm Transparenzen um 80-90 % (typischerweise gemittelt über einen Wellenlängenbereich von etwa $\lambda=400\text{-}1100\text{ nm}$) und Flächenwiderständen von 6-16 Ω/\square , wobei keramische Targets mit 1-4 wt% Al_2O_3 zur Anwendung kommen.

Gleichwohl zeigen Verlustanalysen, dass das TCO in Dünnschichtmodulen eine der größten Quellen von Leistungsverlusten ist¹. Während in Weltrekordzellen, die im CIGS-System mit über 22% Wirkungsgrad mittlerweile sogar die Rekordwerte des polykristallinen Siliziums übertreffen², üblicherweise das TCO sehr dünn gemacht werden kann, da hier zumeist ein (häufig photolithographisch aufgebracht) metallisches Grid die Stromsammmlung an der Frontelektrode übernimmt, muss im Modul das TCO neben seiner Aufgabe als Fenster die Lichteinkopplung in die Zelle zu maximieren auch die Rolle als möglichst leitfähige Frontelektrode ausfüllen. Die zwangsweise dabei geschlossenen Kompromisse dürfen mit als ein Hauptgrund betrachtet werden, warum Module mit mittlerweile über 15% Wirkungsgrad zwar respektable Werte aufweisen können, es aber eine vergleichsweise große Lücke zu den Spitzenwirkungsgraden von Zellmaterial gibt.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Vernetzung dieses Teilvorhabens mit dem Verbund geschah im Wesentlichen an drei ganz zentralen Schnittstellen: dem gemeinsamen Probentausch, der gemeinsamen Bewertung von Ergebnissen und dem fest vorgesehenen Technologietransfer zweier Zieltechnologien auf bestehende Pilotlinien. In diesen Themenkomplexen waren gemäß der Anlage des Projekts alle Partner mit der notwendigen präparativen/analytischen Dünnschichtkompetenz eingebunden.

Des Weiteren wurde von der BSCT die zentrale Forschung und Vorauentwicklung der Robert Bosch GmbH in Unterauftrag genommen, um alle vorgesehenen Themen in der gebotenen Tiefe bearbeiten zu können.

¹ S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? Solar Energy Materials and Solar Cells 95 (2011) p. 1471-6.

² www.solar-frontier.com

II. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

1 Arbeitspaket 1 – Weiterentwicklung Referenzprozess vom keramischen Target

1.1 Referenzprozess vom keramischen Target

An der Anlage der BSCT wurde planmäßig in dem AP1.1 der Einfluss der Magnetfeldstärke auf die AZO-Schichteigenschaften untersucht (1 wt% Al_2O_3). In einem ersten Arbeitsschritt (AP1.1.2.1a) wurde bei der BSCT das Magnetfeld an den Planarkathoden der vorhandenen Anlage durch den Einsatz neuer Permanentmagnete verdoppelt. Abbildung 1 zeigt zwei Transmissionsspektren von AZO-Schichten von $1\mu\text{m}$ Dicke auf 3mm Floatglassubstraten, bei denen die höhere Transmission der bei einem höheren B-Feld abgeschiedenen Schicht offensichtlich ist.

Die erreichbaren Schichtqualitäten haben sich in der neuen Konfiguration der Anlage stark verbessert (Abbildung 2), sodass mit wenigstens 2% Stromgewinn im Device bei gleicher TCO-Leitfähigkeit zu rechnen ist. Allerdings sinkt mit dem höheren Magnetfeld die Standzeit des Targets, da ein sich stärker einschnürender Racetrack als Folge des höheren B-Feldes die Materialausnutzung der Planartargets verringert.

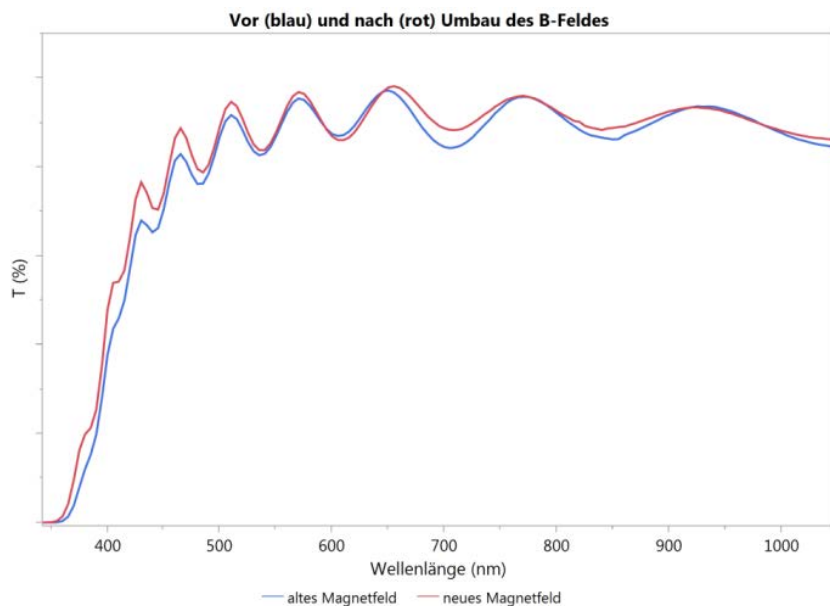


Abbildung 1. Transmissionsspektren von AZO-Schichten, abgeschieden bei niedriger (blau) und verdoppelter (rot) Magnetfeldstärke.

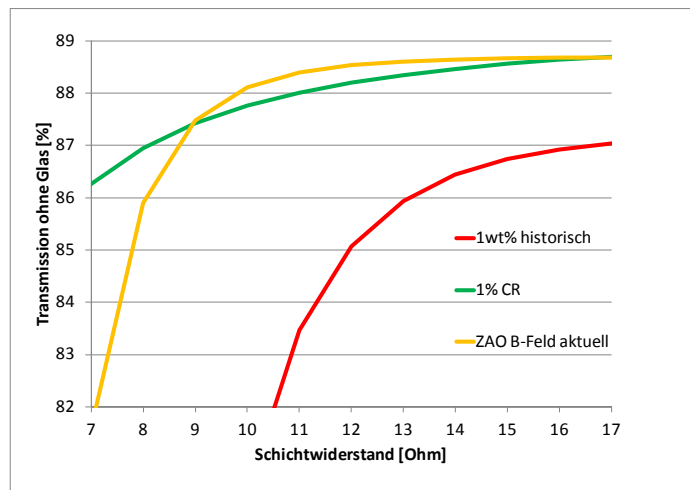


Abbildung 2. Zusammenhang von Schichtwiderstand und Transmission aus Depositionsserien mit variierender Sauerstoffbeimischung zum Sputtergas. Die Konfiguration mit niedrigen B-Feldstärken am Planartarget (rot, historisch) zeigte sich hinsichtlich der erreichbaren Schichtqualität der aktuellen Konfiguration mit hoher B-Feldstärke (gelb, aktuell) klar unterlegen. Die grüne Referenzkurve wurde in der Laboranlage der RBCR (grün, CR) ermittelt.

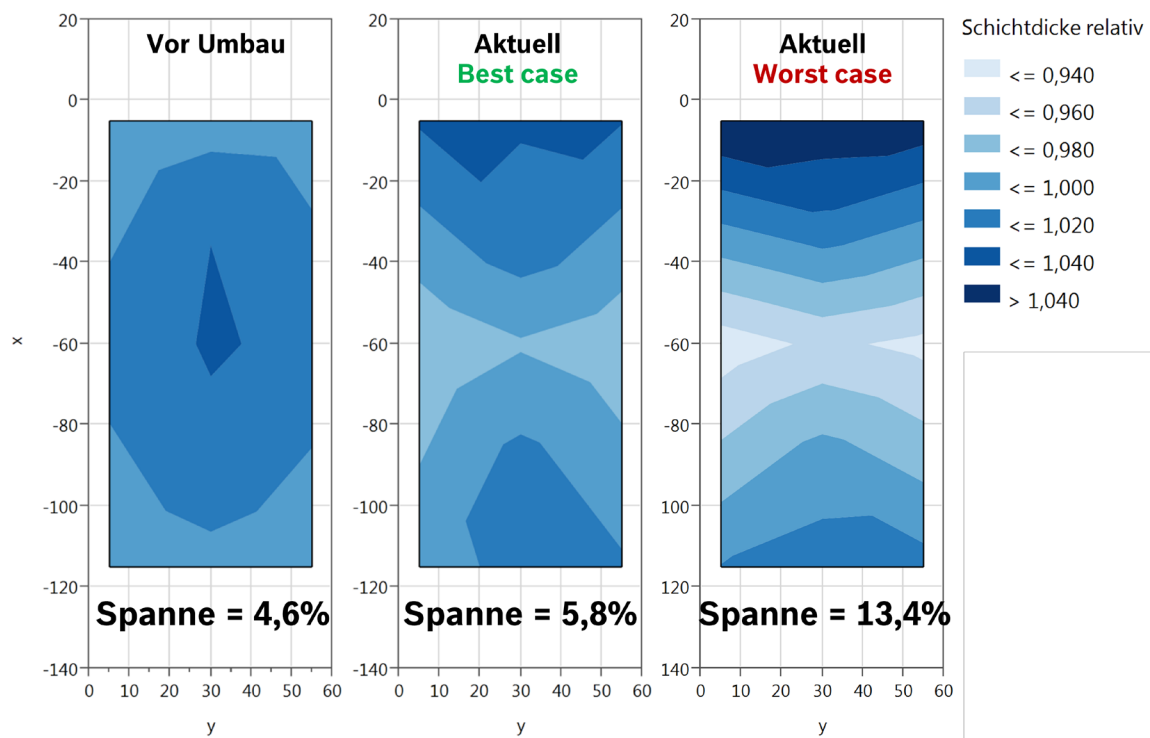


Abbildung 3. AZO Schichtdickenverteilung vor und nach Umbau des Magnetfeldes.

Nach dem Umbau des Magnetfeldes war die Verteilung von Schichtdicke und Schichtwiderstand deutlich inhomogener. Besonders gezeigt hat sich dieser Effekt in einer Verfärbung der Module. Eine solche Inhomogenität tritt durch das neue Verhältnis von Magnetfeld zu elektrischem Feld entlang des Magnetron-Racetracks auf. Dadurch verändert

sich das Erosionsverhalten über die Lebensdauer eines Targets. Um dieses Verhalten zu korrigieren wurde eine Versuchsserie gefahren, bei der die Geometrie der Dunkelraumabschirmung (DRA) variiert wurde. Die DRA fungiert an unser Sputteranlage ebenfalls als Anode, so dass wir über deren Geometrie die Verteilung des elektrischen Feldes und damit das Erosionsverhalten beeinflussen. In Abbildung 3 ist die relative Schichtdickenverteilung über die Modulgröße gezeigt. Im schlechtesten Fall ist diese Spanne über 13% groß. Um diese wieder deutlich unter 5% zu bringen, wurde mit der DRA – Geometrie experimentiert. Dafür wurden verschiedene Varianten von sogenannten „Anodenflügeln“ angebaut und anhand einer Testscheibe die neue Verteilung bestimmt.

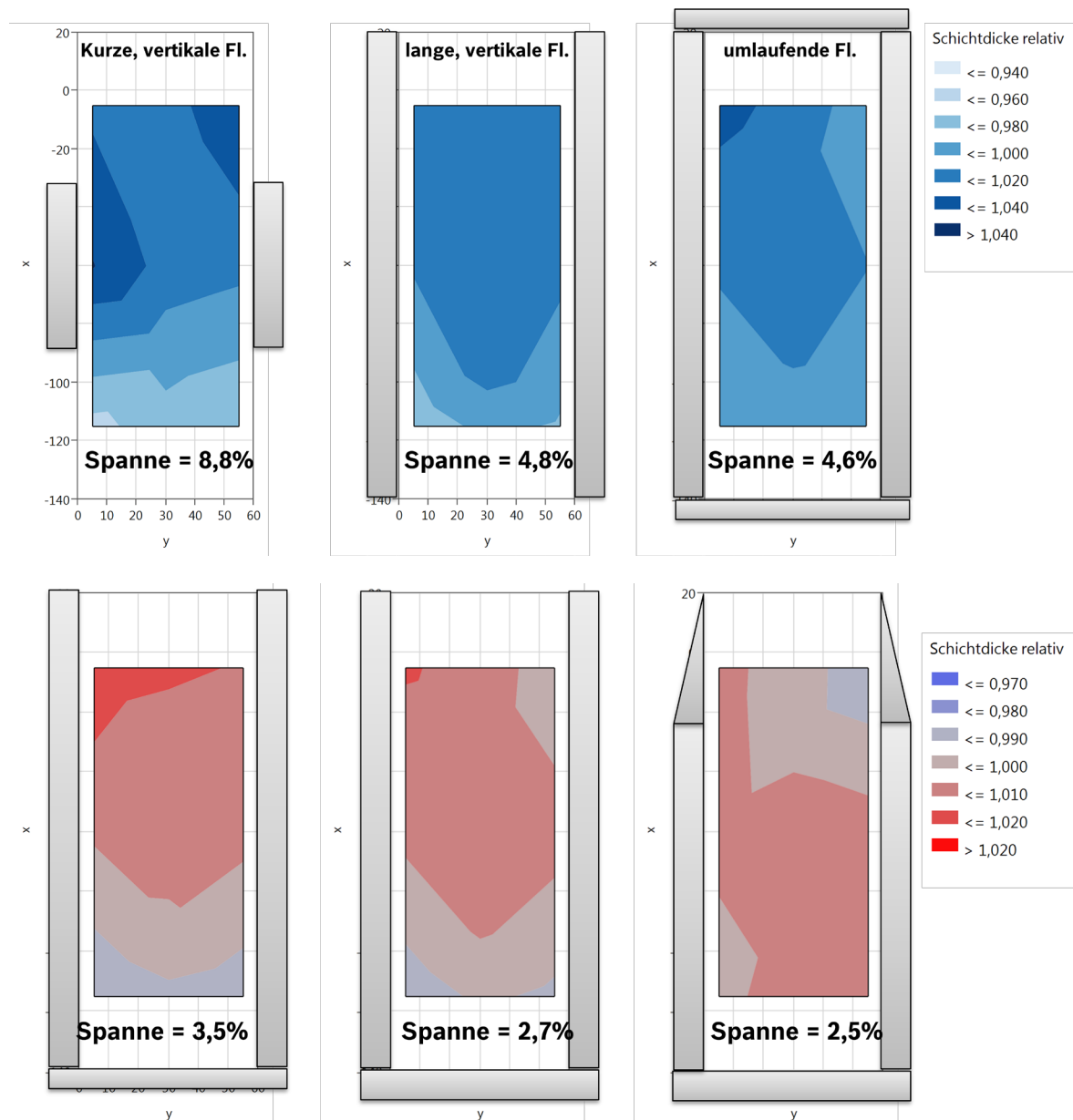


Abbildung 4. Sechs verschiedene Varianten der DRA-Anodenflügel und die entsprechende relative Verteilung der AZO Schichtdicke auf der Testscheibe. Die Anodenflügel sind dabei um das Planartarget angeordnet als wäre die Scheibe das Target.

In Abbildung 4 sind die sechs Varianten abgebildet, die experimentell untersucht wurden. Die

relative Verteilung der AZO Schichtdicken über die Scheibe ist ebenfalls dargestellt. Der Referenzwert für diese Versuche waren eine Spanne von 7,7 % ohne Anodenflügel. Eine deutliche Verbesserung auf 4,8% brachte schon das Anbringen von zwei langen Flügeln auf der langen Seite des Magnetrons, während kurze Flügel das Problem sogar verschärften. Entschieden wurde sich dann für die Variante in der Mitte der unteren Reihe. Diese zeigt mit 2,7% eine sehr gute Homogenität und ist mit seiner U-Form bautechnisch recht einfach gestaltet.

1.2 Grenzen in der Abscheidegeschwindigkeit und den Herstellungskosten

Abscheidegeschwindigkeit

AZO auf Glas

In einer Experimentserie wurden 1µm dicke AZO-Schichten (1 wt% Al₂O₃) bei verschiedenen Sputterraten auf der Anlage der BSCT abgeschieden. Dabei wurde die Sputterrate mit der Targetleistung erhöht und um eine konstante Schichtdicke zu gewähren die Geschwindigkeit der Substratcarrier in der Durchlaufanlage erhöht, d.h. effektiv die Depositionszeit verkürzt. Abbildung 5 zeigt, dass so die Schichtdicken der Proben auf ±5% des Zielwertes konstant gehalten werden konnten (Messung mittels WDX-XRF und Dektak). Der leichten Schichtdickenzunahme innerhalb dieser Probenserie steht eine dramatische Abnahme des elektrischen Widerstandes von nahezu 28Ω für eine Carriergeschwindigkeit von 0.2m/min auf 10Ω für die 3.5-fache Geschwindigkeit. Die demgegenüber stehende Abnahme der Transmission der Schichten von etwas unter 1% absolut liess sich daher über eine etwaige Drittelung der Schichtdicke bei Beibehaltung der elektrischen Leitfähigkeit der Schicht bei niedrigster Depositionsrate mehr als überkompensieren. Das Ergebnis einer höheren AZO-Schichtqualität bei höherer Depositionsrate spiegelt sich auch in den Messungen der Röntgendiffraktometrie (XRD) wieder, wie sie in Abbildung 6 dargestellt sind. Mit zunehmender Depositionsrate zeigen die Schichten eine höhere Textur, wie es durch die Intensitätsabnahme des (101) Reflexes dokumentiert ist, während der dominierende (002) Reflex an Intensität gewinnt und zu kleineren Beugungswinkeln wandert, d.h. an Gitterkonstante gewinnt.

Somit zeigt sich, dass mit der Auslegung einer Sputteranlage für AZO auf hohe Depositionsraten sich der ökonomische Gewinn kurzer Durchlaufzeiten mit dem qualitativen Gewinn insgesamt höherer Schichtqualitäten kombinieren lässt.

Allerdings lässt sich der in der TVB der BSCT angegebene Meilenstein M121 noch nicht als erreicht ansehen, da eine Korrelation mit Solarzellenparametern noch nicht angegeben werden kann. Dem steht die Logik des Gesamtprojektes entgegen, Depositionen von TCOs auf CIGS-Halbzeug erst in der zweiten Projekthälfte in den Fokus zu stellen. Allerdings sieht die modifizierte Planung in Anbetracht der ausgesprochen positiven Ergebnisse in diesem Arbeitspaket ein vorziehen der Arbeiten zur beschleunigten AZO-Deposition gegenüber der Gesamtprojektplanung vor.

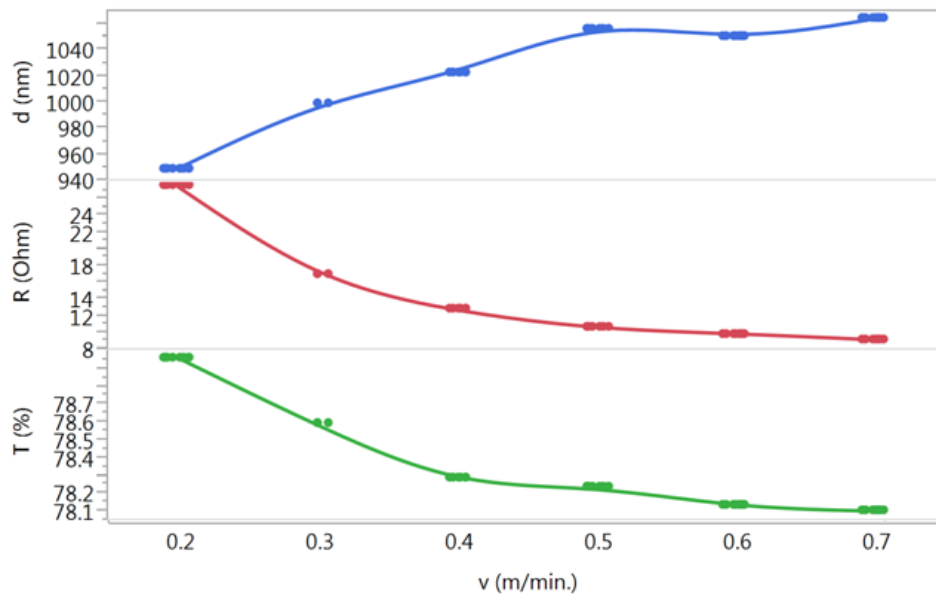


Abbildung 5. Variation des Schichtwiderstandes und der Transmission von $1(\pm 5\%) \mu\text{m}$ dicken AZO-Schichten mit der Depositionsrage, die hier über die Carriergeschwindigkeit in einer Durchlaufanlage abgebildet wird.

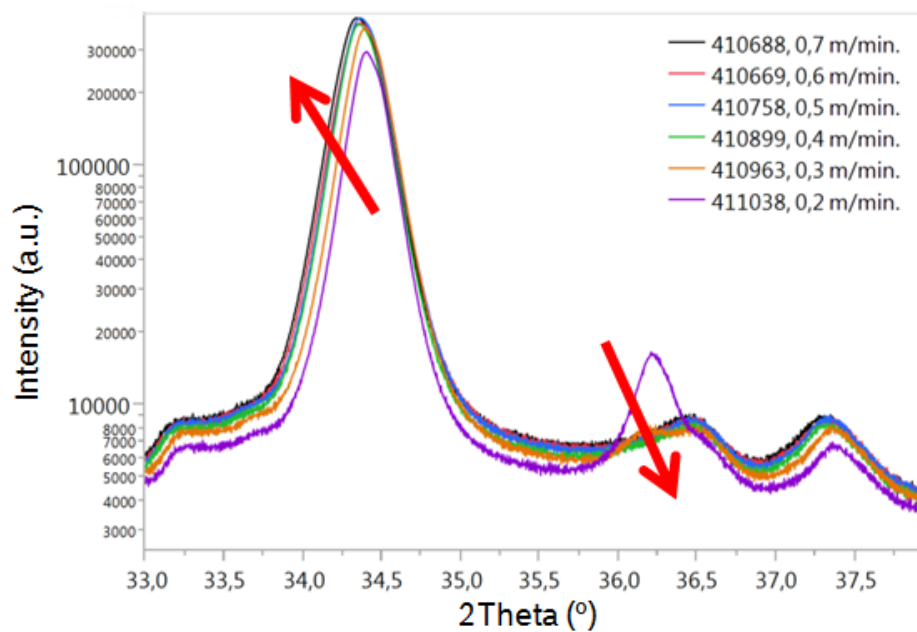


Abbildung 6. XRD-Diffraktogramme des (002) Reflexes von AZO bei 34.5° und des (101) Reflexes bei 36.5° . Die roten Pfeile markieren die Reflexshifts bezüglich Lage und Intensität mit zunehmender Depositionsrage.

Modulwirkungsgrade

Die Ergebnisse auf Glassubstraten wurden nun in Modulen umgesetzt und darüber hinaus die AZO Schicht-Morphologie mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Dabei geht es um die Frage, wie stark sich die veränderten AZO Eigenschaften positiv oder auch negativ auf das Gesamtmodul auswirken. Außerdem wurde mit REM der morphologischen Ursache der schlechteren AZO Schichten bei langsamen Geschwindigkeiten nachgegangen.

Die gemessenen Wirkungsgrade im Modul, sowie die dazu gehörigen Zellkennwerte sind in

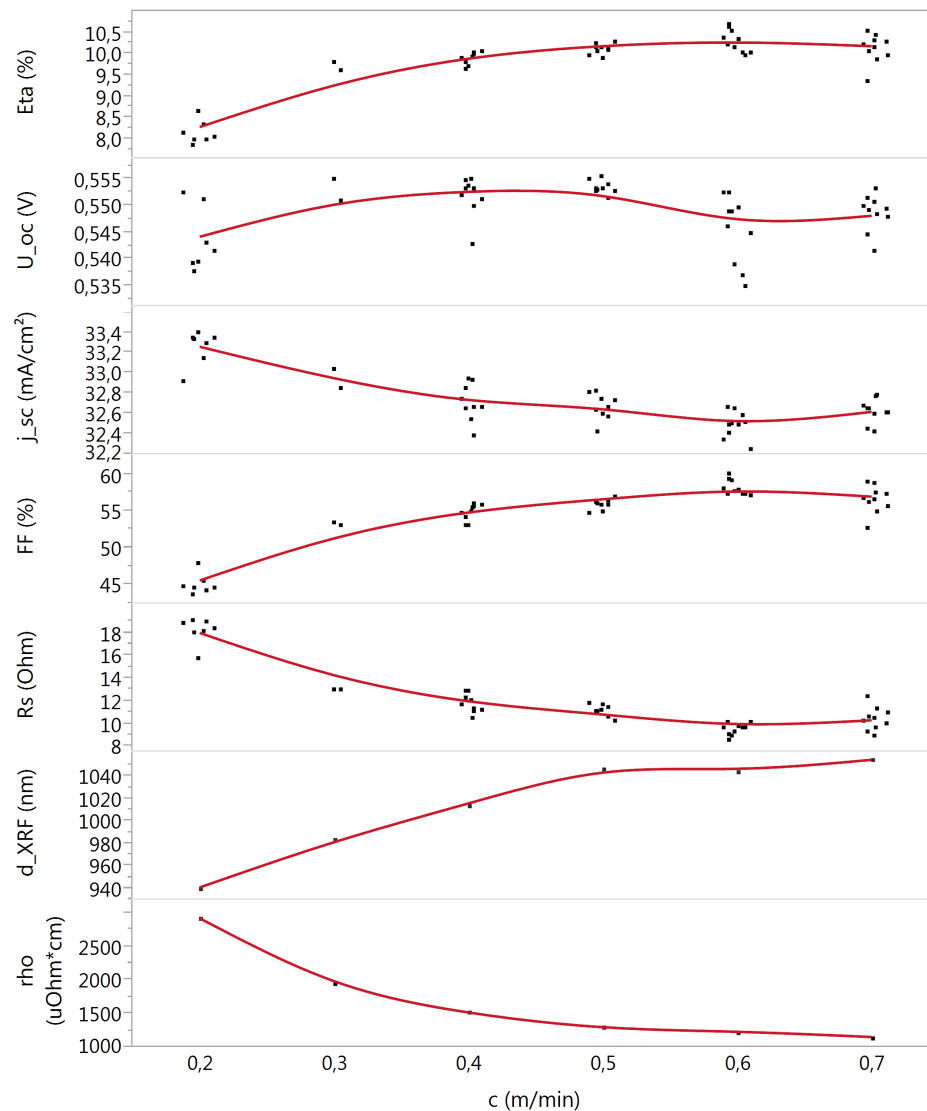


Abbildung 7. Modulkennwerte und AZO/Glas Schichteigenschaften abhängig von der Abscheidegeschwindigkeit c . Der entsprechende Absorber wurde in unserem Selen-Feststoff-Prozess erzeugt und hat dementsprechend einen geringeren Wirkungsgrad.

Abbildung 7 zusammen mit den AZO Schichteigenschaften dargestellt. Zunächst einmal erkennt man einen deutlichen Wirkungsgradverlust ab etwa 0,4 m/min Abscheidegeschwindigkeit und darunter. Dieser Verlust ist hauptsächlich im Füllfaktor zu suchen, der sehr gut dem Schichtwiderstand folgt. Die geringen Stromgewinne durch die leicht zu dünnen Schichten bei niedrigen Abscheidegeschwindigkeiten können diesen Verlust nicht ausgleichen.

Für das Experiment wurde ein Ofen mit 72 Substraten genutzt, so dass etwa 11 Module pro AZO Variante untersucht werden konnten. Leider hatten die Module mit 0,3 m/min größeren Ausschuss, so dass dieses Set lediglich drei Module umfasst. Mit einer solchen Versuchsgruppengröße und bei unserer üblichen Streuung im Prozess sind die Ergebnisse erst ab einer Eta-Abweichung von 0,25 % statistisch signifikant (Power >0,5). Aus den Mittelwerten in Tabelle 1 können wir damit entnehmen, dass 0,5 – 0,7 m/min keine signifikante Abweichung des Wirkungsgrades zeigen.

Tabelle 1 – Durchschnittswerte der Modulkennwerte, sowie deren jeweilige Anzahl (N) und die Ergebnisse der Glasreferenzscheiben (T, d_XRF und rho)

c (m/min)	N	T (%)	d_XRF (nm)	rho (uOhm*cm)	Eta (%)	V_oc (V)	j_sc (mA)	FF (%)	Rs (Ohm)
0.20	12	87.83	940	2918	8.16	0.544	33.26	45.1	18.2
0.30	3	87.29	983	1947	9.72	0.553	32.95	53.3	13.0
0.40	11	87.03	1014	1520	9.90	0.552	32.72	54.9	11.8
0.50	10	86.78	1047	1294	10.13	0.554	32.67	56.0	11.2
0.60	11	86.70	1044	1231	10.31	0.546	32.50	58.2	9.5
0.70	11	86.66	1055	1150	10.13	0.549	32.63	56.6	10.5

Damit ist das Ergebnis des Versuches, dass die AZO Schichteigenschaften mit schnellerem Abscheiden sich tendenziell sogar verbessern und dass es vom Prozess her möglich wäre an das Maschinenlimit von 0,7 m/min zu gehen, um die Prozessdauer zu verringern.

REM Ergebnisse

Aus den vorhergehenden Untersuchungen von AZO auf Glas ist bereits bekannt, dass sich die Schichteigenschaften deutlich mit langsamerer Abscheidegeschwindigkeit ändern. Die bisherigen Untersuchungsmethoden liefern jedoch lediglich indirekte Hinweise was sich in der AZO – Schicht ändert. Einen visuellen Zugang zu den Änderungen der Kristallgrößen und Grad der Ordnung liefert REM.

Die REM Bilder der einzelnen AZO/Glas Proben sind in Abbildung 8 zu sehen. Alle Bilder wurden mit derselben Vergrößerung von 38,5k aufgenommen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Größe der Kristallite mit steigender Geschwindigkeit zunimmt. Eine statistische Auswertung der Bilder ist über das Bildbearbeitungsprogramm ImageJ möglich. Diese erlaubt über die Kontrastunterschiede die Erkennung von Körnern und berechnet deren Größe anhand der vorgegebenen Skala. Bei kleineren Korngrößen dominiert zunächst die langsamste Geschwindigkeit und bei großen Korngrößen eindeutig die schnelle Geschwindigkeit. Somit wird der erste visuelle Eindruck durch die Auswertung bestätigt.

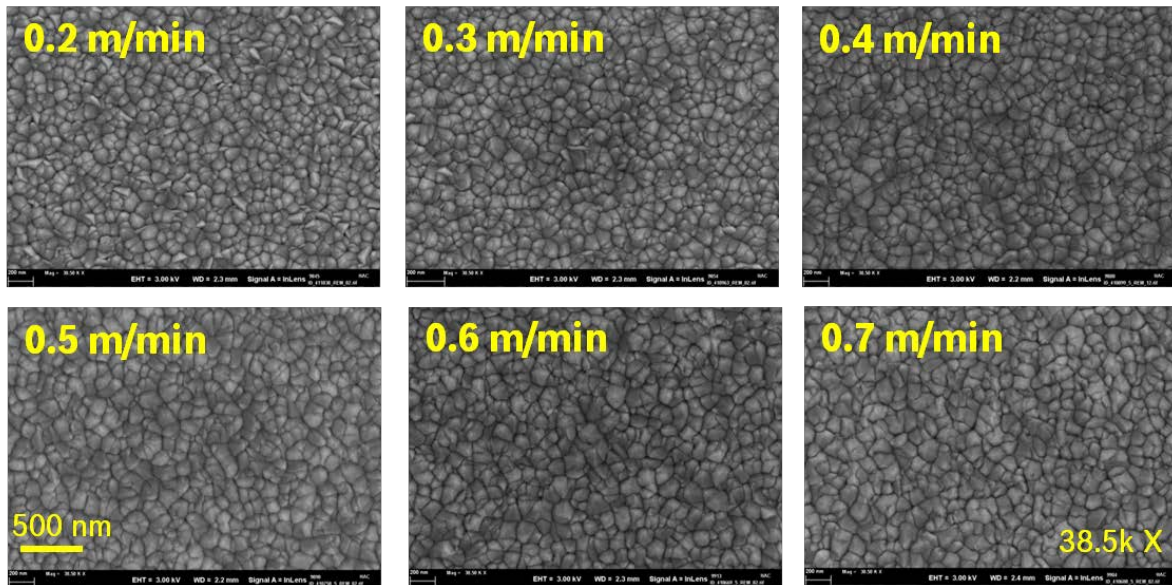


Abbildung 8. REM Bilder der AZO/Glas Schicht mit 38,5k-facher Vergrößerung für die verschiedenen Geschwindigkeiten von 0,2 – 0,6 m/min.

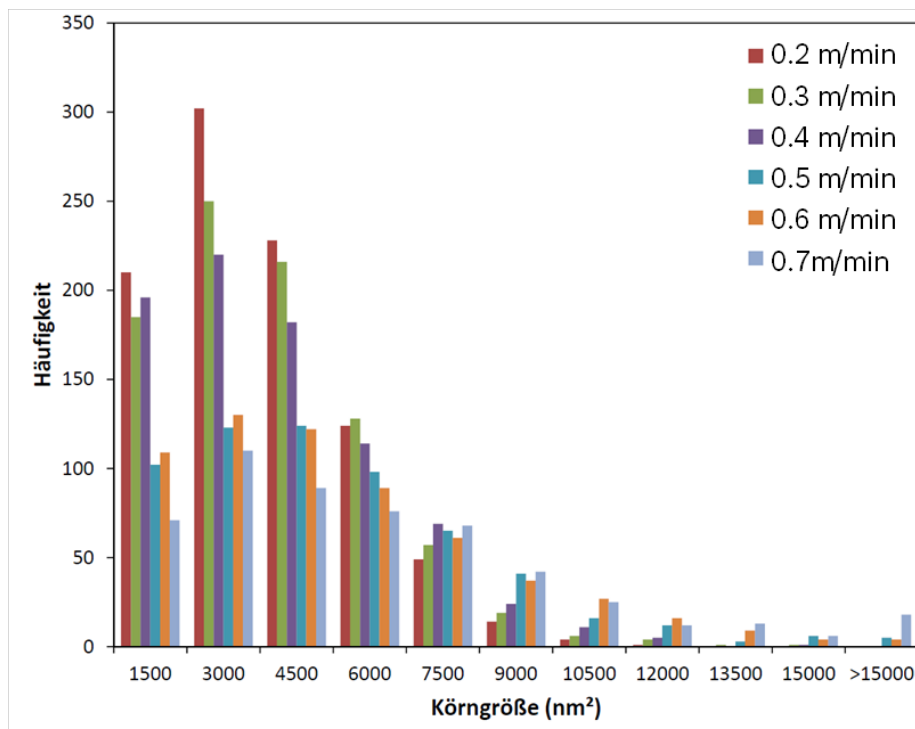


Abbildung 9. Häufigkeitsverteilung abhängig von der AZO Korngröße. Die Daten wurden mit ImageJ aus den REM Bildern extrahiert.

Es wurden auch REM Bilder auf CIGS Halbzeug angefertigt, die denselben Trend zeigen, jedoch aufgrund der rauen Absorberoberfläche nicht so leicht statistisch auszuwerten sind. Um diesen Effekt zu verstehen, muss zunächst klar sein, dass alle AZO/CIGS Schichten bei zu niedrigen Temperaturen für optimales AZO Wachstum abgeschieden werden. Temperaturen von über 200°C beschädigen den PN-Übergang und AZO-Schichten auf Glas wachsen optimal bei deutlich höheren Temperaturen. Um bei der Variation der

Geschwindigkeit die Schichtdicke konstant zu halten, muss die Sputterleistung angepasst werden – niedriger für langsame Rezepte und höher für schnelle.

Mehr Leistung bedeutet, dass das auftreffende Material aus dem Target eine höhere kinetische Energie hat, welche durch eine bessere Mobilität auf der Oberfläche größere Kristalle wachsen kann. Auch erwärmt sich das Substrat lokal stärker mit dem gleichen Resultat höherer Beweglichkeit des AZO Materials auf der Oberfläche.

Analyse des Rest- und Prozessgases

Ziel dieses Arbeitsschrittes ist es Verunreinigungen im Sputtergas zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurde ein Pfeiffer SPM220 an der Anlage angebaut und kann über Handventile an verschiedene Prozesskammern bewegt werden. In 09/2015 wurde dieses im Rahmen einer Schulung durch Pfeiffer in Betrieb genommen und steht nun für Messungen zur Verfügung. Zeitgleich wurden auch an den anderen Sputteranlagen (Mo, i-ZnO und ClG) RGAs installiert. Die dort gewonnen Daten wurden ebenfalls für diese Untersuchung herangezogen, da sich im Vergleich der Spektren Quellen von unbekannten Signalen identifizieren lassen.

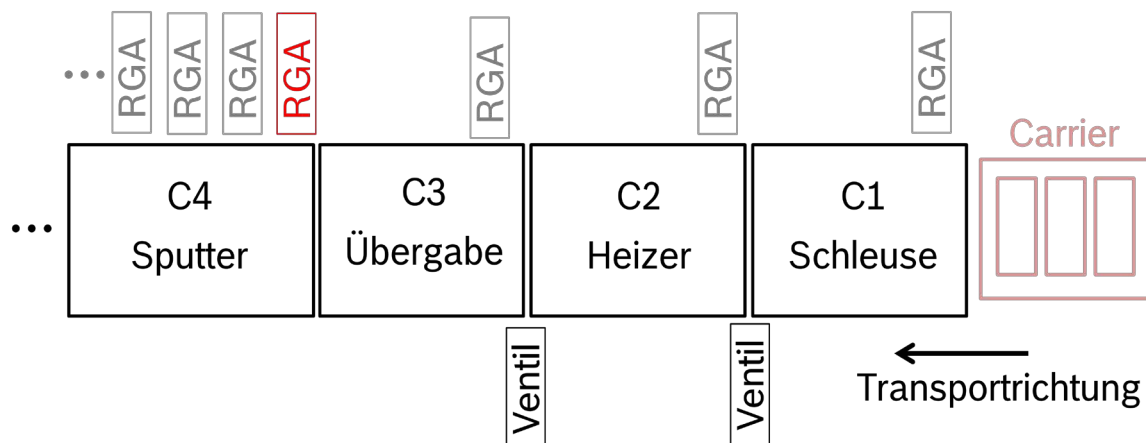


Abbildung 10. Schematische Darstellung der Sputteranlagen des Herstellers „Von Ardenne“. In jedem Carrier stehen drei Substrate. Je nach Sputteranlage sind diese mit einer Heizerkammer ausgestattet. Das Massenpektrometer (RGA) kann an verschiedenen Ports an der Anlage angeschlossen werden. Für die hier beschriebenen Versuche, wurde es am Anfang der Sputterkammer C4 angeschlossen (rot).

Der Aufbau der Sputteranlagen und die anderen möglichen Einbauposition des RGA sind in Abbildung 10 skizziert. Die Vielzahl an Einbaupositionen erlaubt eine schnelle Diagnose, woher Verunreinigungen kommen bzw. unter welchen Bedingungen (z.B. Temperatur) sie abgegeben werden. Bei allen Sputteranlagen war das RGA-Gerät am Anfang der Prozesskammer C4 installiert (rot).

Es gibt eine Reihe an möglichen Quellen für Verunreinigungen in einer solchen Sputteranlage:

- Transport der Substrate in die Anlage (Belüften, Schleusen)
- Anhaftungen an den Scheiben aus vorherigen Prozessen, die dann im Vakuum abdampfen
- Anhaftungen an den Transportcarriern
- Lecks an der Kammer oder im Zuleitungssystem (Sputtergas)

- Das Restvakuum in der Kammer (z.B. Pumpenöle, Wasser)

All diese Quellen sollen nun möglichst unabhängig voneinander untersucht werden. Dafür wurde nun eine Reihe an Anlagenzuständen definiert, die diese Quellen entweder ein- oder ausschalten:

1. Gepumpt ohne Transport Carrier in Anlage
2. Gepumpt ohne Transport ohne Carrier in Anlage
3. Gepumpt ohne Transport ohne Carrier in Anlage mit Prozessgas
4. Gepumpt ohne Transport ohne Carrier in Anlage, Magnetrons ein
5. Nur Carriertransport
6. Normaler Sputterbetrieb

Drei dieser Anlagenzustände konnten bereits mit dem RGA untersucht werden – 2, 4 und 6. Die dazu gehörigen Restgasspektren sind in Abbildung 11 gezeigt. Zunächst einmal fällt auf, dass im Restgas selbst bei Basisdruck noch Argon und Sauerstoff sichtbar ist. Daraufhin wurden die Gasmassenflusskontroller (MFC) an der Anlage überprüft und herausgefunden, dass einige nicht optimal schließen. Darüber hinaus sind die üblichen Verunreinigungen einer Anlage im Druckbereich von 10^{-6} mbar sichtbar – Wasser, Stickstoff und Kohlendioxid. Sobald die Magnetrons mit Sputtergas eingeschaltet werden, bietet sich ein sehr detailreiches Spektrum. Das liegt vor allem daran, dass allein Zink (Zn) schon fünf intensive Isotope im Massebereich zwischen 60 und 75 amu hat, diese können dann auch noch mit Sauerstoff (O) verbunden sein. Aluminium (Al) ist aufgrund seiner geringen Masse von 27 und dem geringen Anteil im Target (1%) nur schwer vom Untergrund zu unterscheiden.

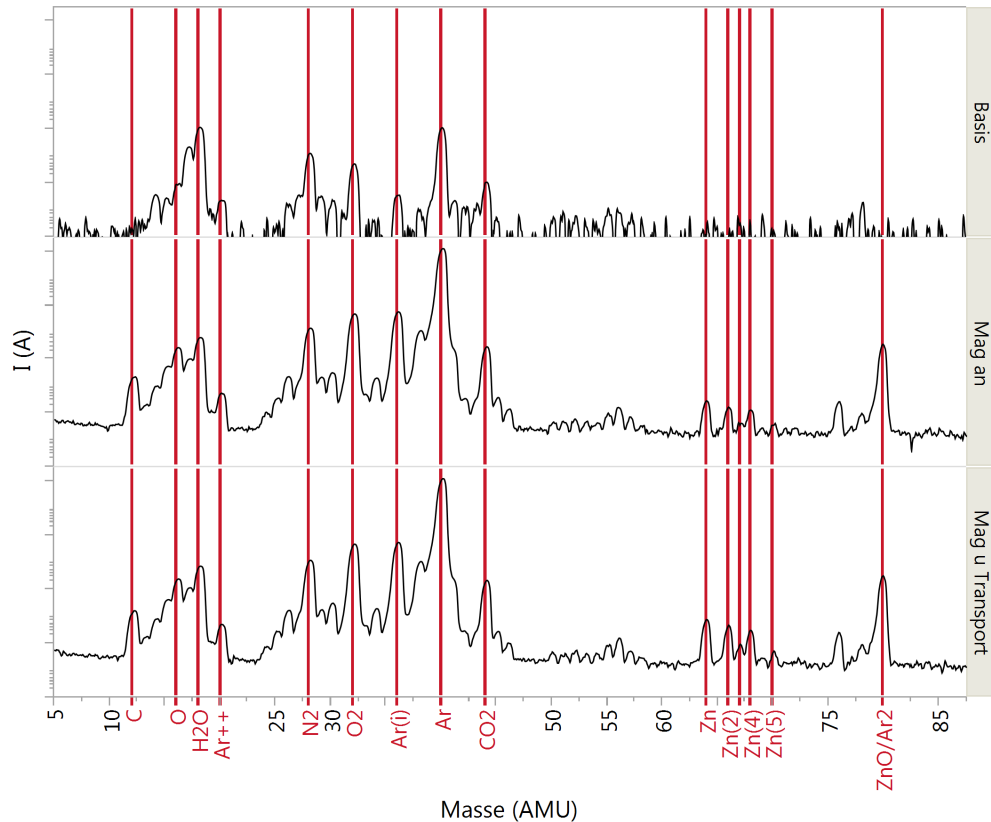


Abbildung 11. Restgasspektrum der AZO Sputteranlage in den Anlagenzuständen 2 (Oben), 4 (Mitte) und 6 (Unten). Die roten Linien markieren bekannte Massen.

Die Identifikation der Signale im Spektrum und ihrer Quellen wurde mit mehreren Ansätzen gleichzeitig angegangen:

- Vergleich mit dem Restgasspektrum anderer Sputteranlagen (iZnO und Mo)
- Zeitserien einzelner Massen parallel zu den Versuchskampagnen
- Literaturrecherche

Aus der Kombination von Literaturrecherche und Zeitserie konnte 80 amu und 76 amu als Argoncluster identifiziert werden und haben keine Verbindung zu ZnO (80 amu). Diese bilden sich bei hohen Argondrücken. Beide Linien haben nur auf das An- und Abschalten des Argons reagiert und nicht auf das An- und Abschalten der Magnetrons. Die Serie von Signalen zwischen 50 und 60 amu gehört zu Kohlenwasserstoffen der Form C_xH_y und ist typisch für allerlei Pumpen- und Schmieröle.

Um einen besseren Gefühl für die typischen Verunreinigungen in einem Sputtersystem zu bekommen, werden im Folgendem die Erkenntnisse an unserem Rückkontakt-Sputter (Mo), dem i-ZnO Sputter und dem AZO Sputter verglichen. In Abbildung 12 sind die Prozessgasspektrum aller drei Sputteranlagen gezeigt.

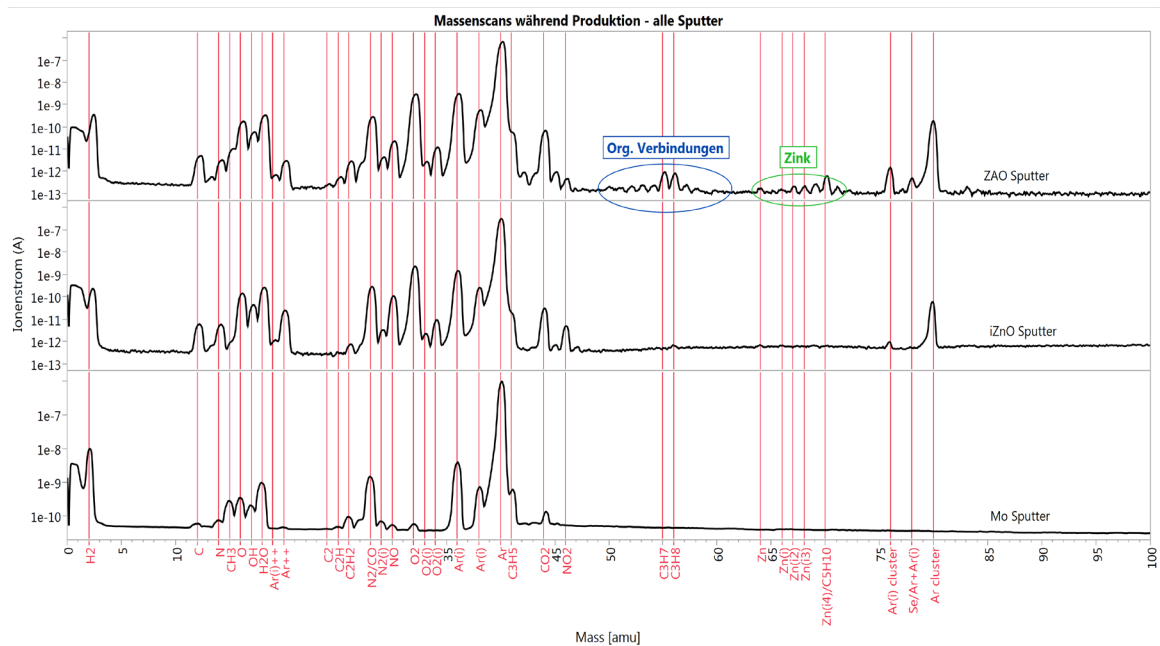


Abbildung 12. Vergleich des Prozessgasmassenspektrums des AZO (bzw. ZAO), i-ZnO und des Mo Sputters. Die roten Linien markieren die identifizierten Masselinien. Das Mo-Sputter Massenspektrum hat einen höheren Untergrund aufgrund einer fehlenden Korrektur. AZO und i-ZnO Spektrum haben die gleiche Intensitätsachseneinteilung.

Es sind zunächst viele Gemeinsamkeiten zu erkennen aber auch einige Unterschiede:

- Die vorhandenen Masselinien zwischen 0 und 50 amu in i-ZnO- und AZO-Sputter sind nahezu identisch. Es gibt vor allem Unterschiede in der relativen Intensität der Signale, die auch in den verschiedenen Sputter-Bauarten liegen kann (i-ZnO: RF-Sputter; AZO: DC-Sputter).
- Im i-ZnO- und dem AZO-Sputter wird jeweils mit einem Ar/O₂ – Prozessgas gesputtert, daher sind die Sauerstoffmasselinien erhöht. Es gibt unterschiedliche Sauerstoffanteile für die beiden Prozesse, daher die Unterschiede in den Intensitäten.
- Sowohl im AZO- als auch im iZnO-Sputter werden aus dem vorhandenen Restgas-Stickstoff und dem zugeführten Sauerstoff Stickoxide gebildet (NO und NO₂). Dies ist im i-ZnO Prozess ausgeprägter.
- Der AZO-Sputter zeigt als einziger Masselinien des deponierten Materials, was sowohl an der Geometrie der Sputteranlagen als auch an der Sputterrate liegen kann. Letztere ist im Fall des AZO-Sputters recht hoch.

Analoge Scans, wie sie in Abbildung 12 dargestellt sind, zeigen immer nur eine Momentaufnahme des Anlagenzustandes. Um die Herkunft der Masselinien besser zu bestimmen, ist es notwendig die zeitliche Veränderung der Intensität dieser Signale mit Anlagenereignissen zu verknüpfen.

Hierzu wurden repräsentative Masselinien ausgewählt, um z.B. das übliche Restgas (O₂, N₂, H₂O, CO₂) und das Prozessgas (Ar) zu überwachen. Darüber hinaus wurde Linien für zusätzliche Verunreinigungen (C, 55 amu, 77 amu) und Depositionsmaterialien (Zn, 64 amu) gewählt. Der Mo- und AZO-Sputter werden üblicherweise in einer Kampagnen-Fahrweise betrieben. D.h. die Anlage wird zunächst hochgefahren (Carriertransport ein, Heizer ein) und dann werden die Magnetrone eingeschaltet, um das Target frei von Verunreinigungen zu

sputtern. Danach beginnt erst die Produktion. Der i-ZnO-Sputter wird eher kontinuierlich betrieben und die Magnetrons in Produktionspausen nur kurz ausgeschaltet.

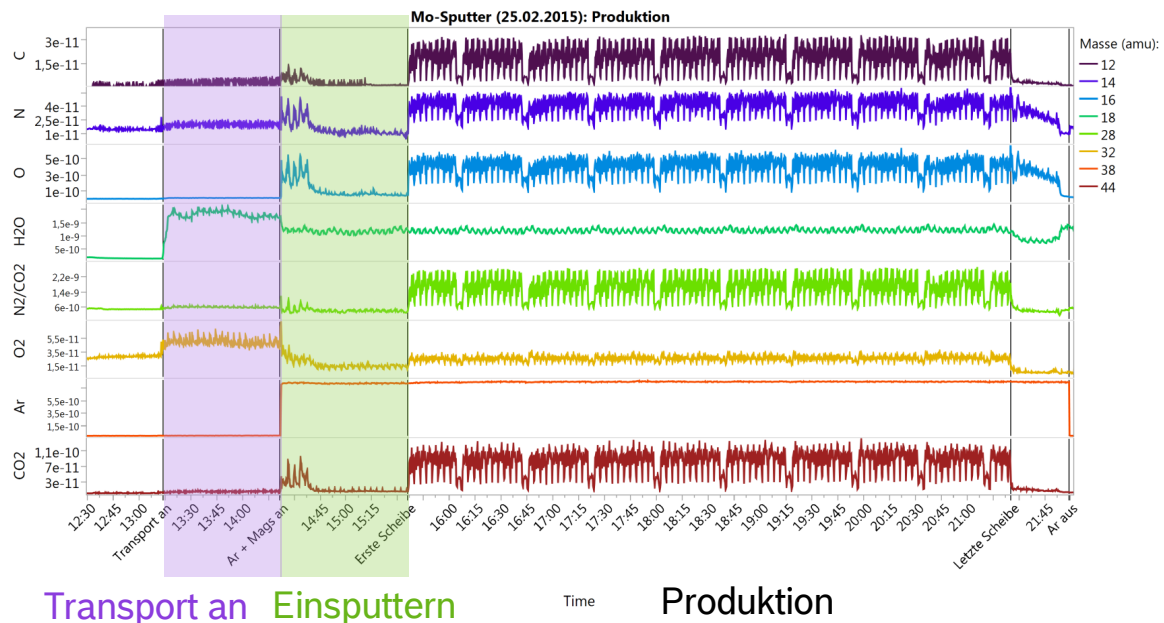


Abbildung 13. Zeitreihe der Masselinien 12, 14, 16, 18, 28, 32, 38 und 44 am Mo-Sputter an einem Produktionstag. Farblich markiert sind die einzelnen Schritte der Vorbereitung. In der x-Achse markieren Kommentare wichtige Ereignisse mit ihrem Zeitstempel.

Für den Mo-Sputter ist eine solche Zeitreihe in Abbildung 13 gezeigt. Über die Zeitstempel der Anlagenereignisse kann der Ablauf sehr gut nachvollzogen werden:

1. Der Mo-Sputter hat keine Heizkammer, so dass die Carrier sofort nach Einschalten des Carriertransportes beginnen Wasser in die Anlage einzubringen.
2. Nach etwa 1h werden die Magnetrons eingeschaltet und der Verunreinigungen, der von der Targetoberfläche entweicht und der durch das Erwärmen der Magnetrons abdampft wird sichtbar. Dies stabilisiert sich nach etwa 20 Minuten.
3. Nun werden die ersten Scheiben in die Carrier gestellt und laufen an einer Ionenstrahlkanone (LION) vorbei. Diese säubert die Oberfläche vor der eigentlichen Mo Deposition. Diese ist direkt neben der ersten Sputterkammer und sorgt für ein Muster in den typischen Adsorbatsignalen.

In diesen Zeitreihen ist noch deutlich mehr Detailinformation verborgen, die man beim hinein zoomen in die Daten erkennt.

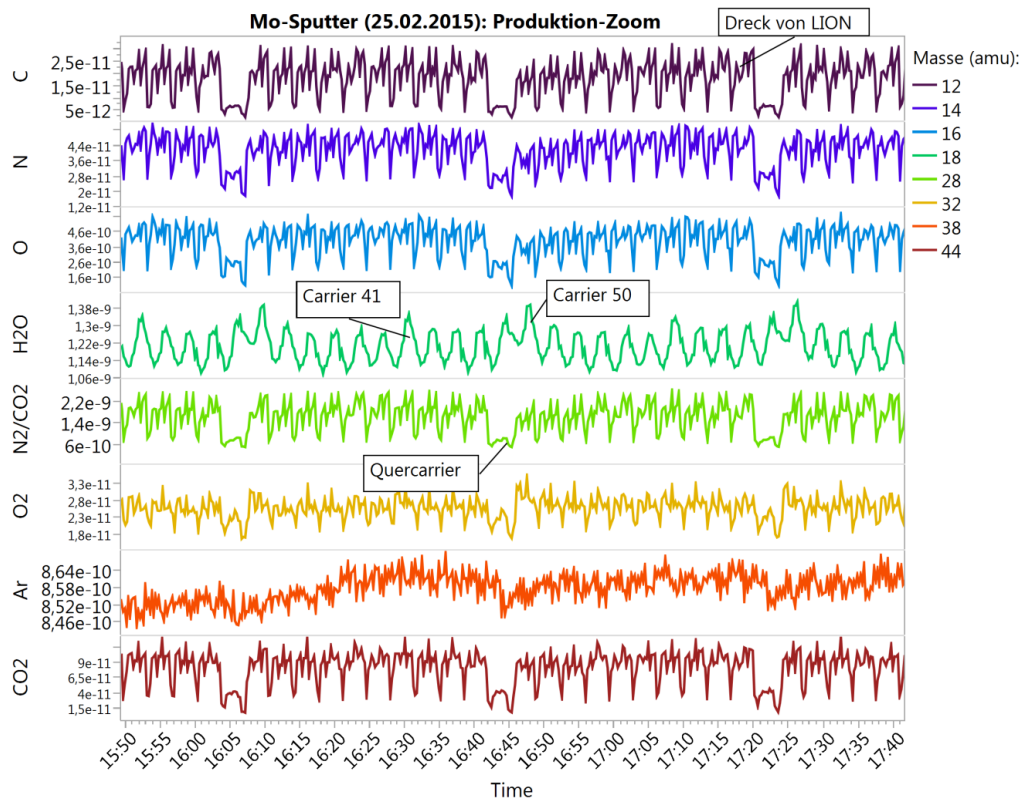


Abbildung 14. Detailausschnitt einer Mo-Sputter Versuchskampagne. Die Auffälligkeiten in den Masselinien können sehr gut identifiziert werden und erlauben die Nachverfolgung sowie Minimierung des Eintrages von Verunreinigungen.

Das auffälligste Muster ist die Senke in allen Verunreinigungslinien außer dem Wasser. Dieses wird durch einen Quercarrier verursacht. In allen Sputteranlagen sind zu Diagnosezwecken Carrier eingesetzt, in welchen die Substrate horizontal statt vertikal stehen – dieser trägt weniger Verunreinigungen ein. Das nächste auffällige Muster stammt von der LION. In jedem Carrier gibt es drei Untersignale, welche von den drei Scheiben stammen. Die Zeitauflösung ist also gut genug, um diese zu unterscheiden. Zuletzt wiederholt sich auch im Wassersignal ein Muster, welches bestimmten Carriern zugewiesen werden kann. Diese scheinen mehr Wasser in die Anlage einzutragen, was zum Beispiel an erhöhter Oberflächenrauigkeit bzw. dickeren Schichten von adsorbiertem Mo liegen kann.

Ähnlich lässt sich auch der i-ZnO Sputter betrachten. In Abbildung 15 findet sich die Zeitreihe zu eine i-ZnO Kampagne. Am Ar Signal sieht man deutlich, dass das Sputtergas zwischen den Produktionszeiten weiterlief.

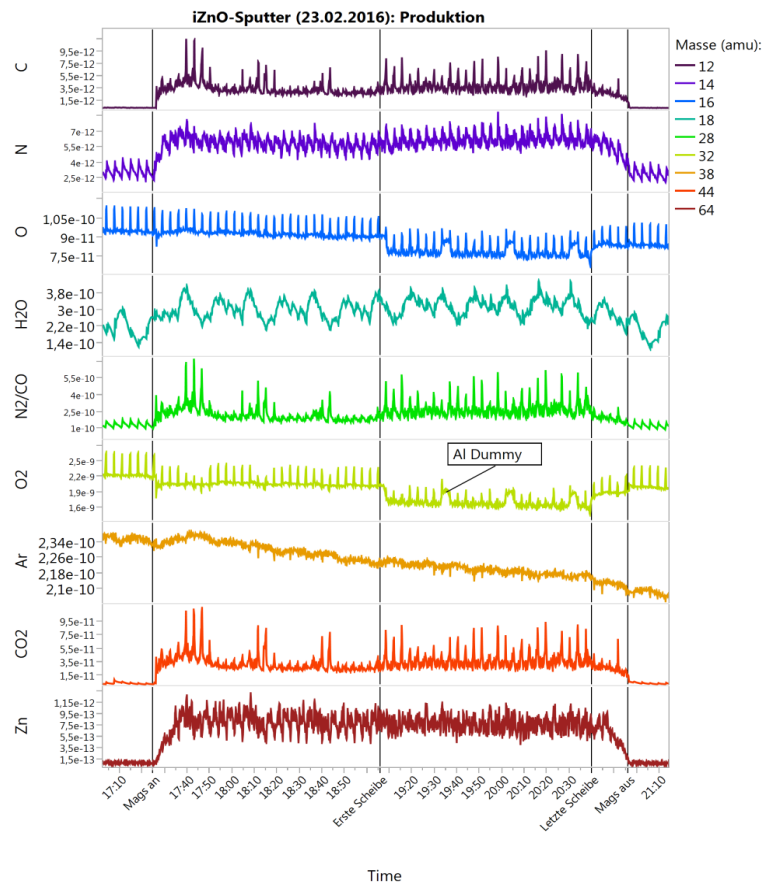


Abbildung 15. Versuchskampagne am i-ZnO Sputter. Relevante Ereignisse sind auf der Zeitachse vermerkt und über vertikale Linien markiert.

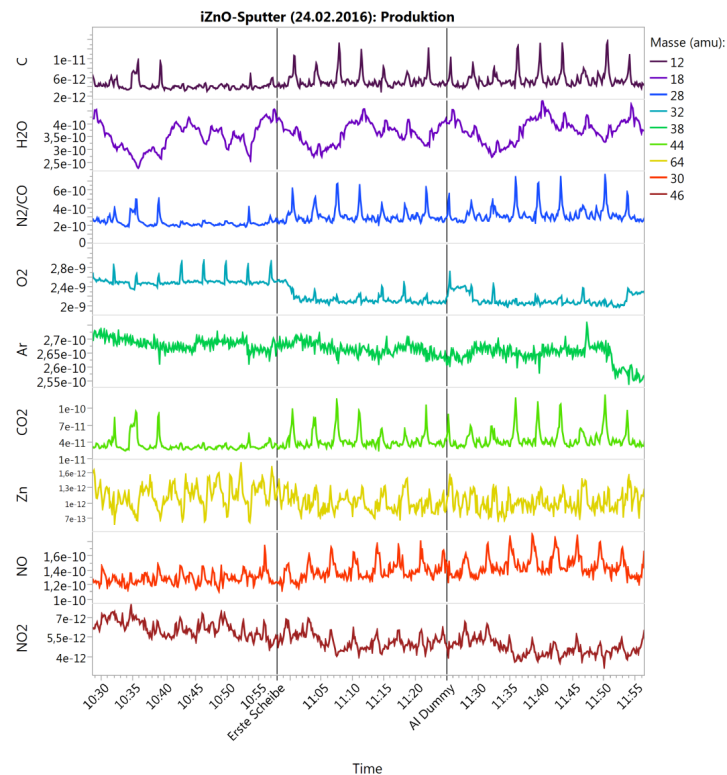


Abbildung 16. Detailausschnitt der Zeitreihe in Abbildung 15.

Folgende Beobachtungen fallen hier auf:

1. Das Einschalten der Magnetrons führt zu keinem starken Anstieg der Verunreinigungen. Dies liegt an den kurzen Pausen zwischen den Kampagnen.
2. Die Sauerstoffsignale (16 und 32 amu) zeigen kleine Spitzen. Diese sind durch ein nicht optimales Timing beim Öffnen der Klappen C2-> C3 und C3-> C4 bedingt.
3. Sobald die erste Scheibe hineinfährt sinken die Sauerstoffsignale (16 und 32 amu) in der Intensität ab. Dies ändert sich wieder sobald keine Scheiben mehr im Carrier sind. Hierfür ist der Grund noch nicht eindeutig gefunden. Es könnte an den geänderten Strömungsverhältnissen liegen, dann würde jedoch auch ein Absinken der Ar Signals logisch. Es könnte ebenfalls sein, dass bei Schichtaufbau auf dem Substrat mehr Sauerstoff eingebaut wird und dessen Partialdruck daher absinkt. Das Signal normalisiert sich ebenfalls, sobald ein Carrier mit Aluminium-Dummies vorbeifährt.
4. Die Al-Dummy Carrier können sehr gut identifiziert werden. Auch im H₂O Signal gibt es ein sich wiederholendes Muster, dass von den eingesetzten Carriern abhängt.
5. Das Zn Signal steigt zwar mit dem Einschalten der Magnetrons an, es zeigt jedoch keine Abhängigkeit davon, ob eine Scheibe im Carrier ist oder nicht.

Der Detailausschnitt bestätigt diese Beobachtungen und zeigt, dass die in 3. beschriebene Transportabhängigkeit der Masselinienintensität ähnlich ist für alle Masselinien außer dem Argon.

Mit diesem Hintergrundwissen konnte nun auch die AZO-Zeitreihe in Abbildung 17 interpretiert werden. Der Ablauf am AZO Sputter unterscheidet sich aufgrund der zusätzlichen Heizerkammer etwas. Zunächst wurden die Magnetrons eingeschaltet und begonnen diese frei zu sputtern. Danach wurde der Transport angestellt und nach einigen Leerrunden mit der Produktion begonnen. Auch hier können wir die Beobachtungen wieder in Form einer Liste aufzählen:

1. Das Einschalten der Magnetrons trägt nur wenig Verunreinigung in die Kammern.
2. Die Al-Dummy Carrier machen wieder ein deutliches Signal im Wasser, wodurch man sieht, wenn der gesamte Zug durch ist. Sehr gut zu erkennen ist, dass lediglich die erste Durchfahrt der Carrier signifikant Verunreinigungen in die Kammer trägt. Die zweite Runde unterscheidet sich kaum vom eingefahrenen Zustand.
3. Das Wassersignal zeigt wieder ein sich wiederholendes Muster, das eine starke Carrierabhängigkeit hat. Im Detailausschnitt in Abbildung 18 ist sehr gut zu erkennen, dass sowohl die beiden Carrier mit Al-Dummies als auch Carrier 28 deutlich mehr Wasser in die Anlage tragen.
4. Es gibt ebenfalls Signalspitzen beim Öffnen und Schließen der Klappe von C3 nach C4. Dies ist wieder sehr gut erkennbar im Detailausschnitt (Abbildung 18).
5. Der Eintrag von Kohlenstoffverbindungen (55 und 70 amu) hat ebenfalls ein charakteristisches Muster. Es gibt ein Minimum bei den Al-Dummy Carriern, was darauf hin deutet, dass die Verunreinigung über die Substrate nach i-ZnO kommt. Eine genauere Untersuchung der Quelle war aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich.
6. Genau wie im i-ZnO Sputter sinkt die Intensität des Ar Signals kontinuierlich. Aufgrund des starken Signals wurde nicht Ar₄₀ gewählt sondern Ar₃₈. Dieses hat etwa einen Faktor 10 weniger Intensität, um den Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) im RGA zu schonen.

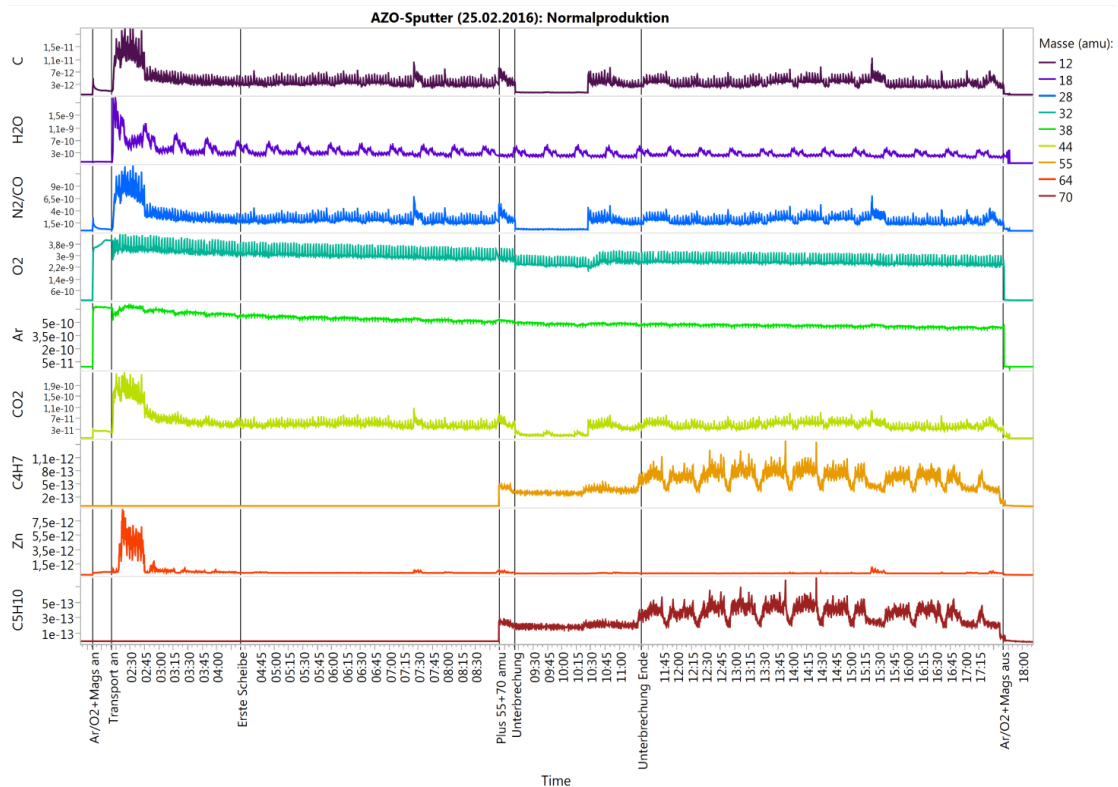


Abbildung 17. RGA-Zeitreihe einer AZO Versuchskampagne. Die Masselinien 55 und 70 amu wurden erst im Verlauf der Kampagne hinzugefügt. Anlagenereignisse wurden hier ebenfalls in den Zeitstrahl eingebunden und markiert.

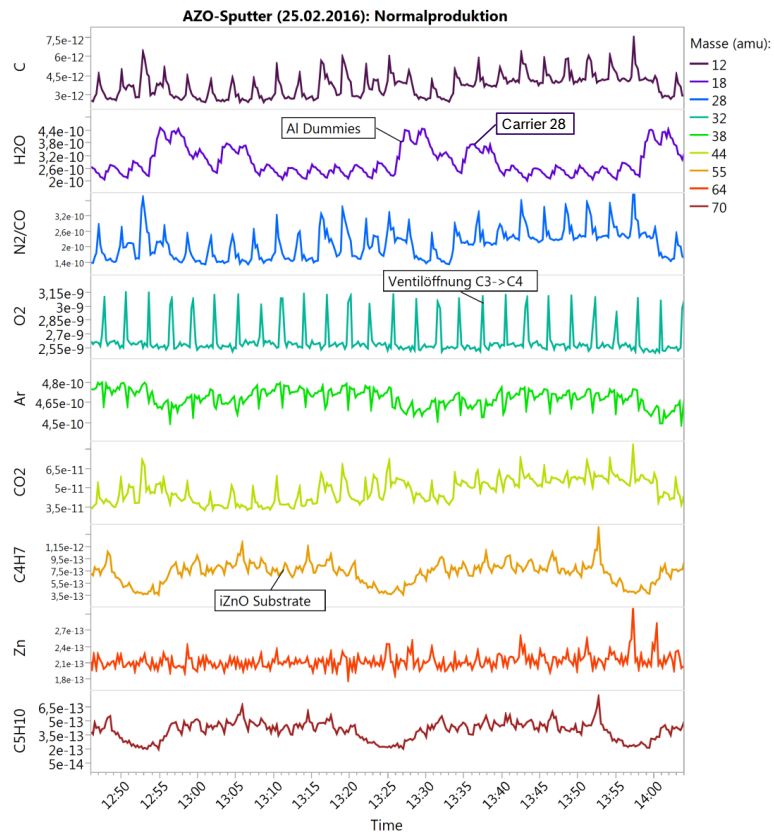


Abbildung 18. Detailausschnitt aus Abbildung 17.

Zusammenfassend lässt sich zu den RGA Versuch sagen, dass es eine sehr vielversprechende und sensitive Methode ist, um Verunreinigungsquellen frühzeitig zu entdecken.

Die wichtigsten Erkenntnisse sind:

1. Verschmutzungen durch Kohlenstoffverbindungen aus Pumpenölen oder Schmierstoffen in der Prozesslinie lassen sich sehr sensitiv finden.
2. Reststoffe aus der nasschemischen Deposition von CdS bzw. von Absorberbestandteilen ließen sich weder in i-ZnO noch in der AZO Anlage nachweisen. Um diese allerdings sicher ausschließen zu können, müssten Scheiben aus der normalen Produktion durch beide Sputter ohne Prozessgas und mit ausgeschaltetem Magnetrons fahren.
3. An der aktuellen Position in der Anlage ist das RGA leider wenig sensitiv für die Depositionsmaterialien. Für eine kontinuierliche Einbindung des RGA's in die Sputterlinie, sollte dies konstruktiv bedacht werden.
4. Bisher wurde nur eine RGA Position ausgetestet. Ein RGA an der Heizerkammer oder der Eingangsschleuse könnte noch wertvolle Informationen zu den Verschmutzungen aus Vorprozessen geben, welche dort abdampfen.
5. Um den Schmutzeintrag zu minimieren können nun Grenzwerte für z.B. das Wassersignal der Carrier gesetzt werden, um diese rechtzeitig zu reinigen bzw. um zu beurteilen, ob die Carrierbleche nach der Reinigung noch wiederverwendbar sind.
6. Von der Verschmutzungsseite her können nun klare Zeiten für das Freisputtern der Targets vorgegeben werden, um den Materialverlust zu minimieren. Idealerweise würde dies noch mit einer Untersuchung der Schichteigenschaften im schlechtesten Fall einhergehen.
7. Die Sputter sind an sich sehr sauber und zeigen keine Verschmutzungen, welche unüblich für eine Hochvakuumanlage wären.

1.3 Grenzen Materialeigenschaften

Wasserstoff-Dotierung

In den ersten drei Projektquartalen fand eine umfangreiche Experimentserie zur Wasserstoffdotierung des Sputtergases in einem ansonsten konventionellen, reaktiven DC-Prozess von Rohrtargets bei der RBCR im Unterauftrag der BSCT statt.

Hierzu wurde bei 0.4 Vol% O₂ der H₂-Gehalt im Sputtergas zwischen 0 und 10 Vol% variiert. Abbildung 19 links zeigt die wesentlichen Ergebnisse bezüglich Abscheiderate, Transmission und elektrischem Gleichstromwiderstand der erhaltenen Schichten. Es zeigt sich, dass mit der H₂-Beimischung im untersuchten Bereich die Abscheiderate mit wenigen Prozentpunkten pro Vol% H₂ sinkt. Gleichzeitig wird aber für moderate Wasserstoffbeimischungen bis ca. 4 Vol% eine dramatische Verbesserung der Transmission gegenüber ohne H₂-Beimischung hergestellten Proben erreicht, nämlich um 2-3% absolut.

Dieser Transmissionsgewinn würde als Stromgewinn in einer Solarzelle bereits das im Projektantrag abgeschätzte Verbesserungspotential des konventionellen DC-Prozesses vollumfänglich abrufen, nämlich eine um ca. 0.7mA/cm² höhere Stromdichte. Voraussetzung dafür, dass dieser Stromgewinn ohne Abschläge einer Wirkungsgradsteigerung dient ist eine gleichbleibende elektrische Qualität der Frontelektrode. Hier hat sich gezeigt, dass bei niedrigen H₂-Konzentrationen trotz bereits leicht sinkender Schichtdicken zunächst die absolute Leitfähigkeit der Schichten gleich bleibt und oberhalb von 4 Vol% H₂ sogar merklich

ansteigt, trotz weiter sinkender Schichtdicke. Damit lässt sich in einer Solarzelle ein zusätzlicher Gewinn über einen sinkenden Serienwiderstand der Frontelektrode und damit einer Verbesserung des Füllfaktors erwarten.

Da der spezifische Widerstand der Schichten für hohe Wasserstoffkonzentrationen überproportional sinkt, bietet sich hier zudem die Möglichkeit den leichten Transmissionsverlust bei hohen Wasserstoffkonzentrationen über eine Verringerung der Schichtdicke zu kompensieren.

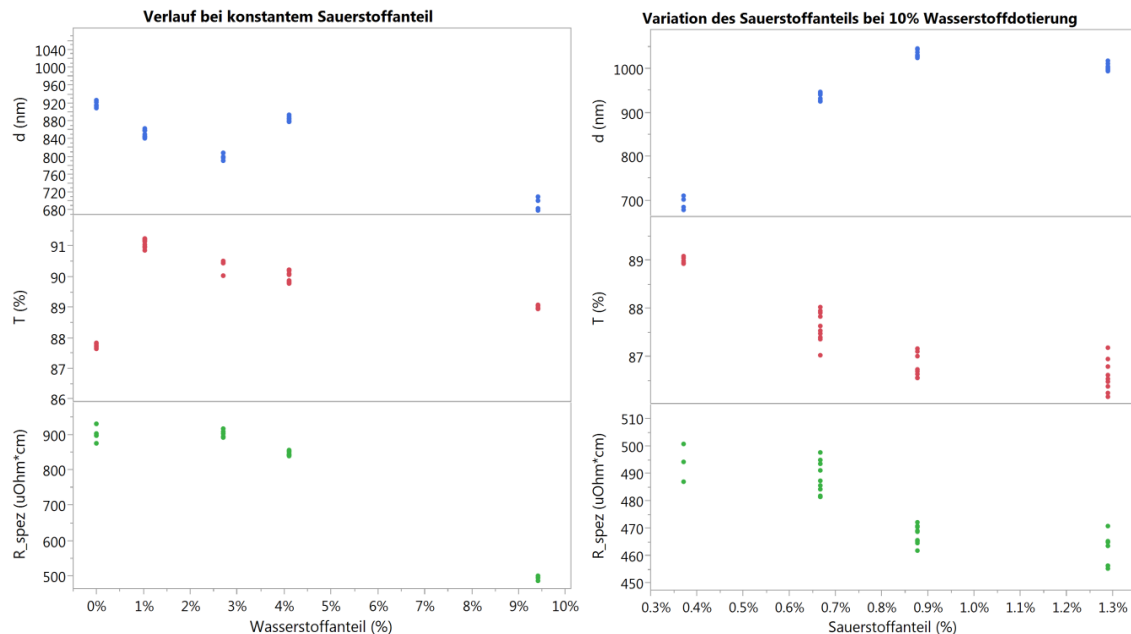


Abbildung 19 Links: Variation der Wasserstoffkonzentration bei 0.4 Vol% Sauerstoff im Sputtergas und deren Auswirkung auf Abscheiderate (über die Schichtdicke), Transmission und elektrischem Widerstand. **Rechts:** Variation der Sauerstoffbeimischung bei 10 Vol% H_2 -Beimischung. Die beobachteten Abnahmen von Transmission und elektrischem Widerstand lassen sich gut mit der Zunahme der Sputterrate mit zunehmenden O_2 -Anteil und der damit einhergehenden Schichtdickenzunahme erklären.

Gegenüber der H_2 -Konzentration zeigt die Variation des O_2 -Anteils im Sputtergas nur geringe Einflüsse auf die Schichteigenschaften. Abbildung 19 rechts zeigt die Ergebnisse einer Experimenterserie, bei der für 10 Vol% H_2 der O_2 -Gehalt zwischen 0.3 und 1.3 Vol% variiert wurde (produktionsrelevant sind Werte um 0.8 Vol%). Es zeigt sich, dass mit zunehmender O_2 -Beimischung im Wesentlichen die Sputterrate steigt, was eine gewisse Möglichkeit ergibt, der Sputterratenverringern bei zunehmender H_2 -Beimischung entgegenzuwirken. Die beobachtete Abnahme der Transmission und Zunahme der Leitfähigkeit der Schichten lässt sich innerhalb der experimentellen Genauigkeit dabei im Wesentlichen über die Zunahme der Schichtdicke erklären.

Damit kann festgehalten werden, dass sich mit der Prozessvariation der Wasserstoffdotierung des Sputtergases eine vielversprechende Option eröffnet hat um das wesentliche Projektziel der konventionellen Materialroute in AP1, eine Wirkungsgradverbesserung um 2-3% absolut durch einen entsprechenden Stromgewinn, zu erreichen.

Um zu verstehen, woraus die Verbesserungen der AZO-Eigenschaften bei H_2 -Dotierung bestehen wurden darüber hinaus Materialanalysen in Angriff genommen. Die vorgenommenen

Transmissionsmessungen, die hier exemplarisch diskutiert werden sollen, beleuchten bereits deutlich die wesentlichen Einflüsse des Wasserstoffs auf die Schichteigenschaften des AZO. Abbildung 20 links zeigt die Transmissionspektren der Wasserstoffserie aus Abb. 1.3a zwischen 300 und 1200nm, in Abbildung 20 rechts ist in der Darstellung der gesamte NIR-Bereich bis 2400nm hinzugekommen. Es zeigt sich, dass die vorgenommene Transmissionsbewertung zwischen 400 und 1100nm die Verbesserungen nur unzureichend wiedergibt. Zwar spiegeln die Transmissionsspektren die merkbare Verbesserung der Transmission H_2 -dotierter Schichten in diesem Bereich auch wieder, gleichzeitig lassen sie aber auch einen merklichen Einfluss der H_2 -Dotierung auf die Bandlücke der AZO-Schichten erkennen, in Richtung einer Aufweitung der Bandlücke und damit des Wellenlängenbereichs, für den die Fensterschicht transparent ist. Hier zeichnet sich eine bislang nicht betrachtete Möglichkeit ab, den Stromgewinn konventioneller AZO-Schichten über das im Projekt avisierte Maß hinaus zu steigern, was allerdings den Einsatz einer Pufferschicht erforderlich macht, die selber über eine ausreichend große Bandlücke und damit Transparenz im nahen UV-Bereich verfügt (bis ca. 330nm, entsprechend 3.6eV).

Im NIR-Bereich, wie er in Abbildung 20 rechts dargestellt ist, zeigt sich in Anbetracht der zunehmenden Leitfähigkeit der Schichten innerhalb der Experimentserie eine Zunahme der Infrarotabsorption, wie es bei einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte in den Schichten erwartet wird. Allerdings zeigen Simulationen der Spektren in diesem Bereich, dass eine zunehmende Wasserstoffkonzentration nicht nur mit höheren Ladungsträgerdichten einhergeht, gleichzeitig lassen sie eine parallel stattfindende Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeiten vermuten.

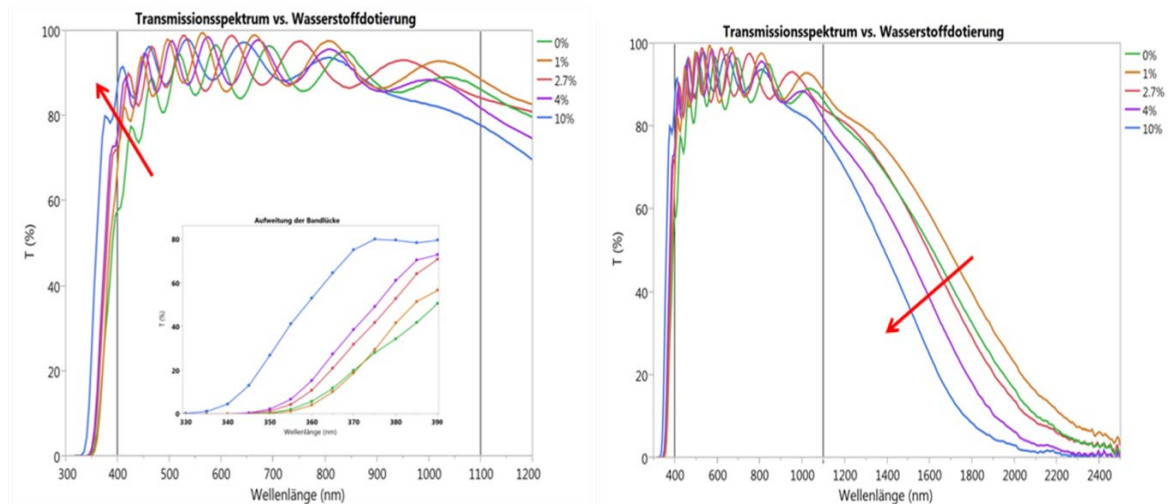


Abbildung 20 Links: Transmissionsspektren im für die numerische Bewertung der Transmission herangezogenen Bereich des sichtbaren und nahen Infraroten. Zusätzlich zeigt das eingefügte Spektrum die optischen Bandlücken im nahen UV. **Rechts:** Übersicht über die Transmissionspektren im nahen UV, VIS und NIR.

1.4 Untersuchung Einfluss i-ZnO

Ab der Verkündung der Schließungsabsicht seitens Bosch in 10/2015 wurden Investitionsmittel bis zur endgültigen Klärung der Zukunft der Firma eingefroren und es gab erste Personalabgänge, die nicht mehr ersetzt wurden. Die Arbeiten im AP 1.4 wurden dementsprechend aus Kapazitätsgründen nicht mehr begonnen.

1.5 Einfluss von gesputtertem Zn(O,S) als Ersatz für Puffer/i-ZnO

Dieses AP sollte erst nach dem vorzeitigen Abschlusstermin im Projekt bearbeitet werden.

2 Arbeitspaket 2 – Alternative ZnO Depositionsprozesse

In diesem AP wurden Substrate nach Bedarf an die Projektpartner versendet.

3 Arbeitspaket 3 – Alternative TCOs

In diesem AP wurden Substrate nach Bedarf an die Projektpartner versendet.

4 Arbeitspaket 4 – Benchmarking

Dieses Arbeitspaket war in zwei Unterpakete unterteilt. Das erste Unterpaket 4.1 bezog sich auf die Festlegung von Kriterien zur Bewertung des TCO Materials auf Glas. Dafür wurde im Verbund zunächst das Analytische Equipment aufeinander abgestimmt, indem eine Serie von AZO auf Glas Proben sowie Glassubstrate zwischen allen Projektpartnern ausgetauscht wurden. Diese wurden von Avancis und Bosch hergestellt und der Reihe nach von einem zum nächsten Projektpartner zur Messung geschickt.

Abgeglichen wurden die Messungen der Schichtdicke mit einem Profilometer und optisch, das Transmissions- und Reflexionsvermögen der AZO Schicht nach Abzug des Substrates und der Schichtwiderstand. Die Ergebnisse der Profilometermessung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Jede Probe wurde dreimal vermessen und daraus ein Mittelwert gebildet.

Tabelle 2. Ergebnisse der Profilometermessungen

Hersteller	Messung (um)	Mittelwert (um)	Mittelwert (nm)
Avancis	1.11757		
	1.16324		
	1.1655		
		1.14877	1149
Bosch	1.10336		
	1.09898		
	1.10375		
		1.10203	1102

Danach wurden die Proben in einem Perkin-Elmer Lambda 950 UV-Vis Spektrometer vermessen. Dieses kann Messungen in einem Wellenlängenbereich von 250 – 2500 nm machen. Die Spektren für die AZO/Glas Schichten sowie das Substratglas sind in Abbildung 21 gezeigt. Die AZO/Glas Transmissionsspektren wurde mit dem jeweiligen Glasspektrum korrigiert. Es ist sehr deutlich zu sehen, dass das Avancis AZO im blauen Bereich deutlich besser transmittiert, während das Bosch AZO eher im IR Bereich transparent ist. Die geringere Reflexion des Avancis AZO's deutet auf Unterschiede im Brechungsindex oder ein Messartefakt hin.

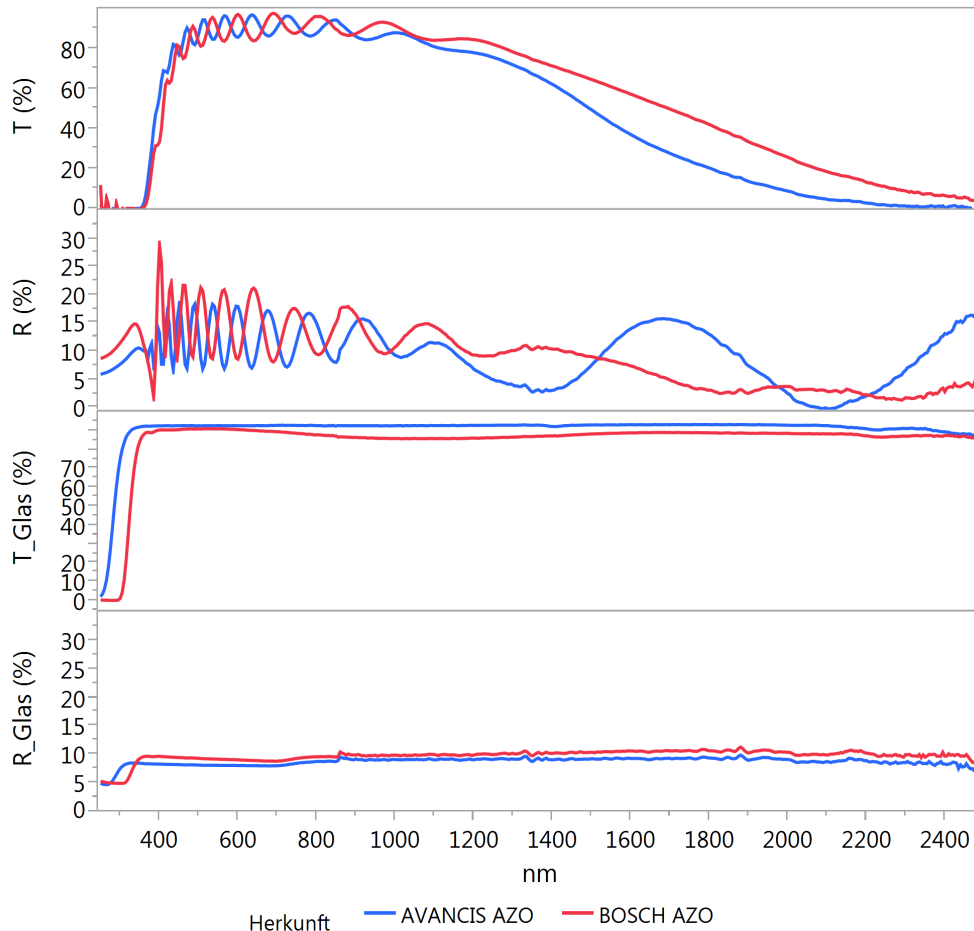


Abbildung 21. Transmissions- und Reflexionsspektren der AZO Schichten auf ihren jeweiligen Glassubstraten. Darunter die TR-Spektren des 3 mm Floatglases (Bosch) und des 2 mm Borofloatglases (Avancis)

Aus diesen Spektren lassen sich dann nach einer Korrektur mit dem AM1.5 Spektrum die Absorption der AZO Schichten für die spätere Bewertung errechnen. Diese sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die Schichtdicke der Schichten wurde zusätzlich zu den Profilometermessungen auch mit XRF gemessen und aus dem Fit der optischen Spektren entnommen – diese Ergebnisse finden sich in Tabelle 4. In derselben Tabelle finden sich auch die Ergebnisse der Schichtwiderstände.

Diese Informationen wurden den Projektpartnern zur Verfügung gestellt und von Avancis ausgewertet (siehe Avancis Bericht).

Das AP 4.2 wurde aufgrund des vorzeitigen Projektendes nicht mehr bearbeitet.

Tabelle 3. Auswertung der gemessenen Spektren nach AM1.5 Korrektur.

Hersteller	T 320-1250	T* 400-1100	R 320-1250	R* 400-1100	A 320-1250	A* 400-1100
Bosch	75.67	78.04	13.73	14.24	10.61	7.72
Avancis	79.01	80.88	11.57	12.10	9.43	7.02

Tabelle 4. Ergebnisse der XRF-Schichtdickenmessung, sowie dem Ergebnis der opt. Simulation. Der Flächenwiderstand wurde über 4-Punkt-Messungen bestimmt.

Hersteller	d_XRF (nm)	d_opt (nm)	R _□ (Ω)
Bosch	1065	1099	11.2
Avancis	k.A.	1195	7.0

5 Arbeitspaket 5 – Analytik

Dieses AP war die Grundlage aller Arbeiten. Alle Proben und Messungen, die in diesem Bericht gezeigt werden, wurden in den hausinternen Analytikabteilungen QMM1 und QMM2 bearbeitet. Dabei wurden sowohl Versuche als auch die Prozesskontrollen der Linie hier vermessen. Letztere lieferte die Datenbasis zum Referenzieren der Versuche.

6 Arbeitspaket 6 – Skalierung

Das AP 6 war ebenfalls erst für den weiteren Projektlauf geplant und wurde nicht mehr bearbeitet.

7 Zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Der Umfang der durchgeführten Arbeiten lässt sich aus der ausführlichen Ergebnisdarstellung der vorangegangenen Abschnitte ableiten. Die wichtigste Position im zahlenmäßigen Nachweis sind die bei der Bearbeitung der Aufgaben angefallenen Personalkosten.

Nach dem Umbau der Magnetfeldstärken, konnte viel Erfahrung gesammelt werden, wie die Schichtdicken- und Schichteigenschaften-Verteilung eines Magnetrons optimiert werden kann. Durch die Versuche zur Abscheidegeschwindigkeit konnte ebenfalls Wissen zum Wachstum von AZO-Schichten in einem Sputter-Prozess gewonnen werden, das im Verbund geteilt wurde. Für beide Experimentserien waren umfangreiche Messungen der Fensterschichteigenschaften und von Modulkennzahlen notwendig und angemessen.

Die Versuche zur Wasserstoff-Dotierung wurden als Fremdauftrag an die CR vergeben und haben zum tieferen Verständnis der modifizierten Materialeigenschaften des AZO geführt. Es hat sich eine vielversprechende Alternative zu existierenden Fensterschichten gezeigt, die wir gerne in unserer Produktion genutzt hätten.

8 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse – Fortschreibung des Verwertungsplans

Infolge der Schließung der BSCT wird die im Antrag geplante Verwertung der Ergebnisse wie dort dargelegt nicht stattfinden können. So konnte insbesondere die CIGS-Technologie und die damit verbundenen Arbeitsplätze nicht am Standort Brandenburg an der Havel erhalten bleiben.

Allerdings wird nach gegenwärtigem Stand (August 2016) ein Start-Up mit einer neuen Solarzellentechnologie den Standort übernehmen und, wenn auch mit wesentlich verminderter Mitarbeiterzahl, versuchen eine Produktion aufzubauen. Dabei war für den neuen Investor entscheidend, einen großen Teil der stets modernisierten Produktionsanlagen der BSCT übernehmen zu können. Insofern hat der erste Teil des Verwertungsplans, die evolutionäre Weiterentwicklung der DC-Sputtertechnologie auf vorhandenen Industrieanlagen, gefruchtet und zumindest einen Teil der Arbeitsplätze voraussichtlich erhalten.

Des Weiteren fand auf den Projektmeetings und im e-mail Verkehr ein reger Austausch der Ergebnisse der Teilvorhaben statt, umfangreich dokumentiert in den ausführlichen, gemeinsamen Erläuterungen zu den Zwischenberichten. Auch im weiteren Verlauf wird ein noch zu bestimmendes Unternehmen der Bosch-Gruppe als Rechtsnachfolgerin die Verwaltung des Nachlasses der BSCT übernehmen und alle Ergebnisse und Daten, die für dieses Projekt erzeugt wurden, werden selbst über diesen Kanal allen Projektpartnern zur weiteren Verwertung zur Verfügung stehen.

9 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Uns sind dazu keine Informationen bekannt.

10 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Über diesen Bericht hinaus sind keine weiteren Veröffentlichungen erfolgt oder geplant.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Weiterentwicklung des DC-Sputterprozesses von AZO von keramischen Planar- und Rohrtargets im Verbundvorhaben Transparente Leitende Schichten (TCO) für CIGS Absorber		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Krause, Stefan	5. Abschlussdatum des Vorhabens 15.06.2016	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation	
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Bosch Solar CISTech GmbH Münstersche Straße 24 14772 Brandenburg an der Havel	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 11019 Berlin		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen 0325762A
		11. Seitenzahl 30
13. Literaturangaben 2		14. Tabellen 4
		15. Abbildungen 21
		16. Zusätzliche Angaben
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Die Fensterschicht (TCO) in Dünnschichtsolarzellen wurde als eine der maßgeblichen Stellen für Effizienzverlust identifiziert. In einem verkaufsfähigen Modul dient diese gleichzeitig als Elektrode und Verkapselung des Solarzellenschichtstapels. Da keine zusätzlichen metallischen Kontakte auf ihr angebracht sind, wie es für kleine Versuchszellen üblich ist, müssen die Schichten dicker sein und es geht bei dem gängigen Fenstermaterial Al-dotiertes Zinkoxid (AZO) ein signifikanter Anteil des Lichtes verloren. Ziel dieses Vorhabens war nun eine deutliche Verbesserung der Transparenz und der elektrischen Eigenschaften der Fensterschicht zu erzielen. Dies wurde sowohl über neue Materialien für das TCO versucht als auch über Modifikation des Abscheideprozesses bzw. des Materials AZO selbst. Für die Entwicklung neuer TCOs wurden von CISTech Substratmaterialien für die Projektpartner bereitgestellt. Bei der CISTech selbst wurden vor allem der Abscheideprozess und das AZO an sich verbessert. Der erste Schritt hierfür war ein Umbau an den Magnetrons zur Erhöhung des Magnetfeldes gleich zu Beginn des Projektes. Daraus resultierte eine sofortige Verbesserung der Schichteigenschaften, wodurch die Transparenz von 86,5 auf 88,5% anstieg und etwa 15% Schichtdicke eingespart werden konnte bei vergleichbaren elektrischen Eigenschaften der Schicht. Daraus resultierte jedoch eine Inhomogenität in der Schichtverteilung, welche über eine geeignete Anodengeometrie deutlich verbessert werden konnte. Für die neuen Prozessbedingungen wurde eine intensive Versuchserie mit variierter Abscheidegeschwindigkeit durchgeführt, die zeigte, dass schnelle Abscheidung bei hohen Leistungen zu besseren Schichteigenschaften führt und zu kürzeren Produktionstaktzeiten. Über neu installierte Massenspektrometer konnten Verunreinigungen und deren Quellen in der Sputteranlage identifiziert werden. Ein als Unterauftrag an die zentrale Forschung und Vorausbildung bei Bosch vergebenes Projekt zur AZO Dotierung mit Wasserstoff zeigte großes Potential als neuer Standardprozess, da so eine Transmission von 92% möglich war bei gleicher Dicke und Schichtwiderstand bzw. halber Dicke bei gleichem Schichtwiderstand.		
19. Schlagwörter Solar, Solarzellen, CIS, TCO, Fensterschicht, AZO, Sputter, Wasserstoff-Dotierung		
20. Verlag	21. Preis	