



Schlussbericht

(Öffentlicher Teil)

des Verbundvorhabens

Funktionsschichten für flexible, kostengünstige CIGS-Dünnschichtsolarzellen

Akronym: *FlexNet*

Förderkennzeichen: 03SF0321B

Laufzeit: 01.08.2006 – 31.01.2010

Berichtszeitpunkt: Juli 2010

Projektleitung: Dr. Peter Rogin

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH (INM)
Campus D 2 2
66123 Saarbrücken

Koordinator: ZSW

Verbundpartner:

FEP: Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik Dresden

IMP: Institut für Materialphysik der Wilhelms-Universität Münster

INM: Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH, Saarbrücken

IPF: Institut für Plasmatechnik, Universität Stuttgart

MPI: Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart

ZSW: Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Baden-Württemberg

Inhalt

1	Kurzdarstellung.....	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	4
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	4
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
2	Eingehende Darstellung	6
2.1	Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse und vorgegebene Ziele	6
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	7
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	7
2.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	8
2.5	Dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	8
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	9

Der Schlussbericht (öffentlicher Teil) umfasst gemäß des Musters (Anlage 2 zu Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98) je eine kurze (Punkt 1) und eine eingehende Darstellung (Punkt 2). Der Erfolgskontrollbericht (vertraulicher Teil) und das Berichtsblatt werden als summarische Dokumente separat angehängt.

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ist ein Material für Dünnschicht-Solarzellen, mit dem Wirkungsgrade erreicht werden können, die nur wenig unter denen kristalliner Silizium-Solarzellen liegen. CIGS-Dünnschichtmodule auf Glassubstraten sind seit einigen Jahren erfolgreich auf dem Markt. Die Verwendung von Folienmaterial als Substrat verspricht jedoch gegenüber Glas einige Vorteile, einerseits auf der Seite der Herstellungskosten, die durch kontinuierlich von Rolle zu Rolle arbeitende Verfahren deutlich gesenkt werden könnten, andererseits durch eine Erweiterung des Spektrums möglicher Anwendungen, bedingt durch Flexibilität und geringeres Gewicht.

Bedingt durch die hohen Temperaturen des CIGS-Herstellungsprozess kommen als Substrat eigentlich nur Metallfolien in Betracht. Das einzige Polymermaterial, das sich (mit starken Einschränkungen) eignet, ist recht teures Polyimid. Metallfolien sind aber entweder ebenfalls recht teuer (Kupfer, Titan) oder aber eine Quelle für Ionen, die in den CIGS-Absorber hineindiffundieren und die Zelleneffizienz beeinträchtigen (Stahl- oder Aluminiumfolie).

Die Aufgabenstellung des Vorhabens bestand in der Untersuchung von Beschichtungen speziell für kostengünstige Foliensubstrate, die diese Diffusion verhindern und damit die Abscheidung von effizienten CIGS-Solarzellen ermöglichen sollen. Neben der Unterdrückung der Diffusion unerwünschter Ionen sollen diese Schichten auch eine elektrische Isolationsbarriere darstellen, um beim Aufbau monolithisch verschalteter Module Kurzschlüsse zwischen in Reihe geschalteten Zellen zu verhindern. Eine weitere erwünschte Eigenschaft liegt ferner in der Bereitstellung von Natriumionen als erwünschte Dotierung für CIGS. Im Rahmen des Teilprojektes des INM sollten diese Eigenschaften mit einer Sol-Gel-basierten Nassbeschichtung erreicht werden.

Als Substratmaterial lag niedriglegierter, kohlenstoffarmer Stahl aufgrund des niedrigen Materialpreises im Fokus. Speziell für diesen Substrattyp wurde auch die Eignung der Beschichtungen als Korrosionsschutz untersucht. Aluminiumfolie wurde zwar anfänglich mit untersucht, aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten jedoch bald verworfen. Beschichtungen auf Polyimidfolie wurden begleitend mituntersucht, wobei hier insbesondere der Aspekt der Natriumpenderwirkung von Bedeutung ist. Als Referenz insbesondere für die Beschichtungen auf niedriglegiertem Stahl wurden ferner Edelstahlsubstrate verwendet.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt zwischen sechs universitären und außeruniversitären Forschungsinstituten durchgeführt, wie unter 1.5 im einzelnen dargelegt. Jede dieser Institutionen brachte umfangreiche Vorerfahrungen auf ihrem jeweiligen Forschungsgebiet mit sowie apparative Ausrüstung für ihre jeweilige Aufgabe. Abgesehen von spezifischen Vorerfahrungen (siehe unter 1.4) konnte das INM auf seinen umfangreichen allgemeinen Erfahrungen im Bereich von Sol-Gel-Synthesen sowie Beschichtungstechnologien aufbauen. Neben diversen

Laboranlagen standen hierbei insbesondere auch von Rolle zu Rolle arbeitende Pilotanlagen zur Verfügung, mit denen Bandmaterial beschichtet und die Beschichtung ausgehärtet werden konnte.

Die Finanzierung des Vorhabens erfolgte durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der Förderinitiative „Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung“ über den Projektträger Jülich.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben war Teil eines Verbundprojekts zwischen sechs Forschungsinstituten wie in 1.5 genannt. Das INM war dabei eines von drei Instituten (zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnologie und dem Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart), deren Rolle darin bestand, mittels ihrer jeweiligen Technologien Barrierschichten auf den untersuchten Substraten abzuscheiden. Neben der Untersuchung des Abscheideprozesses selbst sowie der abgeschiedenen Schichten mit eigenen Mitteln wurden dabei auch Proben für Untersuchungen bei den übrigen Partnern hergestellt, deren Ergebnisse in den Optimierungsprozess mit einfließen.

Die Projektlaufzeit war zunächst auf drei Jahre angelegt. Ein langsamer Start, bedingt durch einen rückwirkenden Förderbescheid und Schwierigkeiten mehrerer Partner, rasch geeignetes Personal zu rekrutieren, sowie Anlagenausfälle machten jedoch eine kostenneutrale Verlängerung um sechs Monate erforderlich.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Bei dem verwendeten Sol-Gel-Beschichtungssystem handelte es sich um eine organisch modifizierte Natriumsilikat-Zusammensetzung wie beschrieben in

- M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, Deutsche Patentanmeldung Nr. DE 19714949 A1, 10. April 1997 (patentiert: EP 973958 B1)
- M. Mennig, C. Schelle, Journal of Sol-Gel Science and Technology 13 (1998) 717

Erste Ergebnisse zur Eignung dieses Schichtsystems waren bereits im früheren BMBF-Verbundprojekt BarNet (FKZ 01 SF 0117) auf höherwertigen Substraten (Titan, Kovar) erhalten worden. Bei der Optimierung hat sich das INM auf sein breites allgemeines Know-How im Bereich von Sol-Gel-Beschichtungen gestützt, ohne dass dabei spezifische Publikationen im Vordergrund gestanden hätten.

International werden verschiedene andere Ansätze verfolgt, um die in der Aufgabenstellung beschriebenen Schwierigkeiten zu lösen. Diese wurden im Projektantrag ausführlicher beschrieben. Während des Projektes wurden verschiedene vom INM abonnierte (SCOPUS, ISI Web of Science) bzw. frei zugängliche (DEPATISNET) Online-Recherchedienste benutzt, um Ergebnisse zu finden, die den aktuellen Lösungsansatz ganz oder teilweise vorweggenommen oder obsolet gemacht hätten. Solche Ergebnisse wurden nicht gefunden.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben war Teil eines Verbundprojektes mit fünf anderen Partnern, die nachfolgend mit ihrer jeweiligen Rolle genannt sind:

- Dem **Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg** (ZSW) in Stuttgart oblag neben der Koordination des Gesamtvorhabens auch der Test von Proben auf ihre Verwendbarkeit, indem auf die von anderen Partnern hergestellten Barrierschichten CIGS-Solarzellen abgeschieden und charakterisiert wurden. Ferner wurden am ZSW Messungen von Elementverteilungen mittels SIMS durchgeführt.
- Das **Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnologie** in Dresden stellte Barrierschichten über Hochratebedampfungsprozesse her, ebenfalls in einem Prozess von Rolle zu Rolle. Außerdem wurden niedriglegierte Stahlsubstrate für die anderen Partner beschafft und zur Verfügung gestellt.
- Am **Max-Planck-Institut für Metallforschung** in Stuttgart wurden hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen vorgenommen, mit besonderem Fokus auf den Grenzflächen zwischen der Barrierschicht und den angrenzenden Schichten.
- Am **Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart** wurde die Abscheidung von Schichten mittels Plasma-CVD-Prozessen untersucht.
- Das **Institut für Materialphysik der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster** führte Radiotracer-Messungen der Diffusion verschiedener Elemente in CIGS und Barrierschichten durch.

Über diesen Verbund hinaus erfolgte vom INM aus keine Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung, erzielte Ergebnisse und vorgegebene Ziele

Gemäß der Aufgabenstellung im Teilprojekt des INM wurden Untersuchungen an Sol-Gel-Beschichtungen auf Stahl- und Polyimidsubstraten (untergeordnet auch Aluminium) durchgeführt. Der Zweck dieser Beschichtungen bestand darin, die Eignung der genannten Substrate als Träger für flexible Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) zu verbessern. Die Verbesserungen sollten insbesondere in folgenden Aspekten liegen:

- Unterdrückung der Diffusion unerwünschter Substratelemente, in erster Linie Eisen
- Elektrische Isolation
- Freisetzung von Natrium als erwünschtes Dotierungselement

Die prinzipielle Eignung der verwendeten Sol-Gel-Zusammensetzung für Stahl und ähnliche Substrate war schon aus einem früheren Projekt (BarNet, FKZ 01 SF 0117) bekannt. Die Barrierewirkung gegen Übergangsmetalldiffusion und die Natriumpenderfunktion wurden an Proben, die dem Koordinator ZSW während des Projekts zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt wurden, durchgehend bestätigt.

Eines der Ziele bestand darin, die Eignung des Beschichtungssystems für Bedingungen nachzuweisen bzw. zu erreichen, die bei kontinuierlichen Beschichtungsverfahren von Rolle zu Rolle auftreten. Dies betrifft neben dem Auftragsverfahren vor allem die Geschwindigkeit des Härtingsprozesses, der beim Ausgangssystem mehrere Stunden erfordert. Nach der Zielvorgabe sollte der komplette Ausheizzyklus auf eine Dauer von höchstens 15 Minuten verkürzt werden. Dieses Ziel wurde erreicht, indem auf einer Pilot-Folienbeschichtungsanlage die Beschichtung im Schlitzgießverfahren auf Edelstahlband aufgetragen wurde und auf einer zweiten, ebenfalls kontinuierlich arbeitenden Pilotanlage in einer Durchlaufzeit von 15 Minuten anschließend thermisch gehärtet wurde. Die nachträgliche Analyse legte nahe, dass auch eine weitere signifikante Verkürzung noch möglich gewesen wäre.

Ein weiteres Ziel bestand in der Verbesserung der Isolationswirkung der Beschichtung sowie in der Vertiefung des Verständnisses derselben. Versuche hierzu wurden zuerst mit elektrolytischer Kontaktierung, und da sich dies für hohe Spannungen als ungeeignet erwies, später mit aufgesputterten Elektroden durchgeführt. Als quantitative Zielsetzung war hier geplant, auf größeren Flächen ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) einen Isolationswiderstand von mindestens $100 \text{ k}\Omega$ und eine Durchbruchspannung von mindestens 200 V zu erreichen, und dies mit guter Ausbeute. Wegen der geänderten Kontaktierung musste die Fläche auf $5 \times 5 \text{ cm}^2$ beschränkt werden. Mit dieser Kontaktfläche konnten reproduzierbar Isolationswiderstände im $\text{G}\Omega$ - Bereich gemessen werden, so dass das Ziel hinsichtlich des Widerstandes als erfüllt betrachtet werden kann. Hinsichtlich der Spannungsfestigkeit wurden Werte über 200 V jedoch nur in Einzelfällen erreicht, während in den meisten Fällen erste Durchschläge schon ab $60\text{-}70 \text{ V}$ beobachtet wurden. Diese werden auf Defekte bzw. schwache Stellen zurückgeführt. Eine

genauere Untersuchung dieser Stellen gestaltet sich schwierig, da sie vor dem destruktiven Test nicht zu erkennen sind.

Ein weiteres Ziel lag darin, auf der Basis des verwendeten Schichtsystems auch einen Korrosionsschutz insbesondere für niedriglegierten Stahl als Substrat zu erreichen. Dies gelang auch mit verschiedenen Modifikationen der Schicht nur begrenzt. Zwar wurde an beschichteten Substraten eine deutliche Erhöhung der Standzeit im Salzsprühtest beobachtet, jedoch nicht im ausreichenden Maße. Aus dem Vergleich niedriglegierter Stähle aus verschiedenen Quellen konnte zudem abgeleitet werden, dass die Korrosionsneigung des Substrats für das Ergebnis entscheidender ist als Details der Schichtherstellung.

Schließlich sollte auch eine Sol-Gel-Beschichtung für Polyimid mit Natriumpenderwirkung untersucht werden. Dies gestaltete sich schwieriger als erwartet, da durchweg eine schlechte Haftung der Sol-Gel-Beschichtungen auf dem Substrat beobachtet wurde. Gegenüber dem Ausgangssystem brachten verschiedene Modifikationen der Zusammensetzung selbst oder diverse Vorbehandlungen der Substratfolie zwar Verbesserungen von variablem Ausmaß, führten jedoch nicht zu einer ausreichend langzeitstabilen Haftung.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind im folgenden dargestellt:

Position	Planung	Tatsächliche Ausgaben
Personalmittel	260.280,00	311.117,12
Verbrauchsmaterial	49.000,00	6.007,30
Dienstreisen	3.510,00	2.202,64

Der weitaus größte Teil der Zuwendung wurde für Personalmittel verwendet. Der Personalaufwand war höher als geplant, da die Projektlaufzeit gegenüber der ursprünglichen Planung um ein halbes Jahr verlängert wurde. Auf der anderen Seite konnten wesentliche Teile des Sachmittelbudgets eingespart werden, weil die Arbeiten wesentlich stärker als ursprünglich geplant im Labormaßstab statt im Pilotmaßstab durchgeführt wurden. Für Inlandsreisen wurde etwas mehr ausgegeben als vorgesehen, da es sich als sinnvoll erwiesen hatte, Treffen grundsätzlich mit vorhergehender Übernachtung zu organisieren. Die vorgesehene Auslandsreise zur Vorstellung der Ergebnisse an einer internationalen Konferenz konnte dagegen nicht mehr innerhalb der Projektlaufzeit stattfinden und abgerechnet werden. Sie wird dafür mit Eigenfinanzierung nachgeholt (siehe unter Abschnitt 6.)

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die prinzipielle Eignung der untersuchten Sol-Gel-Schichten als Diffusionsbarriere für niedriglegierten Stahl war aufgrund früherer Ergebnisse zwar erwartet worden, jedoch waren viele Aspekte hinsichtlich der tatsächlichen Güte der Barrierschichten,

der Anwendbarkeit bestimmter Verfahren und der damit verbundenen Herausforderungen noch unklar. Angesichts der zunehmenden Bedeutung solarer Energiegewinnung sind die damit verbundenen Fragestellungen von hohem wissenschaftlichen und wirtschaftlichem Interesse. Die Fördermittel wurden in angemessener Weise zur Bearbeitung und teilweisen Lösung dieser Fragestellungen verwendet.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das durchgeführte Projekt hat gezeigt, dass Sol-Gel-Schichten als Diffusions- und Isolationsbarriere prinzipiell geeignet sind, um die Abscheidung von CIGS-Solarzellen auf Stahlsubstraten zu ermöglichen. Verschiedene Erkenntnisse wurden gewonnen, die helfen, die Schwerpunktsetzung für die nächsten Entwicklungsschritte klarer zu definieren, z.B.:

- Der aus dem niedrigeren Materialpreis von niedriglegiertem Stahl resultierende Kostenvorteil gegenüber Edelstahl wird durch den erhöhten Aufwand für Korrosionsschutz reduziert. Welche Substratvariante am Ende günstiger ist, ist kritisch auszuwerten.
- Prozesslaufzeiten können so kurz gehalten werden, dass eine Beschichtung von Rolle zu Rolle sinnvoll ist. Daher ist zur weiteren Reduzierung derselben vorerst nur wenig Aufwand nötig.
- Die weiteren Arbeiten hinsichtlich der elektrischen Isolationsbarriere müssen auf eine Eliminierung der Defekte und Schwachstellen abzielen. Die intrinsischen Eigenschaften des Materialsystems reichen dagegen aus.

Vor einer technischen Umsetzung sind noch in manchen Bereichen, z.B. im Hinblick auf Isolationsdefekte, Verbesserungen nötig. Hierfür wäre ein industrieller Partner mit einer gewissen Ausdauer nötig oder aber ein öffentlich gefördertes Anschlussprojekt. Insgesamt zeigen die Ergebnisse des Vorhabens jedoch, dass die Erfolgsaussichten des gewählten Lösungsansatzes auch für eine industrielle Umsetzung sehr gut sind.

Unabhängig von der technischen Umsetzbarkeit hat das Vorhaben das Verständnis des eingesetzten Solsystems und seiner Wechselwirkung mit dem Substrat verbessert und damit auch zu besseren Voraussetzungen zur Anwendung dieses und verwandter Systeme für andere Zwecke geführt. Auch wurden wissenschaftliche Fragestellungen z.B. hinsichtlich der Restleitfähigkeit aufgeworfen, die weiter untersucht werden.

2.5 Dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Laufzeit des Vorhabens wurden keine Hinweise darauf gefunden, dass andere Stellen derzeit einen ähnlichen Lösungsansatz (nasschemisch abgeschiedene Barrierschichten für CIGS auf Metall) verfolgen.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Ergebnisse zu Solarzellen, die auf Sol-Gel-beschichteten Substraten hergestellt wurden, wurden vom Koordinator an verschiedenen Tagungen vorgestellt, z.T. verbunden mit Veröffentlichung des Tagungsbeitrags in referierten Journalen:

- R. Würz, A. Eicke, O. Yazdani-Assl, F. Händel, E. Häberle, „Diffusions- und Isolationsbarrieren für flexible Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen auf Stahlsubstrat“, 4. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, 16.-18.09.2008, Jena
- R. Wuerz, A. Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla P. Rogin, O. Yazdani-Assl, „CIGS thin film solar cells on steel substrates“, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, 26.-30. 05. 2008 / Thin Solid Films 517 (2009), 2415-2418
- Roland Wuerz, Axel Eicke, Friedrich Kessler, Peter Rogin, Omid Yazdani-Assl, „Alternative sodium sources for CIGS thin-film solar cells on flexible substrates“, E-MRS Spring Meeting, 07.-11. 06. 2010, Strasbourg / Thin Solid Films, eingereicht

Eine Vorstellung der Ergebnisse speziell zu den Sol-Gel-Schichten durch das INM wird im kommenden Herbst stattfinden:

- P. Rogin, O. Yazdani-Assl, P. W. de Oliveira, M. Veith, R. Würz, A. Eicke, „Sol-Gel Thin Films Providing Diffusion Barrier Functionality and Electrical Insulation for CIGS Photovoltaic Cells on Steel Substrates“, 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT), 19.-21. 10. 2010, Reims. Publikation des Konferenzbeitrags vorgesehen in Journal of Nanoscience and Nanotechnology.

Ferner wurde vom ZSW im Oktober 2009 eine Pressemeldung zum ersten Modul auf Baustahlfolie unter Verwendung einer Sol-Gel-Schicht herausgegeben.