

Technische Universität Dresden

**Charakterisierung verschaltungsbedingter  
Degradationsmechanismen in flexiblen  
CIGS-Solarmodulen**

**Dipl.-Phys. Annegret Reithe**  
Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieurin**  
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick  
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus-Jürgen Wolter  
Prof. Dr.-Ing. Jens Schneider  
Prof. Dr.-Ing. Jürgen Wilde

Tag der Einreichung: 16.10.2014

Tag der Verteidigung: 11.03.2015



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Das Sonnenspektrum . . . . .	4
2.2	Solarzellen . . . . .	5
2.2.1	Elektrische Kenngrößen . . . . .	5
2.2.2	Vergleich verschiedener Solarzelltechnologien . . . . .	7
2.2.3	Die CIGS-Technologie der Solarion AG . . . . .	9
2.3	Der Aufbau eines flexiblen Solarmoduls . . . . .	10
2.4	Leitfähige Klebstoffe . . . . .	12
2.4.1	Typen leitfähiger Klebstoffe und deren Leitungsmechanismen .	15
2.4.2	Untersuchung und Auswirkungen rheologischer Eigenschaften .	18
2.4.3	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands eines Leitklebstoffes . . . . .	18
2.5	Einfluss mechanischer, elektrischer und Bewitterungsbeanspruchung .	19
2.5.1	Mechanische Belastbarkeit . . . . .	19
2.5.2	Thermische Bewitterungsbeständigkeit . . . . .	20
2.5.3	Feuchte-Wärme Beständigkeit . . . . .	20
2.5.4	Strombedingte Degradation . . . . .	21
2.5.5	Auswirkung verschiedener Vorbehandlungen auf die Kontakt- qualität in Leitklebstoffverbindungen . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Beschreibung der Messverfahren</b>	<b>24</b>
3.1	Der Molybdän-Rückkontakt . . . . .	24
3.1.1	Untersuchung der Oberflächentextur . . . . .	24
3.1.2	Untersuchung der Oberflächenenergie . . . . .	25
3.1.3	Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung . . . . .	25
3.2	Untersuchung der leitfähigen Klebstoffe . . . . .	27
3.2.1	Mechanische Charakterisierung . . . . .	27
3.2.2	Elektrische Eigenschaften . . . . .	32
3.2.3	Mikrostrukturuntersuchungen . . . . .	32
3.3	Untersuchung der elektrischen Verbindung . . . . .	33
3.3.1	Effektiver elektrischer Kontakt . . . . .	33

3.3.2	Haftung . . . . .	35
3.3.3	Kontaktwiderstand . . . . .	36
3.4	Methodik der beschleunigten Alterung . . . . .	37
3.4.1	Temperaturwechselbelastung . . . . .	37
3.4.2	Mechanische Verformung . . . . .	38
3.4.3	Konstante Wärme . . . . .	39
3.4.4	Belastung durch erhöhte Ströme . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Berechnung der Solarmoduleleistung</b>	<b>41</b>
4.1	Berechnung der Zellkennlinien . . . . .	42
4.2	Ermittlung der Modulkennlinie . . . . .	42
4.3	Berücksichtigung der ohmschen Verluste . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Voruntersuchungen</b>	<b>48</b>
5.1	Charakterisierung des Rückkontaktes . . . . .	48
5.1.1	Oberflächentextur . . . . .	48
5.1.2	Oberflächenzusammensetzung . . . . .	49
5.1.3	Rückkontakteigenschaften nach Plasmabehandlung . . . . .	52
5.2	Beschreibung des versilberten Sammelleiters . . . . .	55
5.3	Untersuchung der Verschaltungsmaterialien . . . . .	56
5.3.1	Mechanische Eigenschaften . . . . .	56
5.3.2	Mikrostrukturuntersuchungen . . . . .	60
5.4	Charakterisierung des Kontaktes . . . . .	63
5.4.1	Effektiver metallischer Kontakt . . . . .	63
5.4.2	Kontaktwiderstände nach Plasmabehandlung . . . . .	64
5.4.3	Haftung . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Alterungstests</b>	<b>67</b>
6.1	Beschleunigte Alterung der Leitklebstoffe . . . . .	67
6.1.1	Stabilität der mechanische Eigenschaften . . . . .	67
6.1.2	Entwicklung des spezifischen Widerstandes . . . . .	69
6.2	Stabilität der Verschaltung im Temperaturzyklentest . . . . .	70
6.2.1	Entwicklung der Kontaktwiderstände . . . . .	70
6.2.2	Mikrostrukturuntersuchung nach TC-Alterung . . . . .	73
6.2.3	Wirkung der Widerstandsdegradation auf den Modulwirkungs- grad . . . . .	77
6.3	Belastung durch mechanische Verformung der Proben . . . . .	80
6.3.1	Entwicklung der Kontaktwiderstände . . . . .	80
6.3.2	Mikrostrukturuntersuchungen . . . . .	83
6.3.3	Auswirkung auf die Moduleffizienz . . . . .	85
6.4	Wirkung konstanter Wärme . . . . .	87
6.4.1	Entwicklung der Kontaktwiderstände . . . . .	87
6.4.2	Mikrostrukturuntersuchungen . . . . .	89

6.4.3	Entwicklung des berechneten Modulwirkungsgrades . . . . .	92
6.5	Strombelastung . . . . .	94
6.5.1	Entwicklung der Kontaktwiderstände . . . . .	94
6.5.2	Mikrostrukturuntersuchungen . . . . .	96
6.5.3	Resultierende Entwicklung der Moduleffizienz . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>102</b>
<b>A</b>	<b>Verwendete Abkürzungen</b>	<b>107</b>
<b>B</b>	<b>Verwendete Physikalische Größen</b>	<b>108</b>
<b>C</b>	<b>Materialkennwerte</b>	<b>110</b>
	<b>Literatur</b>	<b>115</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

In den letzten Jahren zeichnet sich eine zunehmende Verknappung fossiler Energieträger ab. Invasive Maßnahmen wie Tiefseebohrungen, Fracking und die Abtragung von Siedlungsgebieten über Kohlevorkommen verknüpfen wirtschaftliche Interessen untrennbar mit großen Umweltrisiken, dem Klimawandel und politischen Problematiken. Die Begrenzung der anthropogenen Temperaturzunahme wird, wenn eine Abwendung schon nicht mehr möglich ist, ohne eine konsequente weltweite Energiewende unmöglich sein. Die Photovoltaik, als neben der Windkraft zukunftsreichste Technologie der erneuerbaren Energieerzeugung, wird dabei immer wichtiger. Potentiell ließe sich auf einer Fläche, die insgesamt einem Achzehntel der Saharafläche entspricht, alleine durch Photovoltaik der aktuelle globale Energiebedarf decken. Dazu ist seit einigen Jahren nach und nach in verschiedenen Ländern Netzparität erreicht worden. Dies ist der Zeitpunkt, zu dem die Kosten regenerativ und *off-grid*, also selbstständig, erzeugter Energie niedriger sind als die eingekauften Stromes. In sonnigen Ländern wie Spanien, Zypern oder Portugal, in denen fossil erzeugter Strom sehr teuer ist, wurde diese Marke bereits 2011 erreicht. Deutscher, selbst erzeugter Haushaltsstrom ist seit 2012 günstiger als fossil bezogener Netzstrom. Für industriell genutzte Energie wird diese Marke voraussichtlich 2014 erreicht sein. Da die staatliche Förderung durch Steuergelder im fossilen Bereich noch höher ist, erscheint jedoch konventionell erzeugter Strom für den Verbraucher bislang subjektiv billiger.

Hierzulande wurden im Jahr 2013 151,7 TWh regenerativ erzeugter Strom bereitgestellt. Das sind mit 25,3 % [9]. Durch das, im Jahr 2000 verabschiedete, Erneuerbare Energien Gesetz wurde besonders der Ausbau der PV-Modulproduktion in Deutschland zunächst stark unterstützt. Resultierend wurden im Jahre 2013 in Deutschland 30 TWh solarer Strom erzeugt, was etwa dem Zwölffachen der Stromerzeugung durch Photovoltaik aus dem Jahr 2006 entspricht.

Jedoch hat die europäische Solarindustrie unter der sich schnell entwickelten globalen Überkapazität in der Modulproduktion gelitten. Der durch diese Prozesse herbeigeführte Preisverfall beschleunigte zwar die Entwicklung hin zu globaler Netzparität, allerdings wurde die Produktion damit für viele Firmen, auch in Deutschland, un-

profitabel. Insolvenzen von wegweisenden Firmen wie Q-Cells, Sovello, Solon AG und vielen anderen waren die Folge.

Für eine nachhaltige Weiterentwicklung der Solarindustrie ist die Erschließung neuer Märkte und die Entwicklung völlig neuer Produkttypen unabdingbar. Die Photovoltaik ist prinzipiell eine sehr vielseitige Technologie. Neben großen Freiflächen- und Aufdachanlagen ist es möglich, flexible, glasfreie Solarmodule in spezielle Anwendungen wie Kleingeräten und Fahrzeugdächer sowie gebäudeintegriert zu installieren. Insbesondere das geringe Gewicht, der in der Regel modulare Aufbau und die unkomplizierte Installation ermöglichen auch eine Anwendung im Bereich der Katastrophen- oder Entwicklungshilfe, um notwendige Elektrizität, etwa zur medizinischen Versorgung und Kommunikation, zur Verfügung zu stellen.

Aufgrund des momentan sehr starken Wettbewerbs in der Solarindustrie sind die Modulpreise in der jüngeren Vergangenheit stark gefallen. Umso wichtiger ist es, dass sich die Modulhersteller nun spezialisieren. Das kann einerseits die Entwicklung für Regionen mit einem bestimmten Klima, oder eine produktspezifische Ausrichtung sein. Beides ermöglicht eine einfachere Modulqualifikation, da die Module nicht mehr den harten Bedingungen aller Witterungstests widerstehen müssen. Sie wären dann nur eingeschränkten klimatischen Belastungen ausgesetzt.

Die Dünnschichttechnologie stellt hier die preiswerteste Modultechnologie dar. Während der durchschnittliche Preis kristalliner Siliziummodule in Deutschland momentan bei ca.  $0,64 \text{ €/W}_{peak}$  liegt, liegen Dünnschichtmodule mittlerweile knapp unter der  $1 \text{ €/W}_{peak}$  - Marke<sup>1</sup>.

Module aus flexiblen Zellen bieten, wie bereits erwähnt, breite Anwendungsmöglichkeiten, was die Technologie aber auch vor Herausforderungen stellt. So sind glasfreie Module, die nur durch eine Folienverkapselung geschützt sind, äußeren Einflüssen wie Temperaturschwankungen, mechanischer Verformung, die sich transport-, handhabungs- und anwendungsbedingt ergeben können, stärker ausgesetzt. Die in der Photovoltaik bisher gebräuchliche Zellverschaltungsart durch Lotverbindungen ist daher völlig ungeeignet. Verbindungen durch Leitklebstoffe bieten eine gewisse Flexibilität, die die Konstruktion biegebarer Module oder Module auf gekrümmten Oberflächen ermöglicht. Innerhalb dieser Arbeit soll genauer beurteilt werden, welchen Belastungen diese Verbindungen im PV-Modul tatsächlich standhalten.

## Aufbau der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sollen die Degradationsprozesse in der Verschaltung flexibler CIGS-Solarzellen durch verschiedene Belastungstests untersucht und nachvollzogen werden. Dazu kommt die Betrachtung der Auswirkung der Kontaktalterung auf die Modulleistung.

Zunächst soll aber die Funktionsweise einer Solarzelle erläutert werden. Es folgt eine Beschreibung der CIGS-Technologie sowie des Zell- und Modulaufbaus der Solari-

---

<sup>1</sup>Stand September 2014, Endkundenpreise [23]



on AG. Das nächste Kapitel beleuchtet den Forschungsstand und die Literatur im Bereich der leitfähigen Klebstoffe. Darauf folgt eine Erläuterung der durchgeführten Messungen sowie der Berechnungsmethodik für die durchgeführten Simulationen der Modulleistung.

Die Resultate der Grundlagenuntersuchungen und der Belastungstests, die direkt mit den daraus berechneten Modulleistungsdaten in Beziehung gesetzt werden, bilden den Ergebnisteil dieser Arbeit. Zunächst werden dabei die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der an der Verschaltung beteiligten Materialien untersucht und die Struktur der genutzten Leitklebstoffe analysiert. Dazu kommt die Betrachtung des Ausgangszustandes der Molybdän-Kontaktfläche. Um mögliche Verunreinigungen auf den Zellkontakten vor der Verschaltung zu entfernen, kann diese mittels einer Plasma-Behandlung für die Kontaktierung vorkonditioniert werden.

Der Hauptteil der vorliegenden Dissertation bilden jedoch die verschiedenen Belastungstests und deren Wirkung auf die Kontaktqualität. Um die Alterungsprozesse eingehend verstehen zu können, werden anschließend Mikrostrukturanalysen an ausgewählten degradierten Kontakten durchgeführt. Da sich die Kontaktveränderung im Laufe der Lebensdauer eines Solarmodules auf dessen Leistungsfähigkeit auswirkt, wird die ermittelte Kontaktwiderstandsveränderung genutzt, um die verschaltungsbedingte Veränderung des Solarmodulwirkungsgrades rechnerisch zu ermitteln. Damit lassen es die vorliegenden Ergebnisse zu, die Relevanz weiterer Entwicklungsanstrengungen hin zu einer besseren Verschaltungsstabilität einzuschätzen und Anregungen für mögliche Maßnahmen zu geben.

Folgende beschleunigte Alterungstests werden betrachtet:

**Temperaturwechselbelastung** Dies ermöglicht die Beurteilung der thermomechanischen Wechselwirkung der an der Verschaltung beteiligten Materialien

**Mechanische Deformation** Für flexible Anwendungen sollen die Langzeitstabilität unter Biegebelastung und die Alterungsprozesse betrachtet werden.

**Konstante Wärme** Während der Lagerung oder in warmen Klimaten treten voraussichtlich langsame Erholungsprozesse in den Kontakten auf, bei denen innere Spannungen abgebaut werden. Hierbei soll bei die Ursache der auftretenden Kontaktveränderungen untersucht werden.

**Konstante Last hoher Ströme** Nach längerer Einsatzzeit kann es im Solarmodul durch verschiedene Einflüsse zu partiellen Ausfällen der Zellkontaktierung kommen. Dies führt in den restlichen Kontakten zur Stromstärkerhöhung, deren weitere Auswirkungen in der Kontaktierung und im Modul betrachten werden sollen.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und im Ausblick resultierende Nachfolgeuntersuchungen, die das Verständnis der Resultate weiter vertiefen können, vorgeschlagen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Das Sonnenspektrum

Mit Solarzellen ist es möglich, die von der Sonne ausgesendete Strahlung in Strom umzuwandeln. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, dass dabei möglichst das gesamte Spektrum der auf der Erdoberfläche auftreffenden Sonnenstrahlung ausgenutzt werden kann. Um rechnerisch beschreiben zu können, wie das Licht durch die Atmosphäre geschwächt wird, wird der Begriff der Luftmasse AM (engl: *Air Mass*) verwendet. Dieser beschreibt das Verhältnis des optischen Weges durch die Atmosphäre bei einem bestimmten Zenitwinkel  $\alpha$  der Sonne zu dem optischen Pfad für die im Zenit stehende Sonne. Um die Messbedingungen für Photovoltaikmodule zu standardisieren wurde ein Sonnenspektrum bei einer Luftmasse von 1,5 herangezogen, was einem Zenitwinkel von  $48^\circ$  entspricht. Bei diesem Wert beträgt der integrale Energiefluss  $1000 \text{ W/m}^2$ , welcher schließlich die Bestrahlungsstärke eines nach Standardbedingungen zu untersuchenden PV-Moduls definiert. In Bild 2.1 ist die spektrale Energieflussdichte über der Wellenlänge nach dem aktuellen IEC-Standard 60904-3 dargestellt[7].

### 2.2 Solarzellen

Halbleitersolarzellen bestehen in der Regel aus einer direkten Schichtung eines p- und eines n-dotierten Materials. Durch Lichteinstrahlung entstehen an diesem pn-Übergang des absorbierenden Halbleiters (kurz: Absorber) freie Ladungsträgerpaare, die durch das interne Feld des pn-Übergangs getrennt werden und so eine Raumladungszone bilden. Bei bestimmten Zelltechnologien wie amorphem Silizium- oder organischen Solarzellen wird zwischen den dotierten Bereichen eine intrinsisch leitende Schicht eingebaut. Dies wird als p-i-n-Solarzelle bezeichnet.

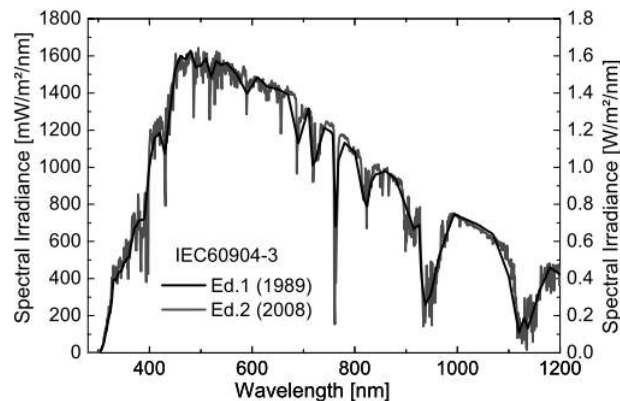
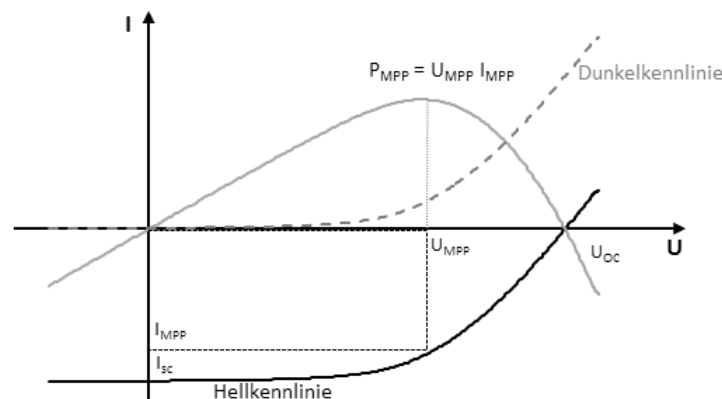


Abbildung 2.1: Sonnenspektrum nach IEC-Standard

### 2.2.1 Elektrische Kenngrößen

Um eine Solarzelle zu charakterisieren, kann man anfangs von einer Diodenkennlinie ausgehen, die durch den erzeugten Photostrom in Sperrrichtung verschoben wurde (Bild 2.2). Bei Kurzschluss ( $U=0$ ) fließt der Kurzschlussstrom  $I=-I_{SC}$ <sup>1</sup>. Die Leer-

Abbildung 2.2: Bestimmung der Kennwerte einer Solarzelle  $P_{MPP}$ ,  $I_{SC}$  und  $U_{OC}$ 

laufspannung  $U_{OC}$  kann bei offenen Klemmen ( $I=0$ ) an der Zelle gemessen werden. Die Leistung ergibt sich aus Gleichung 2.1

$$P(U) = -I \cdot U \quad (2.1)$$

Das Leistungsmaximum einer Solarzelle wird als *Maximum Power Point* (dt.: Punkt maximaler Leistung) bezeichnet. Die entsprechenden Strom- und Spannungswerte werden dann als  $I_{MPP}$  und  $U_{MPP}$  bezeichnet.

<sup>1</sup>Üblicherweise werden die Stromkennwerte trotz negativer Messwerte positiv definiert. Damit wird in der Praxis auch die Kennlinie an der Spannungsachse gespiegelt dargestellt.

Mittels des Füllfaktors lässt sich die Güte der Kennlinie als dessen „Rechteckigkeit“ beschreiben. Er liefert das Verhältnis der tatsächlich umgesetzten Leistung zu dem theoretisch möglichen Produkt aus  $I_{SC} \cdot U_{OC}$ .

$$FF = \frac{P_{MPP}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.2)$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  beschreibt schließlich, welcher Anteil der auf die Zelle auftreffenden Beleuchtungsenergie  $P_{irr}$  in Strom umgewandelt wird.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{irr}} \quad (2.3)$$

### Das 1-Diodenmodell

Die einfachste Form ein Ersatzschaltbild für eine Solarzelle darzustellen, besteht aus einer Diode mit parallel geschalteter Photostromquelle:

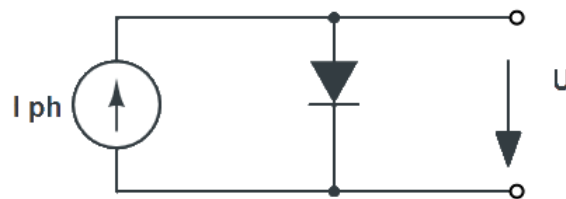


Abbildung 2.3: Ersatzschaltbild einer Solarzelle

Der messbare Zellstrom  $I(U)$  setzt sich so aus der gewöhnlichen Shockleygleichung mit addiertem Photostrom zusammen[21].

$$I(U) = -I_{Ph} + I_0 \left( e^{\frac{eU}{nkT}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $n$  der Diodenidealitätsfaktor,  $I_0$  der Sperrsättigungs- oder Dunkelstrom,  $k = 8,617 \cdot 10^{-5}$  eV/K die Boltzmannkonstante und  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung. Für eine ideale Diode gilt  $n = 1$ . In der Realität liegt der Diodenidealitätsfaktor der in dieser Arbeit verwendeten Zellen bei 1,5 bis 2,5.

### 1-Diodenmodell mit Serien- und Parallelwiderstand

Für die Kennlinienberechnungen innerhalb dieser Arbeit wird das erweiterte 1-Diodenmodell mit Serien- und Parallelwiderstand verwendet. In der Realität kann die entstehende Zelleistung durch verschiedene Faktoren beeinträchtigt werden. So können Leckströme durch lokale Kurzschlüsse an der Diode „vorbeilaufen“. Diese werden durch den Parallelwiderstand  $R_P$  beschrieben. Der Serienwiderstand  $R_S$  beschreibt die Summe der Spannungsabfälle durch Leitungswiderstände der einzelnen

Zellschichten, Kontaktwiderstände zwischen den Schichten und an den Verbindungspunkten sowie die Widerstände der Leiterbahnen im Stromkreis des kompletten Solarmoduls.

$$I(U, I) = -I_{Ph} + I_0 \left( e^{\frac{e(U - IR_S)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{(U - IR_S)}{R_P} \quad (2.5)$$

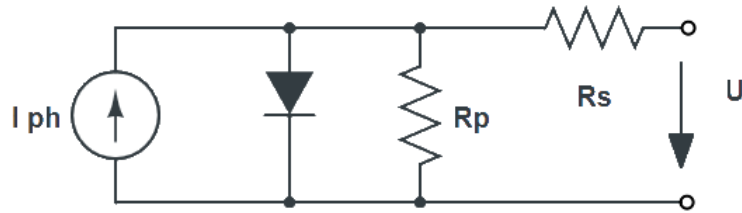


Abbildung 2.4: Erweitertes Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit Berücksichtigung des Serien- und Parallelwiderstands

### 2.2.2 Vergleich verschiedener Solarzelltechnologien

Die bisher noch immer gebräuchlichste Zelltechnologie, der sogenannten „ersten Generation“, bilden Zellen, deren Absorbermaterial aus kristallinem Silizium (kurz: *c-Si*) besteht. Deren Effizienz ist momentan von anderen Zelltechnologien noch unerreicht. Da Silizium-Einkristalle sehr aufwändig herzustellen sind, wird vorwiegend polykristallines Silizium verwendet. Da dieses Material ein indirekter Halbleiter ist, sind außerdem Absorberdicken von 160 bis 180  $\mu\text{m}$  notwendig.

Solarzelltechnologien „zweiter Generation“ bilden die Dünnschichtszelltechnologien. Da es sich hierbei um direkte Halbleiter handelt, sind wesentlich dünnere Absorberschichten von 1-2  $\mu\text{m}$  möglich. Hier besteht nicht nur die Möglichkeit, Glas als Substrat zu nutzen. Flexible Träger wie Edelstahl oder Polyimid ermöglichen eine deutlich breitere Skala von Anwendungen. In diese Gruppe gehören zum Beispiel CdTe (Cadmiumtellurid), a-Si (amorphes Silizium) oder Chalkopyrite, zu denen auch die in dieser Arbeit verwendete CIGS-Technologie gehört. Der konkrete Aufbau der verwendeten CIGS-Solarzellen wird im kommenden Abschnitt erläutert. Die CdTe-Zellen, die momentan die noch führende Dünnschichttechnologie darstellen, sind aufgrund des Einsatzes hochgiftigem Cadmiums und der geringen Verfügbarkeit des Tellurs problematisch. Dagegen ist die Produktion von Solarmodulen mit amorphen Silizium durch ihre noch einstelligen Wirkungsgrade in den letzten Jahren deutlich hinter der Entwicklung konkurrierender Technologien zurückgeblieben [17]. Bei Chalkopyritzellen wird als Pufferschicht zwar oft noch CdS (Cadmiumsulfid) verwendet. Allerdings ist hier die Entwicklung und Erprobung von Alternativen, wie etwa Zinkverbindungen, bereits weit fortgeschritten. Ein weiterer Vorteil der Chalkopyritzellen liegt in der, durch die Variation der stöchiometrischen Verhältnisse im Absorber, einstellbaren Bandlücke. Damit ist die spektrale Empfindlichkeit beeinflussbar. Beispieler

spektraler Empfindlichkeiten der gebräuchlichsten Zelltechnologien sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

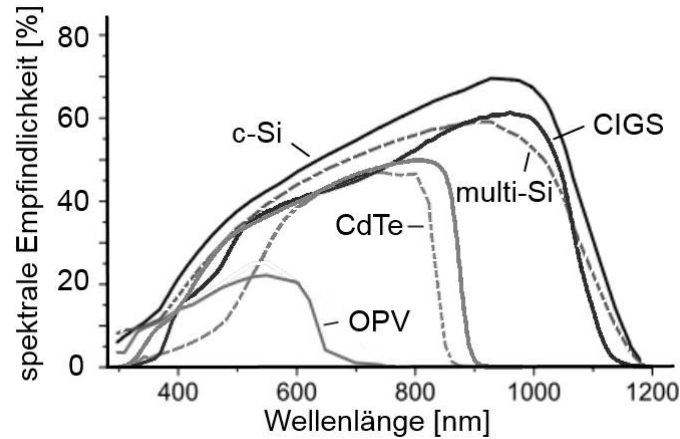


Abbildung 2.5: Spektrale Empfindlichkeit verschiedener Zelltypen, geplottet über Sonnenspektrum [17]

Als Solarzellen „dritter Generation“ gelten beispielsweise Multijunction-Zellen, die aus einer Schichtung von Halbleitermaterialien verschiedener Bandlücke bestehen. Diese können über einen breiteren Bereich des Sonnenspektrums Strahlung in elektrische Energie umwandeln und so Wirkungsgrade von bis zu 45 % erreichen [41]. Daneben fallen noch Farbstoffzellen oder organische Solarzellen (OPV) in diese Gruppe. In der jüngeren Vergangenheit hat es keine deutliche Effizienzsteigerung im Siliziumbereich mehr gegeben, während sich gerade bei der CIGS-Technologie sowie in der organischen Photovoltaik immer wieder neue Effizienzrekorde eingestellt haben. In Bild 2.6 ist die Entwicklung der Rekordwirkungsgrade aktueller Zelltechnologien in den letzten Jahrzehnten dargestellt. Dort ist unter anderem ein starker Anstieg der Rekordwirkungsgrade von CIGS-Zellen auf Polyimidsubstrat zu erkennen. Diese liegen mittlerweile sogar im Bereich polykristallinen Siliziums. Zwar handelt es sich bei diesen Daten noch um Ergebnisse an kleinen Laborzellen die in der Regel nur  $1\text{cm}^2$  groß sind, dennoch lässt sich hier das Entwicklungspotential der Dünnschichttechnologie auf flexiblen Polymersubstrat ableiten.

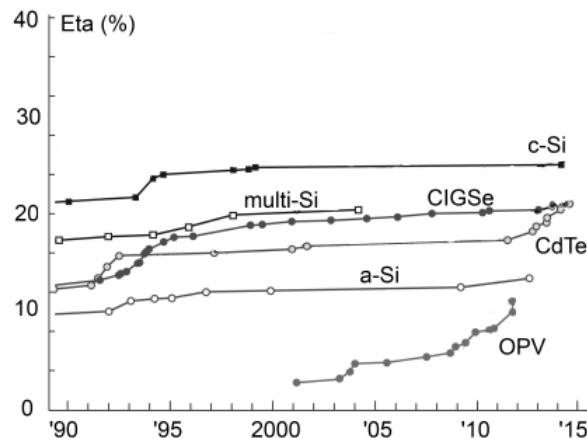


Abbildung 2.6: Effizienz-Entwicklung von Solarzellen der letzten Jahre

### 2.2.3 Die CIGS-Technologie der Solarion AG

Bei dem, in dieser Untersuchung verwendeten Zellmaterial handelt es sich um Dünnschichtzellen auf einem flexiblen Polyimidsubstrat. Die Zellherstellung erfolgt nicht, wie branchenüblich, mittels Stückhandling in einem Batchprozess, sondern in einem kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle Prozess. Zunächst wird dafür auf dem etwa  $25 \mu\text{m}$  dicken Polyimidträger eine etwa  $1000 \text{ nm}$  dicke Molybdänschicht ganzflächig aufgesputtert. Die darauf folgende Absorberabscheidung erfolgt für Kupfer, Indium und Gallium in einem Koverdampfungsprozess im Vakuum. Im Gegensatz zu Glassubstraten, bei denen im Abscheideprozess Temperaturen bis zu  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ein günstigeres Zellwachstum zulassen, beschränkt das Polymersubstrat die Prozesstemperatur auf etwa  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , da es oberhalb dieser Temperatur zu pyrolysieren anfängt. Das zur Herstellung der CIGS-Absorberschicht genutzte Solarion-spezifische Ionenstrahlimplantationsverfahren zur Selen-Einbringung führt dagegen lokal in der entstehenden Absorberschicht zu höheren Temperaturen, so dass ein gutes Kristallwachstum erreicht werden kann, ohne das Substrat zu schädigen. Als Pufferschicht wird nun Cadmiumsulfid nasschemisch aufgetragen. Diese Schicht hat mehrere Funktionen: als n-leitender Halbleiter dient sie in erster Linie als n-Seite des pn-Übergangs. Daneben wird vor Auftrag des Frontkontaktes die Absorberoberfläche geglättet, eine bessere Gitteranpassung an das folgende Zinkoxid ermöglicht und ein Schutz gegen mögliche Sputterschäden gewährleistet. Vor dem eigentlichen transparenten Frontkontakt wird in einem Sputterprozess intrinsisch leitendes Zinkoxid aufgetragen. Dieses hat einen sehr hohen Flächenwiderstand ( $10^6$  bis  $10^9 \text{ Ohm}/\square$ ) und dient hauptsächlich als Diffusionsbarriere für Sauerstoff und Aluminium. Es bietet eine Passivierung gegen Kurzschlüsse sowie gegen lokale Stromspitzen. In einem letzten Sputterschritt wird als TCO (engl: transparent conductive oxide) das aluminiumdotierte Zinkoxid ( $\text{ZnO:Al}$ ) aufgebracht. Der relativ niedrige Flächenwiderstand ( $20\text{-}30 \text{ Ohm}/\square$ ) erlaubt nun

dem bislang senkrecht durch den Zellstapel geflossenen Strom, lateral abgeleitet zu werden. Hier muss durch eine Einstellung der Dicke ein Optimum zwischen Transparenz und Leitfähigkeit gefunden werden. Zinnoxiddotiertes Indiumoxid ( $In_2O_3 : SnO_2$ ) ist eine gut leitfähige Alternative zum ZnO:Al. Eine ausführliche Diskussion über Anpassungen dieser Schicht ist in der Dissertation von C. Scheit nachzulesen [46]. Eine schematische Darstellung des Zellaufbaus bietet Bild 2.7 und ein Foto einer fertigen Zelle in 2.8.

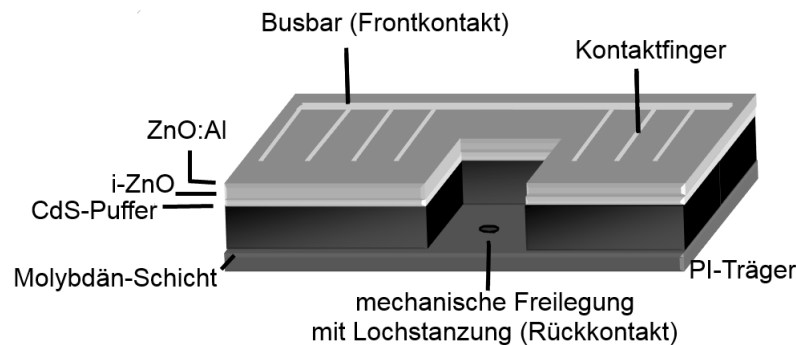


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der flexiblen Solarzelle von Solarion

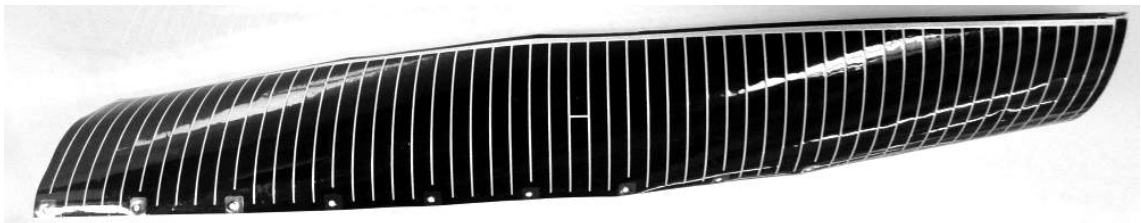


Abbildung 2.8: Fertige Solarzelle

## 2.3 Der Aufbau eines flexiblen Solarmoduls

Das Zellmaterial liegt in Form eines breiten Endlosbandes vor. Bevor daraus Module gebaut werden können, muss das Band noch konfektioniert werden. Dabei wird als erstes das gesamte Band flächig auf seiner Rückseite mit einem Klebstoff kaschiert und ein Trägerpapier aufgebracht. Die Klebeschicht ermöglicht später eine einfache Positionierung der Zellen, analog zu Selbstklebeetiketten, und verhindert während der Modulproduktion ein Aufrollen durch innere Spannungen im Schichtstapel. Danach werden mit einem rotierenden Scribeworkzeug in definierten Abständen kleine Bereiche des Rückkontaktes mechanisch freigelegt. Da die Querleitfähigkeit der



obersten TCO-Schicht für einen ausreichenden Stromabtransport von der Zelle noch nicht ausreicht, wird mittels Siebdruck ein elektrisch leitendes Muster von Kontaktfingern und ein quer dazu liegender Sammelkontakt oder „Busbar“ auf die Zelle gebracht. Als Druckpaste wird eine silbergefüllte Polymerpaste genutzt. Im nächsten Schritt werden die freigelegten Rückkontaktinseln gelocht. Nun wird das breite Zellband quergestantzt, wodurch die Zellen, jedoch nicht der Liner, durchtrennt werden, und längs geschnitten. Die so entstandenen, etwa 3 cm breiten Zellbänder, können nach Vermessung und Sortierung der Zellen nun zu Modulen verarbeitet werden. Während des Aufbaus eines Solarmoduls werden die ersten Zellen im Modul automatisiert in einer Reihe auf einen Glasvliesträger aufgespendet. Unter der Position der ersten Zellreihe wurde dieser vorher mit einem versilberten Kupfersammelleiter versehen. Durch eine verschindelte Zellpositionierung entsteht eine serielle „Punkt-Loch“-Kontaktierung (Abb. 2.9). Der freigelegte und gestantzte Rückkontakt einer Zelle liegt dabei auf dem Busbar der vorher aufgespendedeten und nun versetzt darunterliegenden Zelle. Auf dem am Ende noch freiliegenden Frontkontakt-Busbar der obersten und abschließenden Zellreihe wird nun ein weiteres zuvor gelochtes metallisches Sammelleiterband platziert.

Die Zellen werden an sämtlichen Kontaktlöchern mittels eines isotrop leitfähigen,

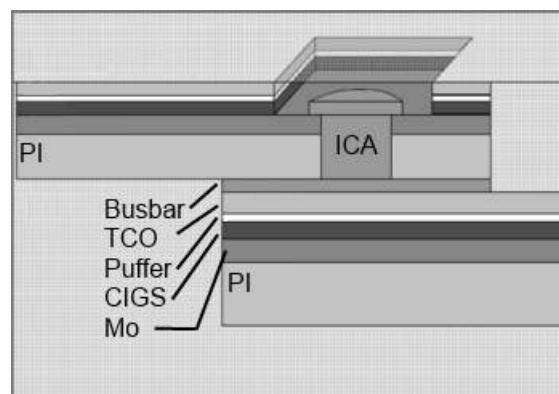


Abbildung 2.9: Aufbau der Punkt-Loch-Kontaktierung

silbergefüllten Klebstoffes verschaltet. Nach der Aushärtung der Zellverschaltung auf einer Wärmeplatte bei ca. 150 °C kann die Zellmatrix nun verkapselt werden. Die Modulverkapselung, sei es in starrer Form mittels Glasscheiben als Front- und Rückseitenbarriere oder in flexibler Ausführung, erfüllt eine Schutzfunktion gegenüber mechanischen und witterungsbedingten Einflüssen durch Feuchtigkeit, Hagelschlag oder UV-Strahlung. Außerdem soll sie nutzungs- sowie transportbedingte Verformungsschäden verhindern oder eindämmen. Die Art der Verkapselung ist je nach geplanter Anwendung unterschiedlich. Allen ist jedoch gemein, dass die Zellmatrix zunächst an der Vorder- und Rückseite durch ein transparentes Einbettmaterial bedeckt wird. Dieses Material ist ein thermoplastisches Elastomer, das während des Laminationsprozesses schmilzt und alle Komponenten verklebt. Die Einbettungsfolien dienen im fertigen Modul einer mechanischen Stabilisierung gegen Stöße und

Erschütterungen und können auch mit einer UV-Filterfunktion ausgestattet sein. Die Rückseitenbarriere kann aus einer flexiblen Folie mit einer kaschierten Aluminiumlage bestehen. Damit ist das Modul zur Installation auf gebogenen Oberflächen oder für Bedarfsanwendungen mit rollbaren Modulen geeignet. Dieser Fall wurde auch im Rahmen dieser Arbeit betrachtet. Alternativ können die Module auch auf eine dickere Blechrückseite laminiert werden, womit eine direkte Dachintegration, etwa als Schindelmodul, ermöglicht wird. Zur Vorderseite wird das Modul durch eine transparente und flexible Verbundfolie geschützt, die durch anorganische Oxidschichten eine wirksame Wasserdampfbarriere darstellt. Zum Rand hin werden die Module durch eine Butyl-Versiegelung abgedichtet. Bei kommerziellen Anwendungen werden die Sammelleiter durch ein Loch in der Rückseitenbarriere nach außen geführt und mit einer Anschlussdose kontaktiert, die schließlich abgedichtet wird. Sämtliche Lagen und Komponenten der Verkapselung werden nun in einem 20-minütigen Prozess bei 165 °C in einer Vakuumkammer zusammenlaminiert. Dieser Prozess sorgt zudem für eine zusätzliche Verpressung und eine nochmaliges Ausheizen der Kontaktierung und des Siebdruckes, wodurch sich die gesamte Modulleistung des Moduls alleine durch die Lamination leicht verbessern kann. Dieser Prozess wird für die Versuche berücksichtigt, indem sämtliche Proben, die Alterungstests unterzogen werden, vorher bei gleichbleibenden Bedingungen laminiert werden.

Im Vergleich zu einem zwischen Glasscheiben laminierten Modul, bieten selbst auf „starrer“ Blechrückseite aufgebaute Module zwei Vorteile: Sie sind leichtgewichtig und nicht zerbrechlich.

## 2.4 Leitfähige Klebstoffe

Im Jahre 1956 erschien das erste Patent, in dem “Electrically Conducting Cements” [52] vorgestellt wurden. Seitdem haben diese Materialien, mittlerweile „elektrisch leitfähige Klebstoffe“ (engl: *electrically conductive adhesives*, kurz: *ECA*) genannt, stetig an Bedeutung gewonnen. Besonders durch die starke gesetzliche Beschränkung des giftigen bleihaltigen Lotes in elektronischen Geräten [3] sind bleifreie Lote und leitfähige Klebstoffe eine umweltfreundliche Alternative für die Aufbau- und Verbindungstechnik. Allerdings liegt der Schmelzpunkt bleifreier Lotmittel deutlich über dem der Bleilote. Eine Anwendung dieser Kontaktmethode ist also in Verbindung mit Dünnschichtsolarzellen auf Polyimidfilm nicht realisierbar, zudem die Zelle durch den großen Wärmeeintrag beim Löten zerstört würde, das Flussmittel chemisch mit den Zellmaterialien nicht verträglich ist und es zu Haftungsproblemen kommen kann. Im Hinblick auf immer strengere Richtlinien und wahrscheinliche Novellen der RoHS-Bestimmung zur Verwendung gefährlicher Stoffe in Elektronikgeräten bekommt die Leitklebstoffkontaktierung für Solarzellen eine immer zentralere Bedeutung.

Dass leitfähige Klebstoffe prinzipiell zur Anwendung bei der Verschaltung von Solarzellen geeignet sind, wurde im Jahr 2003 von Andrej Dziedzic [15] gezeigt. Eikel-

boom et al. [16] haben außerdem den mechanischen Stress und die resultierende Deformation sowohl von Lotverbindungen als auch von Klebeverbindungen für dünne Silizium-Rückkontaktzellen verglichen. Sie kamen zu dem Schluss, dass die geklebten Verbindungen eine deutlich geringere bis überhaupt keine Deformation bewirken, wobei Lotverbindungen in der Modulverschaltung zu beträchtlichem mechanischen Stress führen. Zudem erwies sich die Klebeverbindung in der Feuchte-Wärme-Bewitterung als sehr stabil. Der verbreitetste Typ leitender Klebstoffe besteht im wesentlichen aus einer Polymermatrix mit metallischen oder metallbeschichteten Füllpartikeln. Das Polymer dient hierbei sowohl als Klebstoff als auch zur mechanischen Stabilisierung und Flexibilisierung des leitenden Netzwerks. Gebräuchlich sind hier meist chemisch reaktive Systeme. In diese Gruppe gehört die Epoxidmatrix eines im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Leitklebstoffes. Hierbei handelt es sich, je nach Herstellung, vorwiegend um harte, duroplastische Materialien. Für Epoxidharze ist die Epoxidgruppe (auch Oxiran-Ring genannt) die reaktive Gruppe[22]. Das konkret verwendete Epoxidsystem besteht aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, die durch Temperatureinwirkung in einer Polyadditionsreaktion vernetzen (Abbildung 2.10 und 2.11).

Am sinnvollsten ist hier eine Anwendung als Zweikomponentenklebstoff, bei dem die zwei reaktiven Bestandteile erst kurz vor der Anwendung gemischt werden. Da dies aber für industrielles Jet-Dispensen schwierig umzusetzen ist, wird oft auf fertige Gemische, sogenannte „Einkomponentenklebstoffe“ zurückgegriffen, die vor der Anwendung bei tiefen Temperaturen (meist  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gelagert werden müssen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit so stark abgesenkt wird, dass die Klebstoffe bis zu ein Jahr gelagert werden können. Die Einzelkomponenten liegen darin unvernetzt vor. Dadurch wird für eine Lagerung die Reaktivität erhalten.

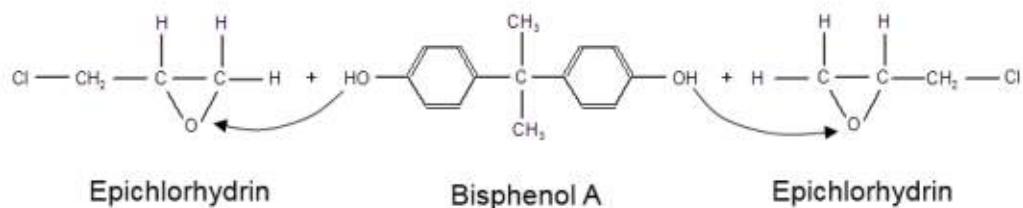


Abbildung 2.10: Strukturformeln der Ausgangsstoffe einer Polyadditionsreaktion von Bisphenol A mit Epichlorhydrinen unter Protonenübergang

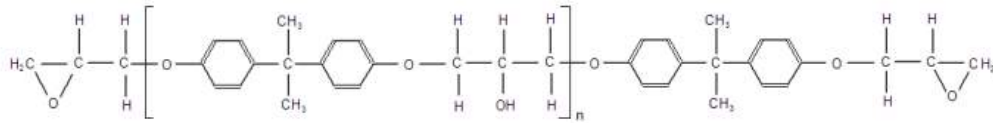


Abbildung 2.11: Strukturformel eines Epoxidharzes

Neben den Epoxiden sind auch thermoplastische Polyurethane für eine Anwendung im Bereich der leitfähig gefüllten Klebstoffe relevant. Diese zeigen elastische Eigenschaften und weisen bei erhöhter Temperatur thermoplastische Eigenschaften auf. Hier bildet die Isocyanatgruppe den chemischen Grundstoff, der mit zweiwertigen Alkoholmolekülen durch Wanderung eines Wasserstoffatoms eine Urethanverbindung eingeht [22]. Bei der Reaktion eines Moleküls mit Isocyanatgruppen mit Polyolen entstehen, auch hier durch eine Polyaddition, die Urethanbindungen. Die Verzweigungsdichte kann durch die Häufigkeit der Isocyan- oder Alkoholgruppen beeinflusst werden. Häufig sind Polyurethane als lösungsmittelhaltige Systeme im Einsatz. Hier können physikalisch abbindende Systeme formuliert werden, in denen das Polymer bereits hochvernetzt vorliegt und das Lösungsmittel bei Erhitzung verdampft. Auf der anderen Seite gibt es noch chemisch vernetzende Klebstoffe, die das noch unvollständig vernetzte Polymer enthalten und noch nachvernetzt werden müssen. Weitere eingesetzte Polymere sind beispielsweise Silikone, Polyimid oder Acrylate.

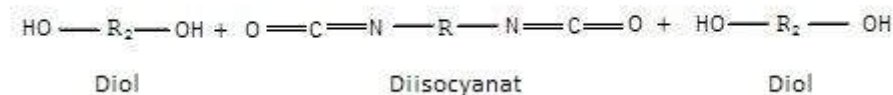


Abbildung 2.12: Strukturformeln der Ausgangsstoffe einer Polyadditionsreaktion von einem Diisocyanat mit zwei Dialkoholen

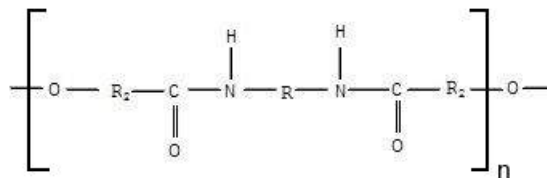


Abbildung 2.13: Strukturformel eines Polyurethans

Als leitende Partikel kommen in der Regel Silberflakes zum Einsatz. Diese zeigen idealerweise eine breite Größenverteilung und ein hohes Aspektverhältnis. Es können neben Silber auch Materialien wie Kupfer, Graphit oder Gold verwendet werden.

Daneben werden auch Glas- Metall- oder Polymerkugeln mit leitender Beschichtung verwendet. Silber zeichnet sich durch eine hervorragende Leitfähigkeit und eine relativ geringe Reaktivität aus, weshalb es in diesem Bereich sehr verbreitet ist. Selbst im Falle einer Oxidation ist das Silberoxid  $\text{Ag}_2\text{O}$  metallisch leitend.

Durch Anwendung verschiedener Dosier- und Drucktechniken können sehr feine leitende Strukturen appliziert werden. Allerdings ist der Volumenwiderstand leitfähiger Klebstoffe ein bis drei Größenordnungen höher als der von metallischem Silber ( $10^{-3}$  bis  $10^{-5} \Omega\text{cm}$ ). Die Haftung ist geringer und die Kontaktwiderstände sind nicht immer stabil. Durch Additive und die Wahl der Verarbeitungsbedingungen können die Kontakteigenschaften der Leitklebstoffe allerdings modifiziert und verbessert werden, wie in den folgenden Abschnitten erläutert werden soll.

### 2.4.1 Typen leitfähiger Klebstoffe und deren Leitungsmechanismen

Man kann im Wesentlichen zwischen isotrop leitenden, anisotrop leitenden und nichtleitenden Klebstoffen unterscheiden. Isotrop leitende Klebstoffe (engl: *isotropic conductive adhesive*, kurz: ICA) zeichnen sich durch einen relativ hohen Füllgrad leitender Partikel aus, wodurch ein kontinuierliches, in alle Richtungen leitendes Netzwerk der Füllpartikel erst ermöglicht wird. Bei sehr geringer Konzentration leitender Füllpartikel ist der Klebstoff zunächst nichtleitend und der spezifische Volumenwiderstand sinkt bei ansteigender Konzentration nur langsam ab. Bei einer bestimmten Konzentration, die „Perkolationsschwelle“ genannt wird, steigt die Leitfähigkeit stark an und das System wird leitend (Abb. 2.14). Es wird weiterhin angenommen, dass sich an diesem Punkt ein kontinuierliches Netzwerk von direkt berührenden Füllpartikeln gebildet hat [35]. Typischerweise liegt die Volumenkonzentration des leitenden Füllstoffes in isotrop leitfähigen Klebstoffen bei etwa 25-30 %. Oberhalb der Perkolationsschwelle steigt die Leitfähigkeit nur noch schwach. Das Prinzip eines isotrop, also in alle Richtungen leitfähigen Klebstoffes bei der angewandten Solarzellkontaktierung ist in Bild 2.15 dargestellt.

Anisotrop leitende Klebstoffe (engl: *anisotropic conductive adhesive* kurz: ACA) sind ganz ähnlich aufgebaut. Der Unterschied zu den ICAs liegt im geringeren Füllgrad, der deutlich unter der Perkolationsschwelle liegt. Meist kommen als Füllstoff Metallpartikel oder metallbeschichtete Polymerkugeln mit niedrigem Aspektverhältnis zum Einsatz. Anisotrop leitende Klebstoffe sind nicht in der Lateralebene des Kontaktes leitend, sondern stellen die elektrische Verbindung parallel zum Andruck her. Es gibt in diesem Fall keinen Kontakt zwischen den Partikeln, sondern die Füllpartikel werden beim Aushärten zwischen gegenüberliegenden Bauteilkontakten eingeklemmt und danach durch die Polymerhaftung zusammengehalten. ACAs kommen in der Elektronik vorwiegend für Flip-Chip Anwendungen zum Einsatz.

Nichtleitende Klebstoffe (engl: *non-conductive adhesive* kurz: NCAs) beinhalten keine metallischen Füllpartikel, sondern dienen in der Elektronik zur mechanischen Ver-

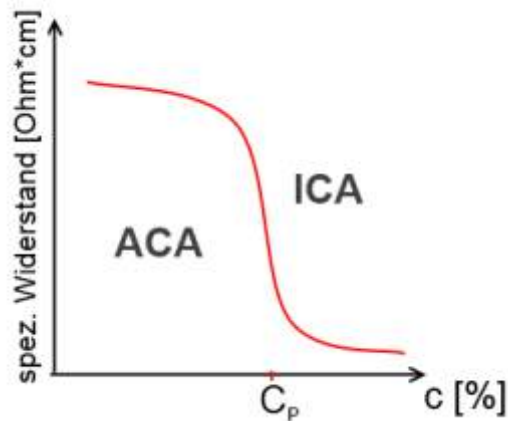


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Leitfähigkeit gefüllter Klebstoffe von der Füllstoffkonzentration  $c$ .  $C_p$  - Perkolationschwelle

bindung zweier Kontakte, wobei durch die Berührung hervortretender Erhebungen der metallischen Kontakte auch eine elektrische Verbindung erzeugt werden kann. Der Klebstoff füllt hier nur die Zwischenräume und stellt die Haftung sicher.

Im allgemeinen wird angenommen, dass die Metallpartikel im isotrop leitfähigen Klebstoff durch direkten Kontakt ein leitendes Netzwerk bilden. Dabei wird die Volumenleitfähigkeit durch die Kontaktwiderstände an den Berührungsstellen zwischen den Metallteilchen bestimmt. Dort erfährt der Strom, bedingt durch die relativ kleine Kontaktfläche zwischen den Partikeln, eine Einschnürung (Su et al. [50]) und die Stromdichte erhöht sich lokal. Der Widerstand einer solchen Stelle beträgt  $R_c = \varrho/D$ . Der Index  $c$  steht hierbei für *constriction* also „Einschnürung“,  $D$  für den Kontaktdurchmesser und  $\varrho$  ist der spezifische Widerstand des metallischen Leiters. Wenn die Partikel noch durch einen dünnen Film getrennt werden, können die Ladungsträger noch bis zu einem gewissen Abstand durch Tunneln übertreten. Der Tunnelwiderstand zwischen zwei Partikeln beträgt  $R_t = \eta/A$ .  $\eta$  ist durch den Durchmesser der Kontaktfläche  $d$ , den Abstand der Partikel  $w$ , der Arbeitsfunktion  $\phi$  für den Elektronenübergang vom Metall zum Polymer und die relative Permittivität  $\epsilon$  bestimmt und  $A$  ist die durch den dünnen Film verbundene Fläche. Der Kontaktwiderstand zwischen zwei Partikeln kann nach Li und Morris [34] also folgendermaßen formuliert werden:

$$R_k = \varrho/D + \eta/A \quad (2.6)$$

Bei der Aushärtung des Klebers kommt es im Polymer durch Verdampfung von Lösungsmitteln oder Vernetzung zum Schrumpf. Dadurch werden die Partikel einer Kompressionskraft ausgesetzt, welche sie in engeren Kontakt bringt. Jeder Kontakt zwischen den Teilchen kann als Widerstand betrachtet werden.

Die Leitfähigkeit des Klebstoffes wird maßgeblich durch die Größenverteilung der

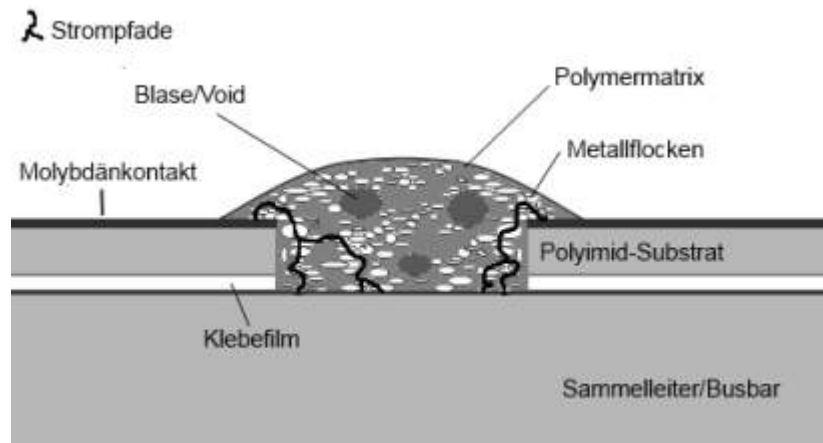


Abbildung 2.15: Schnitt durch einen Kontaktpunkt zwischen zwei mit Leitklebstoff verschalteten Zellen

Füllstoffe beeinflusst. So kann ein Zusatz nanoskaligen Silbers die Hohlräume zwischen den mikrometergroßen Flakes ausfüllen und so weitere Leitpfade generieren. Allerdings kann die Teilchengröße bei gleicher Verarbeitung nicht beliebig herabgesetzt werden. Eine Simulation eines Leitungsnetzwerkes sphärischer Partikel in einer nichtleitenden Matrix wurde 2006 von Su vorgenommen [49]. Ye et al. [53] zeigten, dass der Kontakt zwischen Nanopartikeln stark durch den Tunneleffekt dominiert ist. Dazu wird der direkte Kontakt zwischen Mikropartikeln bei Zusatz von Nanopartikeln zunehmend unwahrscheinlich [19], was zu einer Erhöhung der Anzahl der Partikel-Partikel Kontakte führt und damit der Volumenwiderstand allein durch die größere Zahl kleinerer innerer Grenzflächen ansteigt.

Die Form und Vernetzungsqualität eines leitenden Klebstoffes wird auch durch die Verarbeitungsbedingungen bestimmt. Durch die Nutzung eines frischen Klebstoffes, der eine möglichst geringe Sedimentation vor der Anwendung aufweist und noch vollständig unvernetzt ist, kann eine erfolgreiche Applikation und Aushärtung gewährleistet werden. Die Aushärtungsdauer und -temperatur beeinflussen darüber hinaus den Vernetzungsgrad beziehungsweise die Verdampfung des verbleibenden Lösungsmittels, den Schrumpf und dadurch die mechanische und elektrische Kontaktqualität. Der Zusammenhang zwischen Aushärtungstemperatur und -dauer wurde beispielsweise von C. Scheit [46] untersucht. Dort zeigte sich, dass sich der spezifische Widerstand mit zunehmender Temperatur verbessert, jedoch ab einem bestimmten Wert keine messbare Verbesserung mehr eintritt. Vergleichbares lässt sich zur Aushärtungszeit sagen. Die in der Anfangsphase noch recht steile Kurve der gemessenen spezifischen Widerstände flacht mit der Zeit zunehmend ab und würde etwas später ein konstantes Niveau erreichen.

Die Kontaktqualität kann auch durch Verpressen verbessert werden. Berechnungen von Hu et al. [24] lieferten eine  $R \propto \ln(1/p)$  Beziehung für die Abhängigkeit des Widerstands vom Druck zweier Metallplatten, die eine metallische Kugel einklem-

men. Eine Haftungsverbesserung im verpressten Kontakt konnte durch M. Luniak [36, S.108] und die Leistungsverbesserung einer Solarzelle mit Siebdruck wiederum durch C. Scheit [46] nachgewiesen werden.

### **2.4.2 Untersuchung und Auswirkungen rheologischer Eigenschaften**

Die Beurteilung des viskoelastischen Verhaltens des Verschaltungsmaterials im Modul sollte im ausgehärteten Zustand erfolgen. Hierbei wird meist das Mittel der dynamisch-mechanischen Analyse (kurz: DMA) angewendet. So kann die Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verhaltens bei Betrachtung der Starrheit, des Kriechverhaltens und der Elastizität charakterisiert werden. Im Solarmodul ist gerade die DMA, die auf einer Scherung der Probe basiert, eine wichtige Untersuchungsmethode, da es dort im verschalteten Zustand durch thermische Bewegung der Modulmaterialien gegeneinander und der Verbiegung flexibler Module nur zur Scherdeformation kommen kann. Es ist hierbei wichtig, den für Modulanwendungen relevanten Modultemperaturbereich zu beachten. Dies sind laut IEC 61215 [2] bzw. IEC 61646 [6] die Temperaturen zwischen  $-40$  und  $85$  °C. Im Extremfall können aber in Wüstenregionen reale Modultemperaturen bis zu  $96$  °C auftreten [33]. Die Betrachtung der mechanischen Eigenschaften, und deren Entwicklung im Laufe einer klimatischen Belastung, der in dieser Arbeit verwendeten Leitklebstoffe liefert ein grundlegendes Verständnis für das mechanische Klebstoffverhalten im Kontakt.

### **2.4.3 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands eines Leitklebstoffes**

Leitfähige Klebstoffe sollten im spezifischen Widerstand erwartungsgemäß, ähnlich dem metallischen Füllstoff, einen linearen Temperaturkoeffizienten zeigen. Das Temperaturverhalten eines solchen Materials bestätigt dies jedoch nicht immer. Bei einem Temperaturscan mit ansteigender und sinkender Temperatur tritt oft eine Hysterese auf. Dass das Temperaturverhalten des Volumenwiderstandes von der thermischen Vorgeschichte abhängt, hat 2007 M. Inoue beschrieben [26]. Demnach kann der spezifische Widerstand für einen ausgehärteten Klebstoff nach weiterer Temperaturbehandlung noch einmal drastisch sinken. Der Grad des Nachhärtungseffektes wird durch die Aushärtungstemperatur und -zeit bestimmt. Ein bei geringerer Temperatur gehärtete Verbindung wird sich bei Nachbehandlung also stärker verbessern, aber dennoch nicht ganz die Güte erreichen, die ein bei höherer Temperatur gehärteter Klebstoff nach Tempern zeigt.

Der Nachhärtungseffekt ist auch in den Verschaltungskontakten zwischen den Solarzellen zu erwarten und muss bei der Auswertung berücksichtigt werden. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit der Klebstoffkontakte untersucht und deren Auswirkung auf die Modulleistung abgeleitet.



## 2.5 Einfluss mechanischer, elektrischer und Bewitterungsbeanspruchung

Nachfolgend werden einige bereits in der Literatur besprochene Alterungsmechanismen für Verbindungen mit leitfähigen Klebstoffen erläutert. Auf diesen Untersuchungen basiert die Auswahl der in dieser Arbeit vorgenommenen Alterungs- und Belastungstests.

### 2.5.1 Mechanische Belastbarkeit

Es ist anzunehmen, dass sich zyklische mechanische Belastungen am stärksten auf die Kontaktqualität auswirken. Die Degradation und die Art des Versagens einer Verbindung ist im Zusammenhang mit den viskoelastischen Eigenschaften des Verbindungsmaterials, des Substrates und der Haftung der Materialien zueinander zu verstehen. Im Verhalten unter Belastung bewirken erhöhte Temperaturen eine Beschleunigung der physikalischen und chemischen Degradationsprozesse, während Feuchtigkeitseintritt in einer Verbindung sowohl zu mechanischem Stress durch Quellen als auch zu Korrosion in den Verbindungsmaterialien und an den Grenzflächen führen kann.

Zyklische Belastungen bei verschiedenen Temperaturen und unter feuchten Bedingungen wurden von R. Gomatam et al. [20] untersucht. Bei erhöhten Temperaturen ließ hierbei die Lebensdauer wie erwartet nach. Es zeigte sich auch, dass sich niedrigere Deformationsfrequenzen bei der zyklischen Belastung negativ auf die Lebensdauer der Verbindung auswirken. Da dies letztendlich einer längeren Verweildauer bei höheren Lasten entspricht, können damit im Material längere Kriechstrecken zurückgelegt und sich gebildete Risse weiter ausdehnen.

James Constable hat 1999 eine Methode entwickelt, um die Ermüdungszeit bei periodischer Zug-Scher (Lap-Shear)-Belastung von Leitklebstoff- und Lotverbindungen zusammen mit kontinuierlicher Widerstandsmessung zu untersuchen [13]. Es konnte zwar kein Zusammenhang zwischen der Belastbarkeit der mit verschiedenen Klebstoffen präparierten Proben und der Oberflächenmetallisierung gefunden werden, dennoch hielten die Klebstoffverbindungen in 1000 Zyklen einer Dehnung bis zu 10 % stand, was dem Zehnfachen einer Lotverbindung entspricht. Da sie nicht die Elastizität der Polymermatrix besitzen, bewegen sich die Silberteilchen während der Deformation relativ zueinander. Dies kann im Polymer zu einer Bildung von Spuren führen, die weder durch Polymere noch durch Metallpartikel wieder gefüllt werden. Dabei würde der Volumenwiderstand leicht zunehmen. Da das Versagen der Klebung an den dazugehörigen Grenzflächen zu beobachten war, wird die Lebensdauer der Verbindung dennoch durch die Haftung zum Metallsubstrat bestimmt.

Im gemeinsamen Projekt zum Thema BIPV (*building integrated Photovoltaics*, dt.: gebäudeintegrierte Photovoltaik) des Fraunhofer CSP in Zusammenarbeit mit der Solarion AG [8], wurde seitens des CSP eine Simulation der mechanischen Deformation von flexiblen Zellkontakten durchgeführt. Dabei wurden unter der Annahme einer

inkompressiblen Rückseitenfolie in den Kontakten Dehnungen von bis zu 4,5 % prognostiziert. Daran anschließend wird in dieser Arbeit ein Biegeumlaufstest genutzt, um die Wirkung einer periodischen Deformation auf die elektrischen Kontakte zu analysieren und die auftretenden Schädigungen zu beschreiben.

### 2.5.2 Thermische Bewitterungsbeständigkeit

Die Verschaltung in Solarmodulen muss in einer Temperaturspanne von  $-40\text{ °C}$  bis  $85\text{ °C}$  stabil sein. Sowohl bei dauerhafter Temperaturbeanspruchung als auch bei Temperaturwechseln sollten sich keine Risse oder chemischen Interfaces bilden, da diese sowohl die mechanische als auch elektrische Integrität beeinträchtigen. Daher sollte der thermische Mismatch, also die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten, möglichst gering sein. Dazu spielt die Elastizität und die Haftung des Leitklebstoffes in der Verbindung eine Rolle. So sollte das Material bei tiefen Temperaturen nicht zu starr werden. Um Kurzschlüsse zu vermeiden darf außerdem die Erweichung bei hohen Temperaturen nicht zu groß sein.

Unter Beanspruchung bei hohen Temperaturen kann es laut Sousa et al. zudem zur Silbermigration, Voidbildung sowie durch Voids und thermischer Ausdehnung bedingte Brüchen kommen [47]. Die Prüfung der Kontaktqualität bei erhöhter Temperatur und besonders die darauf folgende Analyse der Kontaktmorphologie gibt hierbei Aufschluss über die thermische Stabilität der Kontakte.

### 2.5.3 Feuchte-Wärme Beständigkeit

Dass eine Durchkontaktierung von Schaltungsträgern mittels leitfähiger Klebstoffe prinzipiell möglich ist, zeigten die Untersuchungen von Janusz Borecki, Kisiel und Felba et al. aus den Jahren 2004 und 2005 [11, 30, 28]. Sie testeten sowohl die Füllung verschieden großer Löcher in 0,6 mm dicken Leiterplatten, als auch die Benetzung der Lochwände. Dort ließ sich eine Abhängigkeit der Kontaktwiderstände von der ursprünglichen Kontaktmetallisierung finden. Es zeigte sich außerdem, dass die Kontaktwiderstände in Wärme-Feuchte-Bewitterung nur für den Fall einer Kupfer-Leiterplattenmetallisierung, einem Durchmesser von 0,8 mm und bei lediglich Benetzung der Lochwände mit Leitklebstoff stabil bleiben. Diese Ergebnisse zeigen, dass unter Bewitterung durch Quellen und Korrosion mechanische Spannungen auftreten können, welche an Grenzflächen zu Rissen und damit zu Leitfähigkeitsverlusten führen [29].

Es können auch Klimatests unter verschärften Bedingungen durchgeführt werden, die Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten der Klebeverbindung zulassen [12, 44, 25]. Dabei sollte aber der Anwendungsbereich der zu untersuchenden Klebeverbindung berücksichtigt werden. Da die zu untersuchenden Kontakte in der Realität in einer sehr zuverlässigen Modulverkapselung geschützt sind, ist die Be-

rücksichtigung degradierender chemischer Einflüsse, wie etwa Feuchtigkeit oder Umweltgiften, innerhalb des Aufgabenbereiches dieser Arbeit nicht sinnvoll.

#### 2.5.4 Strombedingte Degradation

Silber ist das meistgenutzte Metall für die Herstellung von Füllstoffen leitfähiger Klebstoffe. Allerdings sind Silberionen in Wasser leicht löslich, weshalb neben Korrosion auch die spannungsbedingte Migration von Silberatomen die Verschaltung schädigen kann. Dabei werden durch das elektrische Feld und den Impuls des Elektronenstroms Silberionen ionisiert und können in die feuchte Umgebung hinein diffundieren. Gerade mit Nanopartikeln gefüllte Pasten sind durch ihre großes Oberflächen-Volumenverhältnis migrationsempfindlich. Es bilden sich Dendrite [32], also dünne Silberfilamente, um die eigentlichen Verschaltungspunkte herum, die im Kontakt mit anderen Elektroden zu Kurzschlüssen führen können.

Es ist schwer abzuschätzen, welche Temperaturen unter Bestromung an den Interpartikelkontakten genau herrschen. Unter Stromschwankungen kann sich die Matrix lokal schnell erwärmen und auch durch thermische Expansion kann es bereits zu Kontaktverlusten kommen [37].

Große Strombelastungen können gerade bei mikroskopischen Füllpartikeln zu einer Änderung der elektrischen Feldverteilung im Klebstoff und zur Mikrostrukturänderung durch Elektromigration führen. Dieses Migrationsverhalten wurde 2010 von Kawamoto [27] mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie identifiziert. Aus der Ausbildung zusätzlicher Strompfade geht hervor, dass der Widerstand durch eine Bestromung verringert werden kann.

Im Laufe der Lebensdauer eines Solarmodules kann es durch unterschiedliche Umweltbedingungen zur Kontaktschädigung kommen. Davon sind im weiteren Verlauf auch die benachbarten Verbindungspunkte betroffen. Da die Zelle weiterhin Strom produziert, müssen die noch intakten Punkte einer Zelle den Strom, die ein ausgefallener Kontakt nicht mehr führen kann, mit tragen. Die lokale Stromstärke in einem Kontakt kann damit im schlimmsten Fall bis zu 1,6 A betragen. Ein Beispiel einer Elektrolumineszenzaufnahme mit fortgeschrittener Kontaktdegradation ist in Abbildung 2.16 zu sehen. Die Strompfade konzentrieren sich sichtbar an den wenigen noch intakten Verbindungen, die von heller leuchtenden Zellbereichen hervorgehoben werden. In Abbildung 2.17 ist ein Ausschnitt eines Moduls zu sehen, in dem sich nach Verschattung im Zellbereich Shunts, also Durchbrüche durch den Zellstapel, gebildet haben. Dort herrschen stark erhöhte Stromdichten und auch die Stromlast auf den nahen Zellkontaktpunkt ist dadurch stark gestiegen. Die Konsequenz ist eine Erhitzung dieser Bereiche und eine Schädigung der Verkapselung. Die Wirkung erhöhter Stromstärken auf die Kontakte selbst soll im Laufe dieser Arbeit untersucht werden.

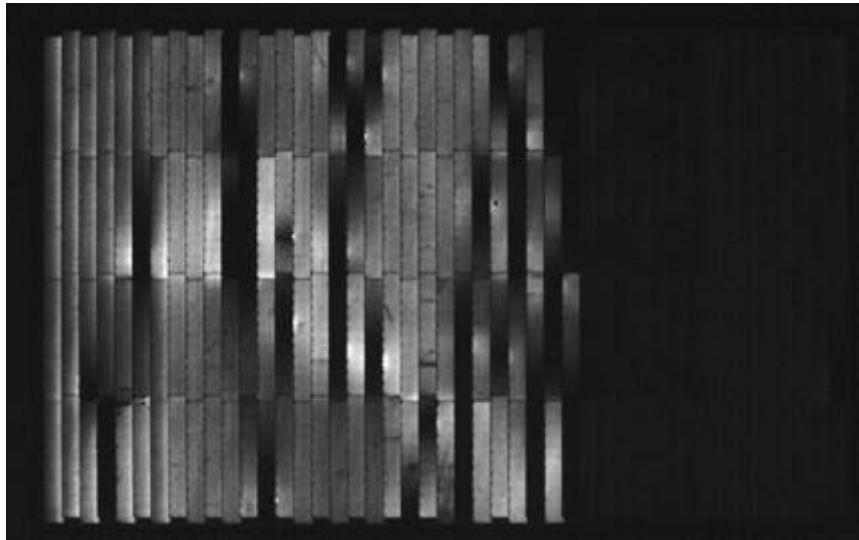


Abbildung 2.16: Elektrolumineszenzaufnahme eines Moduls mit geschädigten Kontakten

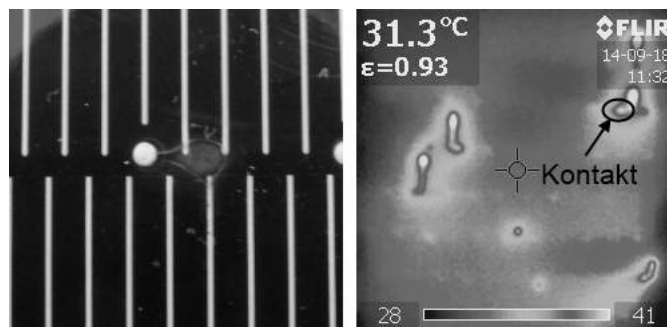


Abbildung 2.17: Durch Verschattung geschädigter Modulbereich (links); Infrarotaufnahme des Gesamtmoduls (rechts)

### 2.5.5 Auswirkung verschiedener Vorbehandlungen auf die Kontaktqualität in Leitklebstoffverbindungen

Da Klebstoffmodifikationen für den Anwender fertiger Leitklebstoffe nicht möglich sind, ist nur durch modifizierte Kontaktflächen und Kontrolle der Umgebungs- und Verarbeitungsbedingungen die Verschaltungsqualität beeinflussbar. Dies kann durch mechanische Bearbeitung, chemische oder physikalische Methoden erfolgen.

Bei einer Plasmabehandlung handelt es sich um ein Trockenätzverfahren. Dies zeichnet sich hauptsächlich durch einen Materialabtrag von einer Oberfläche in eine Gasphase aus [31, S. 127]. Durch Energieeinkopplung kann aus einem zugeführten Gas ein Plasma aus Radikalen und angeregten Teilchen generiert werden. Da die Teilchendichten sehr gering sind, ist eine Beschleunigung zu kinetischen Energien oberhalb der Bindungsenergie der abzutragenden Spezies möglich. Der Materialabtrag

kann sowohl mechanisch durch den Sputtereffekt, als auch durch chemische Reaktionen und Erzeugung flüchtiger Reaktionsprodukte erfolgen. Diese werden durch Abpumpen entfernt. Die Wahl des Reaktionsgases entscheidet somit über die Art des Abtrags und beeinflusst damit die Ätzrate des Reinigungsprozesses an bestimmten Materialoberflächen.

Auf einer Kupferplatte wurde von Morris und Probsthain [40] in Untersuchungen mit einer Sauerstoffplasmabehandlung keine entscheidende Verbesserung der Scherfestigkeit und des Kontaktwiderstands gegenüber leitfähigen Klebstoffen festgestellt. Eine Verbesserung der Haftung brachte jedoch die Evakuierung nach der Klebstoffapplikation, wodurch das Kontaktmaterial von Lufteinschlüssen befreit wurde.

Da damit zu rechnen ist, dass nach der Freilegung des Molybdän-Rückkontaktes noch Rückstände des Zellstapels auf der Kontaktfläche verblieben sind und sich außerdem innerhalb kurzer Zeit Oxide bilden konnten, kann eine Vorbehandlung der Kontaktfläche vor der eigentlichen Zellverschaltung von Nutzen sein. Dabei sollen in dieser Arbeit die Veränderungen auf der Kontaktfläche und die Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes untersucht werden.

# Kapitel 3

## Beschreibung der Messverfahren

Bevor auf die Stabilität der fertigen und verkapselten Zellverschaltung eingegangen werden kann, müssen zuvor die Einzelkomponenten analysiert werden. Deren mechanische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung ist entscheidend für die gegenseitige Verträglichkeit und Degradationsresistenz.

### 3.1 Der Molybdän-Rückkontakt

Der Zellrückkontakt ist die wahrscheinlich kritischste Komponente der Zellverschaltung. Die Oberflächenqualität des freigelegten Molybdäns hängt von der Qualität und Stabilität des Freilegungsprozesses ab. Dazu bestimmt die Güte des CIGS-Prozesses die Haftung des Absorbermaterials am Rückkontakt und entscheidet darüber, ob das Molybdän daraufhin rückstandsfrei freigelegt werden kann. Die Abnutzung des dafür verwendeten Werkzeugs spielt hier eine wichtige Rolle. Es ist also nicht ungewöhnlich, dass sich auf der Kontaktfläche noch Bereiche mit Absorberrückständen befinden.

#### 3.1.1 Untersuchung der Oberflächentextur

Um die Oberflächentextur und Rauheit der Kontaktfläche zu untersuchen, wurden Proben unbehandelten, mechanisch freigelegten Rückkontaktes mit dem Konfokalmikroskop *NanoFocus μsurf* vermessen. Damit konnte eine laterale Auflösung von  $0,31\ \mu\text{m}$  und eine Tiefenauflösung von  $2\ \text{nm}$  erreicht werden. Für die Messung der Rauheit wurde ein Weg von insgesamt  $4,75\ \text{mm}$  abgetastet. Daneben erlauben auch dreidimensionale Abbildungen mit einer Kantenlänge von  $160\ \mu\text{m}$  eine gute visuelle Beurteilung der Oberflächenverschmutzung. Die Messungen erfolgten entsprechend DIN EN ISO 4287. Es wurden auf jeder Probe mehrere Punkte angesteuert und untersucht. Mittels der Markierung eines kleinen Messareals und genauem Vergleich der Spuren auf der Molybdänschicht war es zusätzlich möglich, für erneute Untersuchungen nach einer Oberflächenbehandlung, die exakten Positionen wiederzufinden.

### 3.1.2 Untersuchung der Oberflächenenergie

Die Benetzung und damit Haftungseigenschaften der Oberfläche kann nach Ermittlung der Oberflächenenergien quantitativ beurteilt werden. Dazu wurden mit dem *dataphysics OCA20* Kontaktwinkelmessgerät und den Referenzflüssigkeiten Diiodmethan und Ethylenglycol die Kontaktwinkel zu der Molybdänoberfläche gemessen. Anschließend konnte mit dem Modell von Owens und Wendt [43] die gesamte Oberflächenenergie sowie deren disperse und polare Komponente ermittelt werden. Die Oberflächenenergie  $\sigma_{FK}$  [ $mN/m$ ] eines Festkörpers wird mittels der Young'schen Gleichung berechnet.

$$\sigma_{FK} = \gamma_{FL} + \sigma_L \cos(\theta) \quad (3.1)$$

Hier ist  $\gamma_{FL}$  die Grenzflächenspannung zwischen Testflüssigkeit und Festkörper,  $\sigma_L$  die Oberflächenenergie des Flüssigkeitstropfens und  $\theta$  der erreichte Kontaktwinkel. Die Grenzflächenspannung setzt sich laut Theorie aus einer dispersen und einer polaren Komponente der Oberflächenenergie eines festen Substrates und der Messflüssigkeit folgendermaßen zusammen:

$$\gamma_{FL} = \sigma_{FK} + \sigma_L - 2(\sqrt{\sigma_{FK,D}\sigma_{L,D}} + \sqrt{\sigma_{FK,P}\sigma_{L,P}}) \quad (3.2)$$

Der Indexzusatz  $D$  steht hier für die disperse Komponente der Oberflächenenergien, die vorwiegend van-der Waals-Kräfte beschreibt, während die polare Komponente mit Indexzusatz  $P$  auf Dipol-Dipol Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Säure-Base Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Für die Oberflächenenergie von Flüssigkeiten wird synonym oft der Begriff Grenzflächenspannung verwendet.

### 3.1.3 Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung

Es ist grundsätzlich wichtig zu verstehen, in welchem Zustand sich der freigelegte Rückkontakt vor der Verschaltung mit leitenden Klebstoffen befindet. Die Art der Kontamination oder der nach mechanischer Freilegung verbliebenen Absorberückstände sowie deren Schichtdicke ermöglichen eine erste Einschätzung über die tatsächliche Beeinträchtigung der Kontaktqualität.

Um die Oberflächenzusammensetzung zu ermitteln, wurden frisch freigelegte Proben auf einen Metall-Probenhalter geklebt und die leitende Oberfläche zur Vermeidung statischer Aufladung am Rand mittels Leitlack mit diesem verbunden. Die Aufnahmen wurden mit dem Sekundärelektronendetektor des *Zeiss REM SUPRA 40 VP* durchgeführt. Daneben wurde zur Untersuchung der Materialzusammensetzung bestimmter Bereiche von  $860 \times 1150 \mu m$  Fläche die integrierte energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy-dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDX) genutzt. Damit konnte die chemische Zusammensetzung des Bereiches ermittelt werden.

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mittels XPS konnte die Oberflächenzusammensetzung dreier verschiedener Typen von Rückkontaktproben untersucht werden. Damit war es möglich, Aussagen sowohl über die atomare Oberflächenzusammensetzung als auch deren Bindungszustände zu treffen. Es kam dafür ein *PHI Quantum 2000* von Physical Electronics zum Einsatz. Die Röntgenquelle nutzte eine Al-K $\alpha$  Anregung (1486,6 eV). Eine Probe stammt aus dem freigelegten Rückkontakt von einer über zwei Wochen in einem evakuierten Beutel gelagerten Zelle. Dies entspricht dem realistischsten Zustand, da die Zellen im Regelfall erst einem ausführlichen Prüf- und Auswerteprozess bezüglich ihrer Leistung und anderer Zellparameter unterzogen werden müssen, bevor sie zu einem Modul verschaltet werden können. Dabei ergibt sich leicht eine Lagerzeit von etwa 14 Tagen. Eine weitere Probe wurde direkt vor der Untersuchung aus der ersten Probe hergestellt. Dabei wurde ein anderer Bereich der Zelle mechanisch vom Zellschichtstapel aus CIGS und Frontkontaktmaterial befreit, so dass ein Bereich des Rückkontaktes für die Messung zur Verfügung steht. Dadurch stand dieser noch nicht so lange unter Luftinfluss und konnte auch nicht durch Berührung mit anderen Zellen oder dem Trägerpapier kontaminiert werden. Die letzte Probe entstammt einem Stück mit Molybdän beschichteter Polyimidfolie, die aber danach nicht zur Zelle weiterverarbeitet wurde. Nach der Analyse der Oberflächen, wie sie vorlagen, wurden durch Beschuss mit Argon-Ionen für 20 Sekunden auf einem Raster von 2,4 x 2,4 mm und einer Abtrage rate von 15 nm/min etwa 4-5 nm Material von der Oberfläche abgetragen. Dadurch werden die umweltbedingten Verunreinigungen entfernt. So konnte der allein herstellungsbedingte Oberflächenzustand beurteilt werden.

### Prüfung einer Oberflächenvorbehandlung

Da bei den bisher erfolgten Untersuchungen auf der Molybdänoberfläche noch Verunreinigungen gefunden wurden, stellt sich nun die Frage, ob die Verbindungsqualität durch eine Oberflächenbehandlung verbessert werden kann. Hierfür wurde die Methode einer Plasmabehandlung untersucht. Dafür wurde die Anlage *Dreva Clean 450* verwendet. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 3.1 zu finden. Die Edelgasatome des verwendeten Prozessgases Argon wirkten durch den Sputtereffekt als mechanische Reinigungspartikel.

	Ar-Plasma
Dauer	10 min
Gasfluss	5 cm <sup>3</sup> /min
Anregungsleistung	400 W

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter für die Plasma-Vorbehandlung des Mo-Rückkontaktes



## 3.2 Untersuchung der leitfähigen Klebstoffe

Für die nachfolgenden Versuche wurden zwei unterschiedliche silbergefüllte Leitklebstoffe gegenübergestellt. Die ausgewählten Klebstoffe würden eine Qualifikation, als für die Photovoltaik geeignetes Material nach IEC 61646 [6], mit den darin vorgeschriebenen limitierten Bewitterungstests bestehen. Unterschiedliche längerfristige thermische, mechanische und elektrische Belastungen, die aus verschiedenen Anwendungsbereichen resultieren, stellen aber variable Anforderungen an die Verschaltungsmaterialien und können es erfordern an die Umstände angepasste Leitklebstofftypen einzusetzen. Die Polymersysteme beider verwendeten Leitklebstoffe gehören zu sehr verschiedenen Polymerklassen, die in der Kontaktierung voneinander abweichende Alterungsmechanismen zeigen können. Die Betrachtung des Alterungsverhaltens beider Systeme erlaubt damit eine Einschätzung, welche Eigenschaften für eine verlässliche Kontaktierung wirklich relevant sind.

Ein Klebstoff basiert auf einem gelösten thermoplastischen Polyurethan mit einem Silberfüllgrad von etwa 90 Gewichtsprozent im gehärteten Zustand (Material A). Damit sollte es sich bei Raumtemperatur wie ein Elastomer verhalten, kann bei erhöhter Temperatur zunehmend viskose Merkmale zeigen. Ob die vom Hersteller ausgewiesene Thermoplastizität für den Anwendungsbereich zu Problemen durch Erweichung führen kann, wurde separat geprüft. Das andere Material basiert auf einem Epoxidharz und kann so als Duroplast charakterisiert werden. Es enthält 70 Gewichtsprozent Silber (Material B). In Tabelle 3.2 sind die Grundattribute der Leitklebstoffe zusammengestellt. Weitere gemessene Eigenschaften werden später im Zusammenhang dieser Arbeit erläutert. Im weiteren Verlauf werden oft die Bezeichnungen „ICA A“ für den lösemittelhaltigen und „ICA B“ für den epoxidhaltigen Klebstoff, beziehungsweise „Material A/B“ verwendet.

Bezeichnung	ICA A	ICA B
Typ Polymermatrix	TPU	Epoxidharz
Silberanteil [Gew.-%]	90	70
Lösemittelgehalt (Lieferzustand) [Vol.-%]	30	0
spezifischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}$ ]	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Aushärtungstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	150	150
Aushärtungszeit [Minuten]	30	30

Tabelle 3.2: Eigenschaften und Verarbeitung der verwendeten Leitklebstoffe, falls in Versuchsbeschreibung nicht anders angegeben

### 3.2.1 Mechanische Charakterisierung

In dem ersten Abschnitt soll auf die Messung der rheologischen Eigenschaften eingegangen werden, also der „Fließ- und Deformationseigenschaften“ [39] der benutzten Leitklebstoffe unter Scherbeanspruchung. Dabei wurden die elastischen Eigen-

schaften der Leitklebstoffe im ausgehärteten Zustand charakterisiert. Darauf folgen schließlich Untersuchungen des Aushärtungsschrumpfes und der Zugstabilität mit Ermittlung des Elastizitätsmodules.

### Dynamisch mechanische Analyse

Der Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens eines Probenkörpers liegt eine modifizierte Form des hookeschen Gesetzes zu Grunde [39]:

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad (3.3)$$

$\tau$  ist die gemessene Schubspannung [Pa].  $\gamma$  gibt hierbei die Scherdeformation mit  $\gamma = s/h$  an, wobei  $s$  die Auslenkung [m] und  $h$  der Plattenabstand [m] ist. Das komplexe Schubmodul  $G^*$  [Pa] beschreibt die Steifigkeit der Probe und kann in den Realteil  $G'$  und einen Imaginärteil  $G''$  zerlegt werden.  $G'$  ist der sogenannte Speichermodul, der die während der Scherung in der Probe gespeicherte Deformationsenergie repräsentiert und steht für das reversible elastische Deformationsverhalten. Das Verlustmodul  $G''$  steht für die durch innere Reibung verlorene Deformationsenergie. Durch Relativbewegung von Molekülen oder Partikeln wird ein Teil der Deformationsenergie in Wärme umgesetzt.  $G''$  symbolisiert das irreversible viskose Verhalten der Probe. Der Quotient  $G''/G'$  wird als Verlustfaktor  $\tan \delta$  bezeichnet und gibt den Anteil der verlorenen Deformationsenergie an.

Die DMA-Messungen wurden im Scherversuch mit dem Rheometer *Rheostress 6000* der Firma *Thermo Fischer* im kraftgesteuerten Oszillationsmodus aufgenommen. Als Messgeometrie wurde ein Platte-Platte-Messsystem mit aufgerauhten Titanplatten im Durchmesser von 20 mm genutzt. Kraftgesteuerter Oszillationsmodus bedeutet, dass sich die angelegte Schubspannung periodisch verändert:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

$\tau_0$  ist nun die Amplitude der Schubspannung. Gleichung 3.3 verändert sich damit zu:

$$\gamma(t) = \frac{1}{G^*} \tau_0 \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

Zur Herstellung der scheibenförmigen Probenkörper mit einem Durchmesser von 2 cm wurde der flüssige Leitklebstoff in Silikonformen gegossen und in drei Schritten je 60 Minuten bei 150 °C ausgehärtet. Damit die Probe möglichst blasenfrei verfestigt, wurde vor der Aushärtung ein Evakuierenschritt durchgeführt. Um eventuell auftretenden Schrumpf zu kompensieren, wurde nach dem ersten Aushärtungsschritt eine weitere dünne Lage Klebstoff in die noch in der Form verbleibenden Proben aufgetragen und erneut ausgehärtet. Nachdem die Scheiben aus der Form gelöst waren, wurden sie in letztes Mal für 30 Minuten in den Wärmeschrank gelegt. Anschließend folgte die Glättung der Proben mittels feinem Schleifpapier. Ein abschließender

Laminationsschritt (erläutert in 3.3.3) sollte gewährleisten, dass die Proben einen möglichst ähnlichen Prozess durchlaufen wie die Kontakte im Solarmodul. Vor der eigentlichen Messung wurden alle Proben mit einem Messschieber vermessen und nur die zwei Prüflinge mit der geringsten Dickenschwankung weiterverwendet.

Für die DMA-Messung wurde die Oszillationsfrequenz auf 1 Hz gesetzt. Die geeignete Scheramplitude  $\tau_0$  wurde vor der eigentlichen Messung durch einen sogenannten *Amplitudensweep* festgestellt. Eine der beiden Probe, die später nicht mehr für die eigentliche DMA genutzt werden kann, wird dafür mit einer wirkenden Normalkraft von 10 N in das Platte-Platte-System eingespannt und bei konstanter Temperatur und gegebener Scherfrequenz bei ansteigender Scherspannung in einer modifizierten Oszillationsmessung verformt. Es gilt:

$$\gamma(t) = \frac{1}{G^*} \tau(t) \sin(\omega t) \quad (3.6)$$

Am Ergebnisdiagramm lässt sich die Nachgebegrenze (engl: *yield point*)  $\tau_y$  als Spannung ablesen, bei der die Probe nicht mehr linear elastisch verformt wird (Abb. 3.1). Die bei der nachfolgenden DMA verwendete Spannungsamplitude sollte relativ hoch liegen, damit die Deformation möglichst hoch und der relative Messfehler gering bleibt. Dennoch sollte sie deutlich unter der Nachgebegrenze im linearelastischen Bereich liegen.

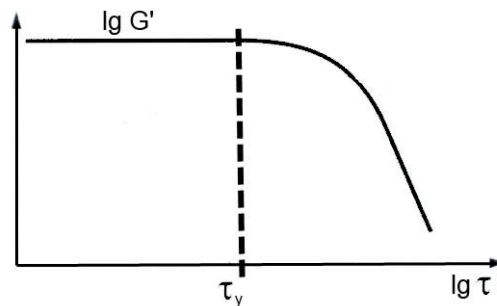


Abbildung 3.1: Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Scherspannung während eines Amplitudensweeps;  $\tau_y$ -Nachgebegrenze [39]

Bei der DMA wird die Probe nun mit einer ansteigenden Temperaturrampe untersucht. Standardmäßig sollte laut IEC 61646 [6] ein Temperaturbereich zwischen  $-40$  und  $85$  °C durchfahren werden. Um eine Störung durch Kondenswasser bei tiefen Temperaturen zu verhindern, wird eine verschlossene, stickstoffgespülte Messkammer genutzt. Die Genauigkeit in den gemessenen Deformationen liegt bei  $12$  nrad. Bild 3.3 zeigt ein Beispiel für Temperaturabhängigkeit von  $G'$ ,  $G''$  (logarithmisch skaliert) und  $\tan \delta$ .

Ein für die Auswertung der DMA sehr interessanter Temperaturbereich ist der Glasübergang, in dem die Polymermoleküle zunehmend beweglicher werden. Das Verlust-

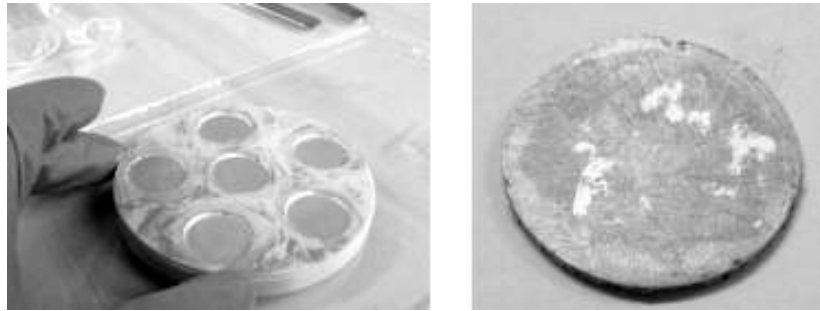


Abbildung 3.2: links: gefüllte, zur Probenpräparation genutzte, Silikonform; rechts: fertiger Probenkörper

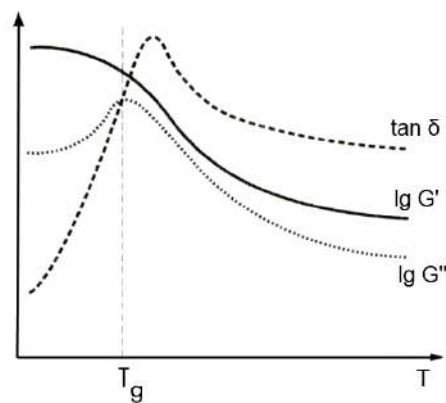


Abbildung 3.3: Beispiel einer DMA [39]

modul  $G''$  zeigt hier bei ansteigender Temperatur einen Anstieg und dessen Maximum markiert die Glasübergangstemperatur  $T_G$ . Durch die zunehmende Lösung einzelner Molekülketten aus dem vorher starren Verbund geht in diesem Bereich mehr Deformationsenergie verloren. Nach dieser Zustandsänderung, wenn die innere Reibung wieder geringer wird, fällt  $G''$  wieder ab [39]. Das Polymer geht in diesem Temperaturbereich von einem spröden Zustand in einen gummielastischen Zustand über. Innerhalb dieses Bereiches sinkt auch das Speichermodul, dessen Wendepunkt den  $T_G$  ebenfalls markiert. Der Verlustfaktor zeigt durch die Änderung des Polymerzustandes ebenfalls ein Maximum. Da dies aber bei höherer Temperatur als beim Verlustmodul geschieht, ist er zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur weniger geeignet.

Weiterhin ist es sinnvoll, auch das Verhalten jenseits der klassischen Anwendungstemperaturen zu betrachten. In Abschnitt 2.4.2 wurde bereits erläutert, dass es zu einer starken Erwärmung der Module bis zu 96 °C kommen kann. Durch bereits eingetretene Schädigung der Zellen, etwa durch Bildung lokaler Kurzschlüsse in der Zelle (engl.: *shunts*) oder dem Versagen einzelner Kontakte können durch lokal erhöhte Stromdichten Temperaturen bis 200 °C auftreten. Da Material A laut Herstellerangaben als thermoplastisch bezeichnet wird, ist es hier wichtig, die mechanische

Stabilität bei höheren Temperaturen zu kennen. Daher wurden die DMA-Messungen für die verwendeten Materialien auf Temperaturen bis 200 °C ausgeweitet.

### Aushärtungsschrumpf

Zur Charakterisierung des Aushärtungsschrumpfes wurde bei der Präparation zunächst ganz ähnlich vorgegangen wie bei der Vorbereitung der Probenkörper für die DMA-Messungen. Die aufgetaute Leitpaste wurde in die Silikonformen hinein gestrichen, wobei die Oberfläche möglichst eben sein soll. Auf den Evakuier Schritt wurde zu Gunsten der Vergleichbarkeit mit den Kontaktpunkten, und um eine Verfälschung aufgrund des potentiellen starken Lösemittelentweichens, verzichtet. Anschließend wurden die Proben beider Arten Leitklebstoff wie oben beschrieben dem ersten Aushärtungsschritt unterzogen. Durch den Aushärtungsschrumpf bildet sich an der Oberseite ein konkaver Meniskus. Die Proben wurden anschließend aus der Form gelöst, mittig zerteilt und konnten mittels einer Messlupe vermessen werden. Da beim Hineinstreichen der Pasten, die Silikonform leicht zusammengedrückt wurde, lag die Oberkante der Paste nicht ganz auf einer Höhe mit der 3 mm tiefen Form. Daher wurde stattdessen die minimale Dicke in der Probenmitte mit der Höhe der Außenkante des nun „eingefrorenen“ Meniskus ins Verhältnis gesetzt.

Um den Aushärtungsschrumpf in der Horizontalen zumindest qualitativ beurteilen zu können, wurden auf einer sehr dünnen ETFE-Folie (Dicke: ca. 26  $\mu\text{m}$ ) gefüllte Leitklebstoff-Kreise mit einem Durchmesser von 2 cm aufgetragen und bei 150 °C etwa 60 Minuten ausgehärtet. Anhand der Krümmung oder Dellen in der Folie unter dem Klebstoff ist eine Beurteilung des horizontalen Schrumpfes möglich. Je glatter die Folie bleibt, desto unkritischer ist der Schrumpf für die dünne Molybdänkontaktschicht auf dem PI-Zellsubstrat.

### Mechanische Festigkeit

Die mechanische Festigkeit des Materials konnte mit der Zugprüfmaschine *inspekt mini* der Firma *Hegewald und Peschke* untersucht werden. Zur Vorbereitung wurden Probenkörper in Knochenform hergestellt. Dafür wurde, analog zur Herstellung runder Proben für die DMA, die in Abbildung 3.4 gezeigte Silikonform genutzt, in die das aufgetaute Material hinein gestrichen und in mehreren Schritten ausgehärtet wurde. Nachdem die Proben fertig gehärtet waren, wurden schließlich die Kanten mit feinem Schleifpapier geglättet.

Die Messung erfolgte gemäß DIN EN ISO 527-1[1], bei der durch Aufzeichnung einer Spannungs-Dehnungs-Kurve unter anderem die Größen Elastizitätsmodul und Streckdehnung ermittelt wurden. Der Streckdehnung wurde im Hinblick auf die weiteren Untersuchungen der Vorzug vor der Bruchdehnung gegeben, da sie die relative Probendehnung darstellt, bei der in der Probe erstmals irreversible Veränderungen auftreten und nicht erst erfasst wird, wann die Probe komplett zerstört wird.



Abbildung 3.4: Herstellungform und fertige Probe eines Leitklebstoffes zur Untersuchung der Zugstabilität

### 3.2.2 Elektrische Eigenschaften

Die spezifischen Widerstände der Leitklebstoffe wurden mittels einer von Yi Li, Daniel Lu und C.P. Wong erläuterten Methode ermittelt [35]. Dabei wurden mehrere Glasträger mit mehreren Lagen Klebeband versehen, aus denen schließlich mittig ein 5 mm breiter Streifen herausgeschnitten und abgehoben wurde. In diese Lücke konnte der Leitklebstoff hinein gestrichen werden. Vor der Wärmeaushärtung wurden die beiden Randstreifen entfernt. Nach Vermessung der exakten Breite  $b$  und Höhe  $h$  des 50 mm langen leitenden Streifens (Abb.3.5) wurde der Gesamtwiderstand mit einer 4-Punkt-Messung ermittelt und die spezifischen Widerstände konnten berechnet werden.

$$\rho = \frac{Rbh}{l} \quad (3.7)$$

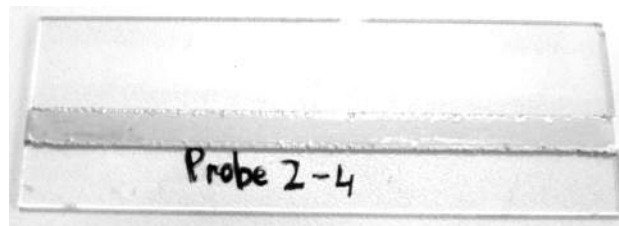


Abbildung 3.5: Probe zur Messung der Leitfähigkeit der verwendeten Leitklebstoffe

### 3.2.3 Mikrostrukturuntersuchungen

Für eine Charakterisierung der Partikelbeschaffenheit beziehungsweise der Kontaktdegradation im Querschnitt wurden im Laufe der Arbeit nach den Belastungstests

einzelne Proben für Mikrostrukturuntersuchungen ausgewählt und entsprechend präpariert. Dazu wurden die Kontaktpunkte aus den flexibel verkapselten Proben ausgeschnitten. Die so erhaltenen etwa 2x1 cm großen Plättchen wurden anschließend in klarem Epoxidharz eingebettet. Nach vollständiger Härtung des Harzes wurde die Kontaktebene in mehreren Schleif- und Polierstufen (bis zu 0,05  $\mu\text{m}$ ) herausgearbeitet. Zur Vermeidung statischer Aufladung der Probe im Rasterelektronenmikroskop wurde die Probe mit einer dünnen Gold-Palladiumschicht besputtert und um die zu untersuchende Stelle ein silbergefüllter Leitlack aufgetragen. Die Aufnahmen wurden ebenfalls mittels der unter 3.1.3 genannten REM-Anlage durchgeführt.

Die Mikrostruktur der Leitklebstoffe lässt sich im Querschnitt nachvollziehen, wodurch Leitungsnetzwerk, Dicke, Orientierung, Neigung zur Agglomeration und Aufbau der Partikel analysiert werden können. Dafür wurden neben den tatsächlichen Kontaktpunkten auch Proben verwendet, bei denen der Leitklebstoff über eine Breite von 5 mm auf den Sammelleiter aufgetragen wurde.

Um die Form und Beschaffenheit der Leitungspartikel sowie die Verteilung der Teilchengrößen zu erfassen, wurde jeweils eine kleine Menge ungehärtetes Verschaltungsmaterial in Isopropanol gelöst. Mit einer Pipette konnte die Lösung vorsichtig auf ein Substrat, in diesem Fall Polyimidfolie, getropft und etwas verteilt werden. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, konnten die Proben für die REM-Analyse vorbereitet werden. Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung an bestimmten Punkten und Ermittlung der Elementverteilung entlang bestimmter Linien wurde erneut das in 3.1.3 genannte EDX-System eingesetzt.

### 3.3 Untersuchung der elektrischen Verbindung

Der Aufbau der für diese Arbeit untersuchten elektrischen Kontakte wurde in 2.4.1 erläutert. Dabei handelt es sich um eine Durchkontaktierung vom molybdänbeschichteten Zell-Rückkontakt mittels eines Leitklebstoffpunktes auf den gedruckten Frontkontakt der darunterliegenden Zelle. Für die Testmuster, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit genutzt wurden, sind zur Kontaktwiderstandsmessung silberbeschichtete Kupferleitbändchen, wie sie auch als Sammelleiter im Modulbau zum Einsatz kommen, verwendet wurden. Daher ist bei der Auswertung der Daten sowohl von der Kontaktfläche zum Molybdän-Kontakt, als auch vereinzelt vom Kontakt zum Sammelleiter die Rede.

#### 3.3.1 Effektiver elektrischer Kontakt

Um den effektiven elektrischen Kontakt der Leitklebstoff-Molybdänverbindung zu charakterisieren, wurde zunächst für beide Materialien die wirksame Transferlänge bestimmt. Dies gilt für eine Verbindung zweier Materialien, bei der der Kontakt auf einem planaren Leiter hergestellt wird. Abbildung 3.6 veranschaulicht, dass der Strom nicht, wie im oberen Bildteil gezeigt, gleichmäßig in Stromrichtung übertritt,

sondern es zu einer erhöhten Stromdichte am Kontaktrand kommt. Dabei nimmt die Stromdichte entlang des Kontaktes exponentiell ab.

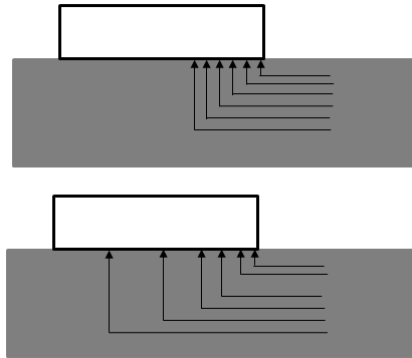


Abbildung 3.6: Schema des Stromübertritts an planaren Kontakten: oben: unrealistischer Fall; unten: Stromdichteerhöhung am Kontaktrand

Um nun zu bestimmen, wie lang der effektive Kontakt ist, bedient man sich einer TLM-Struktur (engl. *Transmission Line Method*). Die verwendete gedruckte Struktur entspricht der, die in der Doktorarbeit von C. Scheit [46] genutzt wurde und ist in Bild 3.7 dargestellt. Die Linienkontakte der TLM-Struktur wurden mittels Siebdruck aufgetragen und bei 30 Minuten bei 150 °C ausgehärtet. Auch diese Proben wurden, um sie gegenüber allen anderen Proben analog zu behandeln, einem Laminationsschritt unterzogen (Beschreibung: siehe Abschnitt 3.3.3). Die Widerstände wurden mittels einer halbautomatischen Anordnung, jeweils paarweise zwischen den in unterschiedlichen Abständen aufgebrauchten Leitklebstoffkontakten, vermessen. Eine genaue Beschreibung des Messaufbaus wurde von Scheit und Ulbrich [51, 46] formuliert. Die Steuerung und Aufzeichnung der Messungen erfolgte an einem PC-Messplatz über zwei 32 Kanal *Agilent U2715A* Schaltmatritzen und ein zur U-I-Kennlinienmessungen genutztes *Keithley 2420 Sourcemeater*. Die Widerstandsmesswerte zwischen jeweils zwei gedruckten Kontakten können entsprechend Darstellung 3.8 nun grafisch über den zugehörigen Abständen aufgetragen werden und ergeben mit diesen einen linearen Zusammenhang. Die Ausgleichsgerade schneidet die Abszisse bei einem Wert, der der doppelten Transferlänge entspricht. Damit kann die Transferlänge  $l_t$  leicht aus der Geradengleichung bestimmt werden. Mit REM-Aufnahmen von Schliffen des Molybdän-Leitklebstoff-Kontaktes bei hoher Vergrößerung, lassen sich auch Aussagen über den effektiven metallischen Kontakt treffen. Hierbei wurden die Strecken summiert, für die der Partikel-Molybdän-Kontakt nicht mehr trennbar war. Im Verhältnis zur Gesamtlänge der hierfür insgesamt betrachteten Verbindung ergibt sich daraus das Kontaktlängenverhältnis.



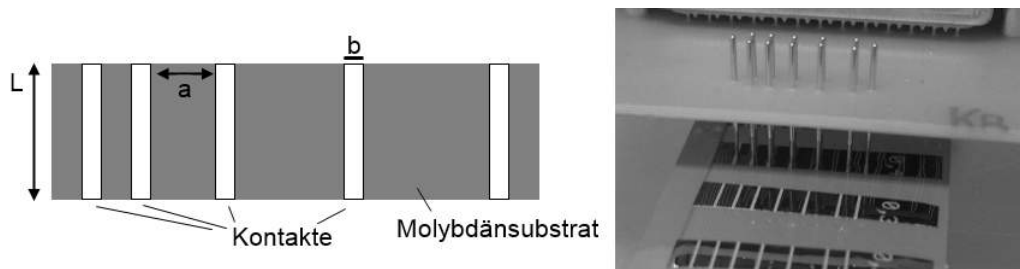


Abbildung 3.7: links: schematische Darstellung der verwendeten TLM-Struktur; rechts: Messung der gedruckten Messstrukturen mittels Messspitzen und automatischer Aufzeichnung

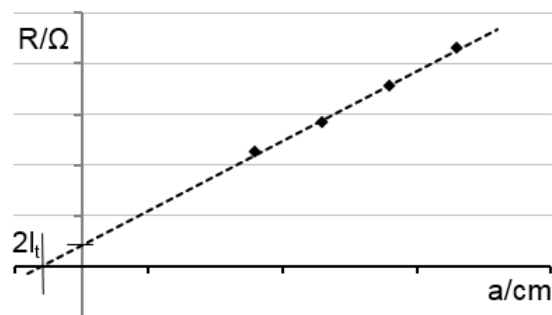


Abbildung 3.8: Beispiel der linearen Abhängigkeit aufgenommener Widerstände zwischen Nachbarkontakten vom Linienabstand

### 3.3.2 Haftung

Um die Haftung zwischen Leitklebstoff und der Molybdänbeschichtung zu untersuchen, wurden auf  $1 \times 10$  cm großen Stücken der vom CIGS befreiten molybdänbeschichteten Polyimidfolie mittels Siebdruck  $3 \times 3$  mm große Leitklebstoffquadrate aufgetragen. Diese wurden dann paarweise passgenau an den gedruckten Quadraten aufeinandergelegt, so dass ein Lap-Shear-Probenlayout entstand. Die Proben wurden anschließend bei  $150^\circ\text{C}$  30 Minuten ausgehärtet. Damit die Proben während der Zugtests stabilisiert wurden und es bei anliegender Kraft nicht zu einer Verkippung kommen konnte, wurden die Proben beidseitig auf einem Glasträger fixiert (Abb. 3.9). Für die Messungen wurde die gleiche Zugprüfmaschine wie für die Festigkeitsuntersuchung genutzt. Dabei wurde die Maximalkraft, die Scherspannung bei eintretendem Bruch sowie die Form des Verbindungsversagens protokolliert.

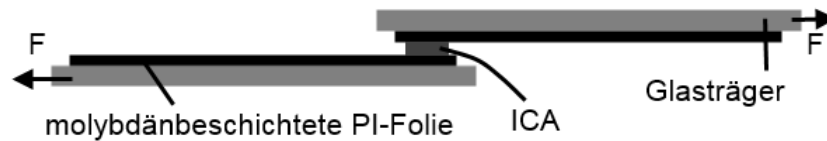


Abbildung 3.9: Skizze einer Haftungsprobe für den Lap-Shear Test

### 3.3.3 Kontaktwiderstand

Die Kontaktwiderstandsmessung erfolgte für die nachfolgend beschriebenen Belastungstests mittels folgendem Probenaufbau: Aus mehreren vereinzelt flexiblen Zellen wurde der Rückkontaktstreifen abgeschnitten, sodass alle Kontaktstanzungen auf diesem erhalten blieben. Dieser wurde auf mehrere Streifen versilberter Kontaktbändchen aufgeklebt, die vorher auf einem Glasvlies fixierte wurden. Die Proben wurden durch die Kontaktlöcher mittels Handdispensen mit den zu untersuchenden Leitklebstoffen zu den darunterliegenden Leiterbändchen kontaktiert (Abbildung 3.10). Das Layout entspricht der Verschaltungsgeometrie, wie sie auch in der Praxis der Modulverschaltung vorkommt. So konnten die Kontaktwiderstände einzelner Kontakte gemessen werden. Zur späteren 4-Punkt-Kontaktwiderstandsmessung wurde ein *Keithley 2700* Multimeter verwendet.

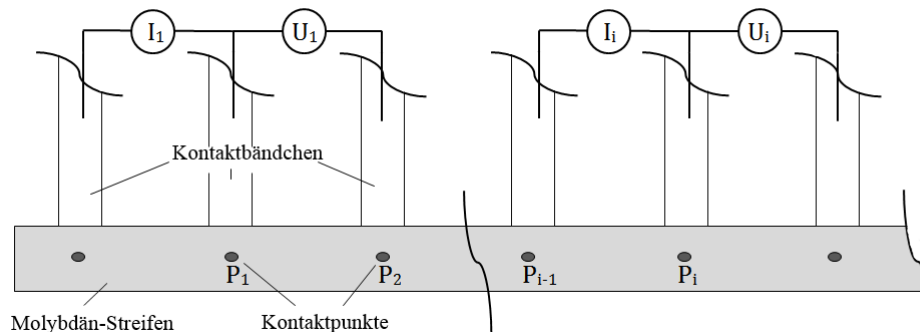


Abbildung 3.10: Aufbau und Prinzip der Kontaktwiderstandsmessung

Die verschalteten Proben wurden bei 150 °C 30 Minuten lang ausgehärtet und anschließend verkapselt. Der Aufbau der Verkapselung erfolgte analog zu dem in 2.3 beschriebenen Modulbau: Das bestückte Glasvlies wurde zwischen zwei Lagen thermoplastischer Einbettungsfolie und umgebender transparenter Barriere laminiert. Für die Proben wurde für Vorder- und Rückseite die gleiche Barrierefolie verwendet. Zum Rand hin waren die Proben mit einem Butyl, durch welches die Messleiter nach außen geführt wurden, abgedichtet. Der Laminationsschritt selbst erfolgte in einer Vakuumkammer, in der bei einer fünf-minütigen Aufschmelz- und Entgasungsphase bei 165 °C Luft- und restliche Lösemittelinschlüsse entfernt wurden. Daraufhin

wurden die Prüflinge 15 Minuten lang verpresst, wobei eine obere Druckkammer im Laminator belüftet wurde und dadurch eine Membran auf das Laminat drückt. Dieser Laminationsprozess entspricht dem Prozess, der auch in der Modulproduktion genutzt wird. Damit waren die Proben analog zu den realen flexiblen Solarmodulen aufgebaut und die auftretenden Alterungsprozesse auch vergleichbar.

## 3.4 Methodik der beschleunigten Alterung

Die Proben für Kontaktwiderstandsmessungen sollten verschiedenen Belastungstests unterzogen werden. Die Prüflinge wurden wie beschrieben verkapselt, was bereits sowohl eine mechanische Stabilisierung, als auch einen zuverlässigen Schutz vor Umwelteinflüssen, wie UV-Strahlung und Feuchtigkeit bewirkte. Auf dieser Basis konnte eine Auswahl der durchgeführten Belastungstests getroffen werden. Zyklische mechanische Belastung ist für flexible Anwendungen ein wichtiges Thema. Temperaturzyklen stellen, aufgrund verschiedener Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Materialien, für die elektrischen Verbindungen im Modul eine große Herausforderung dar. Dazu ist die Belastung durch erhöhte Ströme für bereits vorgeschädigte Module interessant. Die Untersuchung der Kontaktstabilität bei konstanter Temperatur liefert ein zusätzliches Verständnis der Verschaltungsstabilität in warmen Klimaten oder bei Lagerung.

### 3.4.1 Temperaturwechselbelastung

Der grundsätzliche Ablauf eines Temperaturwechselltests (engl: *Temperature Cycle Test*; kurz: TCT) ist in der IEC-Norm 61646 [6] beschrieben. Da es innerhalb der Norm bestimmte Spielräume im Ablauf gibt, ist der in dieser Arbeit benutzte Temperaturverlauf in Grafik 3.11 dargestellt.

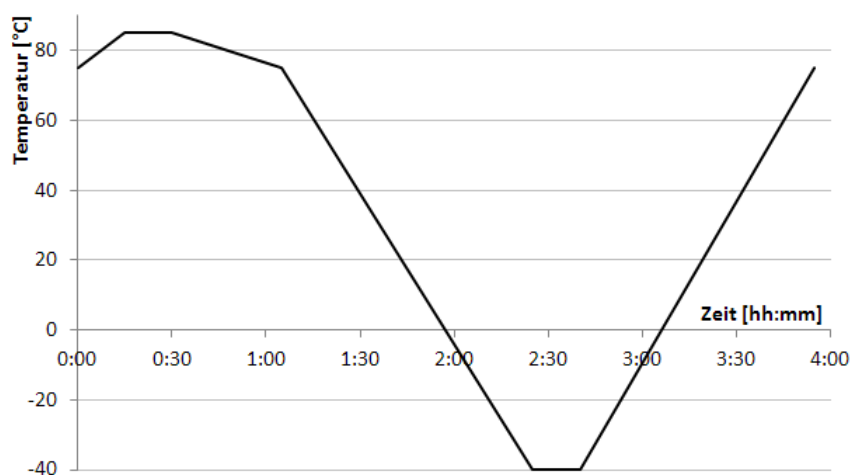


Abbildung 3.11: Ablauf eines Temperaturzyklus im Temperaturwechselltest

Der dafür im Rahmen dieser Arbeit eingerichtete Messaufbau ermöglicht dabei eine in-situ-Messung der Kontaktwiderstände während des Zyklentests. Mittels des 40-Kanal Multiplexermoduls *Keithley 7702* zum *Keithley 2700* Multimeter konnten die Kontaktwiderstände in kurzer Abfolge sequentiell im 60 Sekunden-Takt aufgezeichnet werden. Den einzelnen Kontaktpunkten wurden dabei separate Kanäle zugewiesen. Mit einem Typ K Thermoelement wurde die Temperatur der Prüfkammer synchronisiert aufgezeichnet. Die Ansteuerung und das Auslesen der Messwerte wurde durch das von Keithley zur Verfügung gestellte Excel-Add-In *ExcelLinX-1A* geregelt.

Laut Norm sind 200 Temperaturzyklen die minimale erforderliche Testdauer. Die in dieser Arbeit durchgeführten Belastungstests umfassten mit insgesamt 1000 Temperaturzyklen die fünffache Testdauer. Die Datenerfassung erfolgte phasenweise im Abstand von 100 Zyklen für die Dauer von jeweils 5-10 Temperaturzyklen. Um früh eintretende Effekte wie frühes Versagen oder Nachhärtungsprozesse detektieren zu können, wurden die Daten bis Zyklus 100 lückenlos aufgezeichnet.

Aus den gemessenen Daten konnten allgemeine Aussagen zur Kontaktstabilität gewonnen, sowie die Temperaturabhängigkeit der Kontaktwiderstände ermittelt werden. Dies wurde genutzt, um den Einfluss der Verschaltung auf das Temperaturverhalten der Modulleistung zu ermitteln.

Um die Mikrostrukturveränderungen der Proben nach den Zyklentests zu untersuchen wurde ein weiterer Satz Prüflinge dem Zyklentest etwa halb so lange unterzogen. Deren Kontaktwiderstände wurden nicht mitgeloggt, sondern jeweils nach 50 Zyklen bei Raumtemperatur vermessen. Nach Abschluss der Alterungstests wurden einige einzelne Kontaktpunkte, die eine besonders starke oder schwache Kontaktdegradation zeigten, für nachfolgende REM-Mikrostrukturuntersuchungen ausgewählt.

### 3.4.2 Mechanische Verformung

Da es sich bei dem Untersuchungsobjekt um flexible Module handelt, ist bei der Betrachtung der Kontaktstabilität dieser Module auch die Untersuchung mechanischer Verformung sinnvoll. Dafür wurde ein Messaufbau realisiert, der ein geschlossenes Band, auf dem die Prüflinge fixiert wurden, zyklisch über zwei Rollen lenkt und damit die Proben verbiegt (Abbildung 3.12). Die Rückdeformation erfolgt durch die Bandspannung und die elastische Rückverformung der Prüflinge selbst. Eine genaue Beschreibung dieses Aufbaus wurde 2012 von E.-M. Stahr vorgelegt [48].

Die Proben wurden entsprechend Abschnitt 3.3.3 aufgebaut und anschließend insgesamt 20000 Biegezyklen unterzogen, was bei sieben Umdrehungen pro Minute 10000 Umläufen entspricht. Der Biegeradius betrug 15 cm. Die Beanspruchung erfolgte bei 25 °C in mehreren Durchgängen, zwischen denen immer wieder die Kontaktwiderstände vermessen wurden. Daneben gab es eine weitere Gruppe von Prüflingen, die unbelastet blieben und bei einer Lagerung bei 25 °C als Referenzmuster dienen sollten.



Abbildung 3.12: Prüfaufbau zur mechanischen Verformung

### 3.4.3 Konstante Wärme

Die Kontaktwiderstandsproben wurden analog zu den vorhergehenden Versuchen gebaut und verkapselt. Für die beschleunigte Alterung wurden die Prüflinge insgesamt 150 Tage in einem Heraeus Wärmeschrank vom Typ *T20* einer konstanten Temperatur von 85 °C ausgesetzt. Während des betrachteten 150-tägigen Zeitraums wurden die zeitlichen Messabstände immer größer. Vor der Messung wurden die Proben aus der Prüfkammer genommen und langsam auf 25 °C abgekühlt und die Kontaktwiderstände mittels 4-Punkt-Messung erfasst.

Die im vorangegangenen Abschnitt genannten Referenzproben wurden in der Auswertung, aufgrund ihres Verhaltens, zusammen mit den konstanter erhöhter Temperatur ausgesetzten Proben diskutiert.

### 3.4.4 Belastung durch erhöhte Ströme

Die Wirkung einer erhöhten Strombelastung auf die Verschaltungspunkte wurde mit einem leicht variierten Probenaufbau (Bild 3.13) untersucht. Um die zu untersuchenden Kontakte auf einfache Weise einstellbaren Strömen aussetzen zu können, und gleichzeitig eine zuverlässige Vermessung der einzelnen Kontakte zu gewährleisten, wurden für den Probenbau mehrere kürzere Streifen Zellmaterials verwendet, in denen jeweils zwei Kontakte geprüft wurden. Diese wurden, wie für die anderen Belastungstests auf vorapplizierte Sammelleiterstücke geklebt, verschaltet und fle-

xibel verkapselt. Für die Bestromung wurden die relevanten Punkte mit Drähten verlötet, sodass der Stromfluss durch das versilberte Kupferbändchen durch den ersten Kontaktpunkt über eine kurze Strecke des Molybdän-Rückkontaktes durch den zweiten Kontaktpunkt schließlich in den Sammelleiter nach außen geführt wird. Somit wurden die Kontaktpaare in Reihe geschaltet. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Stromrichtung im Kontakt entgegen der im Nachbarkontakt verläuft. Dies ist teilweise für die spätere Auswertung der Daten von Bedeutung.

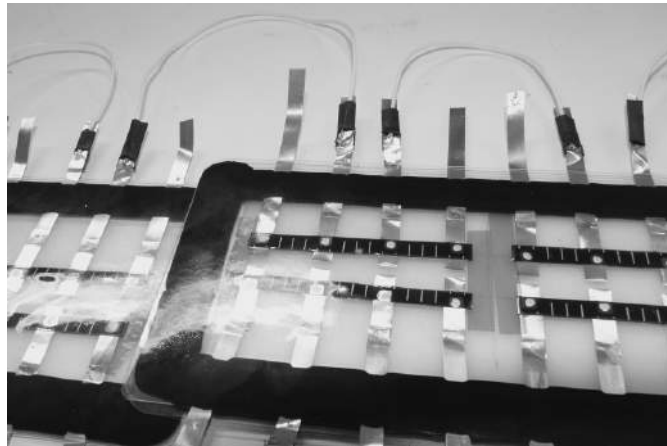


Abbildung 3.13: Prüfaufbau für die Strombelastungstests

Die Bestromungsbelastung wurden für je einen Satz Proben in Stufen von 200, 900, 1200 und 1400 mA durchgeführt. Die Bestromungszeit betrug von 30 bis 360 Minuten, wobei die zeitlichen Abstände zwischen den Messungen immer größer wurden. Die Messung der Kontaktwiderstände erfolgte auch hier mittels 4-Punkt-Messung bei Raumtemperatur. Die Prüflinge mussten dafür zunächst langsam auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Zusätzlich wurde die Temperaturentwicklung in den Proben verfolgt, indem während der Bestromung mit einer Infrarot-Handkamera der Firma *FLIR* Thermografiebilder angefertigt wurden.

# Kapitel 4

## Berechnung der Solarmodulleistung

Die Auswirkung der, durch verschiedene Belastungen verursachte, Kontaktdegradation auf die Modulleistung wird durch eine Modulsimulation untersucht. Zur Berechnung einer Zellkennlinie aus Teilzellen stand bei der Solarion AG bereits ein Matlab-Modell zur Verfügung (S. Puttnins [45]). Dieses wurde für die Verarbeitung der gemessenen Kontaktwiderstände und für reale gemessene Zellparameter im Modul erweitert. Nachfolgend soll die Funktionsweise beschrieben werden.

Für die Berechnung der Modulleistung wird eine virtuelle Zellmatrix angelegt. Die Anzahl der in Serie und parallel verschalteten Zellen ist hierbei frei wählbar. Für die Berechnungen in dieser Arbeit wurde ein Layout aus einer 2x45 Zellmatrix gewählt. Dabei wurde eine Serie von 45 Zellreihen aus je 2 parallel geschalteten Zellen angenommen. Bei diesen Zellen wurden für die Leistungsberechnung die gemessenen Parameter Zellserienwiderstand  $R_{SZelle}$ , Parallelwiderstand  $R_P$ , Diodenidealitätsfaktor  $n$ , Sperrsättigungsstrom  $I_0$ , Photostrom  $I_{Ph}$ , Temperatur  $T$  hinterlegt.

Der Serienwiderstand der Zelle  $R_{SZelle}$  fügt sich aus dem Schichtwiderstand des Absorbermaterials, der Pufferschicht, der ZnO-Schicht und sämtlichen Kontaktwiderständen zwischen den beteiligten Materialien, durch die der Strom senkrecht fließt, zusammen. Dazu kommen die Flächenwiderstände des lateralen Stromtransportes durch den Molybdän-Rückkontakt, die aluminiumdotierte ZnO-Schicht und durch die gedruckte Finger-Busbar-Struktur. Der Verschaltungswiderstand entlang des Pfades Molybdän-Rückkontakt - Leitklebstoff - Busbar und der entsprechenden Kontaktwiderstände ist in den Zellparametern noch nicht berücksichtigt. Die Zelle wird über zwölf Verschaltungspunkte mit der Nachbarzelle in Serie verschaltet. Dies zwölf Kontaktpunkte pro Zelle stellen hingegen eine Parallelverschaltung von Widerständen dar, wodurch sich die Kontaktwiderstände der Einzelpunkte in den *verschaltungsseitigen* Zellkontaktwiderstand  $R_{CZelle}$  umrechnen lassen. Dazu kann entweder angenommen werden, dass ein gemessener Kontakt, beispielsweise zur Abschätzung der maximalen Degradation der Modulleistung, repräsentativ für alle Kontakte gilt. Dessen Widerstand kann dann für eine Zelle einfach durch Zwölf dividiert werden.

Oder es werden 12 gemessene reziproke Kontaktwiderstände miteinander addiert, um nach den kirchhoff'schen Regeln den Kehrwert des Zellkontaktwiderstandes zu erhalten. Dieser Wert wird zu dem Serienwiderstand der Zelle  $R_{SZelle}$  hinzuaddiert und geht so im erweiterten Serienwiderstand in die Leistungsberechnung ein.

$$R_S = R_{SZelle} + R_{CZelle} \quad (4.1)$$

## 4.1 Berechnung der Zellkennlinien

Für jede Zelle wird zunächst, unabhängig von den anderen Zellen im Modul, nach dem erweiterten 1-Diodenmodell 2.2.1 eine Zellkennlinie berechnet. Da die Kennliniengleichung von Spannung und Strom abhängt, wird die Gleichung folgendermaßen umgeformt:

$$y(U_i, I) = \left( I + I_{Ph} - I_0 \left( e^{\frac{e(U_i - IR_S)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{(U_i - IR_S)}{R_P} \right)^2 \quad (4.2)$$

Für Spannungswerte in einem angegebenen Intervall ( $U = -2U_{OC}$  bis etwa  $2U_{OC}$ ) und mit einer festgelegten Schrittweite von etwa  $0,02U_{OC}$  werden nun über das Minimum der Gleichung 4.2 die Kennlinienwerte die zugehörigen Stromstärken berechnet<sup>1</sup>. Die Kennlinien der Zellen werden anschließend, damit sie addiert werden können, durch einen kubischen Spline genähert.

## 4.2 Ermittlung der Modulkennlinie

Die Modulkennlinie wird ermittelt, indem die Zellkennlinien zuerst entlang der Parallelschaltung einer Modulzeile addiert werden. Dafür werden in jedem Spannungspunkt im oben angegebenen Bereich ebenfalls im Abstand von  $0,02U_{OC}$  die Ströme, der in einer Zeile verschalteten Zellen summiert und erneut durch einen kubischen Spline approximiert. Entlang des Modulstrings werden nun die Kennlinien Zeile für Zeile addiert indem die Spannungswerte über alle Stromwerte der Kennlinie im Abstand von 1 mA aufsummiert werden.

Über eine Kurvendiskussion der Modulkennlinie können die Kennlinienparameter  $I_{SC}$ ,  $U_{OC}$ ,  $R_P$ ,  $R_S$ ,  $I_{MPP}$ ,  $U_{MPP}$ ,  $P_{MPP}$ ,  $\eta$  und FF anschließend gewonnen werden. Die Modulkennlinie wird dafür mit einer Auflösung von 10.000 Zwischenschritten mittels kubischen hermiteschen Splines interpoliert. Der Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  wird als die Stromstärke auf der Kennlinie definiert, deren Spannungswert möglichst nahe bei Null liegt.

<sup>1</sup>Da die Zellparameter gerundete Werte sind und Matlab eine endliche Genauigkeit von  $10^{-308}$  hat, kann das Minimum von  $y(U_i, I)$  nicht genau, wie in der Theorie vorausgesagt, Null betragen. Es liegt nur sehr nah bei Null.



$$I_{SC} = I(U = 0) \approx I(U \approx 0) \quad (4.3)$$

Die Nullstelle der Kennlinie entspricht der Leerlaufspannung. Sie wird analog als der Spannungswert angenommen, bei dem der Wert des Strom Null am nächsten ist.

$$U_{OC} = U(I = 0) \approx U(U \approx 0) \quad (4.4)$$

Der Parallelwiderstand wird als die reziproke Steigung der Kennlinie bei  $I = I_{SC}$  angenommen und der Serienwiderstand als reziproke Steigung bei  $U = U_{OC}$ . Indem die Werte der Spannung im gesamten Interpolationsbereich mit den zugehörigen Strömen multipliziert werden, wird die Leistungskurve des Moduls gewonnen. Dessen Maximum wird als *Maximum Power Point* definiert. Die zugehörigen Spannungs- und Stromwerte sind  $U_{MPP}$  und  $I_{MPP}$ . Schließlich kann der Wirkungsgrad des Moduls (Index *AA*: aktive Fläche) und der Füllfaktor berechnet werden.

$$\eta_{AA} = P_{MPP} / (\text{Zellfläche} \cdot \text{Zellanzahl(parallel)} \cdot \text{Zellanzahl(seriell)}) \quad (4.5)$$

$$FF = P_{MPP} / (I_{SC} \cdot U_{OC}) \quad (4.6)$$

Statt des Wirkungsgrades der aktiven Fläche wird zur Darstellung der Modulleistungsdegradation der Zellmatrixwirkungsgrad  $\eta_{CM}$  (*CM* - engl. *cell matrix*) verwendet. Im Gegensatz zum Wirkungsgrad der aktiven Fläche wird hier die Verschattung durch die Kontaktfinger, der Zellüberlapp und die Kontaktstrukturierung berücksichtigt. In Bild 4.1 ist dies noch einmal anhand eines 1x5 Zell-Moduls dargestellt.

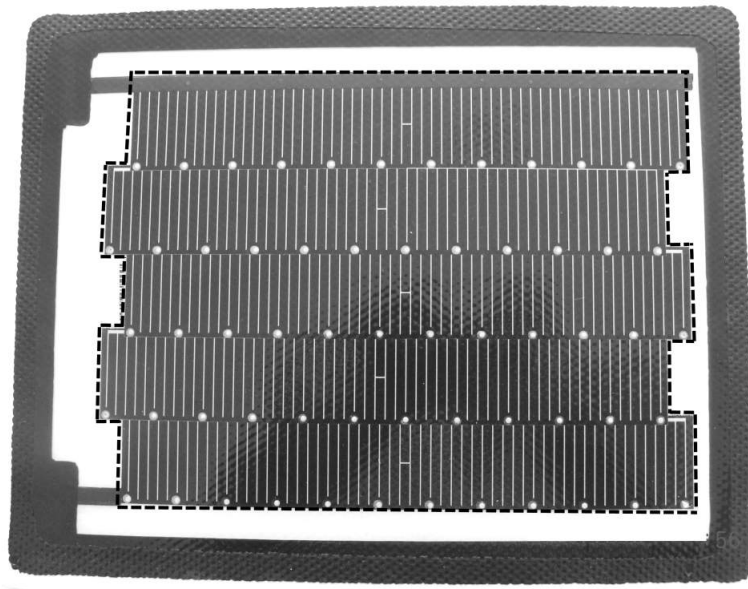


Abbildung 4.1: Modul mit eingezeichneter Zellmatrixfläche

Um aus den temperaturabhängigen Kontaktwiderständen, die während der TCT-Messungen ermittelt wurden den Temperaturkoeffizienten der Modulleistung zu bestimmen, wurden für bestimmte Temperaturstufen (in 20 K-Intervallen zwischen  $-40\text{ °C}$  und  $80\text{ °C}$ ) und Bewitterungszeitpunkte zunächst mit den gemessenen Kontaktwiderständen, wie oben beschrieben, die Modulleistung ermittelt. Diese können über die Temperatur aufgetragen werden. Diese Darstellung ergibt im Normalfall eine Gerade, deren Anstieg der, auf die Modulleistung bei  $0\text{ °C}$  bezogene, Temperaturkoeffizient ist. Da dieser Wert in der Praxis auf Standard-Testbedingungen bezogen wird, muss der ermittelte Temperaturkoeffizient auf die bei  $25\text{ °C}$  gelieferte Modulleistung normiert werden.

$$k_T(25\text{ °C}) = 100 \cdot \frac{k_T(0\text{ °C})}{k_T(0\text{ °C}) \cdot 25 + P(0\text{ °C})} \quad (4.7)$$

### 4.3 Berücksichtigung der ohmschen Verluste

Im Regelfall von zwölf intakten Kontaktpunkten ist der Flächenwiderstand des Molybdän-Rückkontaktes und des Busbars im Serienwiderstand  $R_{SZelle}$  bereits berücksichtigt. Da aber bei der Berechnung der Modulleistung bei strombedingter Degradation davon ausgegangen wird, dass durch Vorschädigung entsprechend weniger Kontakte stromtragfähig sind, muss dies auch in den Leitungsverlusten im Rückkontakt und im Busbar beachtet werden.

Für den Widerstand des Busbars der Länge  $l_B$  ist dies recht einfach. Die Verlustleistung dafür wurde in [46] angegeben mit:

$$P = \frac{1}{3} j^2 \cdot l_F^2 \cdot l_B^3 \cdot \frac{\rho}{h \cdot b} \quad (4.8)$$

$l_F$  ist die Länge der Kontaktfinger,  $j$  die Photostromdichte,  $\rho$  der spezifische Widerstand des Griddruckes,  $h$  die Höhe des Busbars und  $b$  dessen Breite. Hierbei wurde der Strom am Ende abgegriffen. Um die Verlustleistung für mittigen Abgriff zu ermitteln, ist  $l_B$  mit  $l_B/2$  zu ersetzen und die Gesamtgleichung mit Zwei zu multiplizieren, da die Verluste von beiden Seiten zu berücksichtigen sind. Zur Bestimmung der Verlustleistung in der Zelle für eine variable Anzahl, und gegebenenfalls auch Position, der intakten Kontakte wurde die Zelle in  $N$  Teiszellen aufgeteilt, wobei  $N$  der Anzahl der noch funktionsfähigen Kontaktpunkte entspricht. Bild 4.2 zeigt den Fall für zwölf Kontakte. Für zwei intakte Punkte ist pro Teiszelle in 4.8 entsprechend  $l_B/4$  einzusetzen und  $P$  zu verdoppeln, und bei einer voll funktionsfähigen Kontaktierung gilt es die  $l_B$  mit  $l_b/24$  zu ersetzen und die resultierende Leistung wieder zu verdoppeln. Eine für eine variable Anzahl intakter Kontakte geltende Formel für die Verluste im gesamten Busbar ist:

$$P = \frac{2N}{3} j^2 \cdot l_F^2 \cdot \left( \frac{l_B}{2N} \right)^3 \cdot \frac{\rho}{h \cdot b} \quad (4.9)$$

Da der Strom nicht parallel zu dem Kontakt fließt sondern jeweils radial zu den entsprechenden Kontaktpunkten, ist die Verlustrechnung am Molybdänschichtwiderstand des Rückkontaktes aufwändiger. Damit verringert sich der Leitungsquerschnitt zu den Kontakten hin.

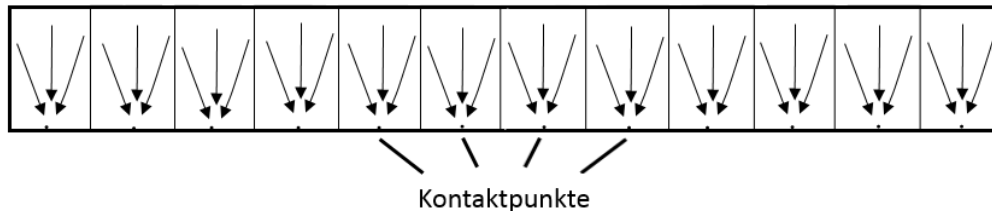


Abbildung 4.2: Aufteilung der Zelle in Teilzellen für 12 aktive Kontakte

Die beschriebenen Teilzellen wurden in einer Näherungslösung in mehrere Strahlen mit gleichbleibendem Öffnungswinkel  $\phi$ , die vom Zellrand zum Kontaktpunkt laufen, aufgeteilt. Die Verlustleistung kann für jeden Strahl einzeln berechnet und schließlich aufsummiert werden. Je mehr Teilstrahlen angenommen werden, desto besser ist schließlich die Flächenabdeckung in der betrachteten Teilzelle und damit das Berechnungsmodell. Mit 500 Strahlen wird für alle in dieser Arbeit betrachteten Fälle eine Flächenabdeckung von über 99,8 % erreicht.

Die Berechnung der Verluste im einzelnen Strahl kann anhand von Bild 4.3 erläutert werden. Da der Einzelkontakt einen bestimmten Öffnungsradius besitzt, kann für einen der Strahlen mit Index  $i$  von einem gleichschenkligen Trapez ausgegangen werden. Die Breite bei  $y = 0$  beträgt  $b_i$  und bei  $y = l_i$  ist  $b = b_0$ .  $b_0$  kann mit  $b_0 = \pi \cdot r / Z$  berechnet werden, wobei  $Z$  die Anzahl der Strahlen pro Teilzelle ist und  $r$  der Kontaktradius. Der Kontakt wird so durch ein regelmäßiges Vieleck genähert.

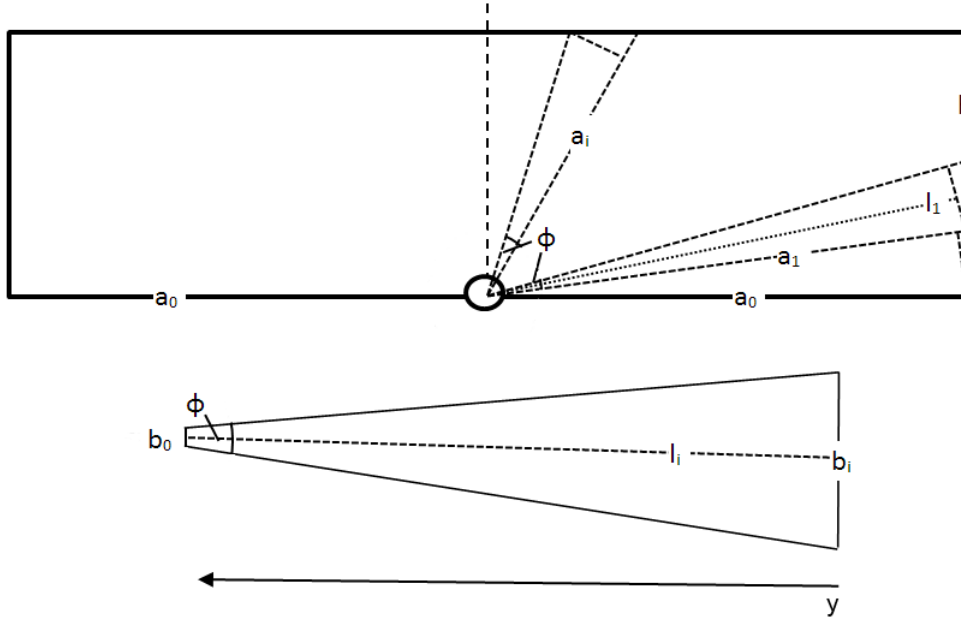


Abbildung 4.3: Darstellung der Verteilung der Strahlenelemente und Bezeichnungen zur Verlustbetrachtung am Rückkontakt für Punktkontakte

Die Berechnung der Verlustleistung eines Strahles verläuft nun ähnlich, wie die Berechnung der Verluste eines spitzen gedruckten Kontaktfingers des Frontkontaktgrids in [46]. Zusätzlich musste die, über die spitz zulaufende Strahlenfläche homogen von oben einfließende, Photostromdichte berücksichtigt werden.

Für  $I_i(y)$  gilt:

$$I_i(y) = j \cdot A_i(y) = \frac{j}{2}(b_0 - b_i) \left( y + \frac{2b_i \cdot l_i}{b_0 - b_i} \right) \quad (4.10)$$

Damit ergibt der Gesamtstrom über die Trapezfläche:

$$I_i(l) = \frac{j}{2}(b_0 + b_i)l_i \quad (4.11)$$

Für das Widerstandselement gilt:

$$dR = \frac{\rho}{h \cdot b(y)} dy = \frac{\rho}{h(b_i + \frac{y(b_0 - b_i)}{l_i})} dy \quad (4.12)$$

Die entlang des Strahlenelementes anfallende Verlustleistung lässt sich mit  $dP = I^2 dR$  ermitteln. Nach Einsetzen von  $I(y)$  und  $dR$  ergibt sich folgendes Integral:

$$P_i = \frac{\rho l_i j^2}{4h} (b_0 - b_i) \int_0^{l_i} \frac{\left( y + \frac{2b_i l_i}{b_0 - b_i} \right)^2}{y + \frac{b_i l_i}{b_0 - b_i}} dy \quad (4.13)$$

Zur Vereinfachung können folgende Terme substituiert und die Klammer im Zähler ausmultipliziert werden.

$$A = \frac{\rho l_i j^2}{4h} (b_0 - b_i) \quad C = \frac{b_i l_i}{b_0 - b_i} \quad (4.14)$$

Damit ergibt sich:

$$P_i = A \int_0^{l_i} \frac{y^2}{y+C} + 4C \frac{y}{y+C} dy + 4C^2 \frac{1}{y+C} dy \quad (4.15)$$

Die drei unbestimmten Integralterme lösen sich auf zu:

$$P_i = A \left[ \frac{l_i^2}{2} - Cl_i + C^2 \ln \left( \frac{l_i}{C} + 1 \right) \right] + 4AC \left[ l_i - C \ln \left( \frac{l_i}{C} + 1 \right) \right] + 4AC^2 \ln \left( \frac{l_i}{C} + 1 \right) \quad (4.16)$$

$$P_i = A \left[ \frac{l_i^2}{2} + 3Cl_i + C^2 \ln \left( \frac{l_i}{C} + 1 \right) \right] \quad (4.17)$$

Nach Rücksubstitution ergibt sich die Verlustleistung eines Teilstrahls  $P_i$  zu:

$$P_i = \frac{R_{\square} l_i j^2}{4} (b_0 - b_i) \left[ \frac{l_i^2}{2} + 3 \frac{l_i^2 b_i}{b_0 - b_i} + \frac{l_i^2 b_i^2}{(b_0 - b_i)^2} \ln \left( 1 + \frac{b_0 - b_i}{b_i} \right) \right] \quad (4.18)$$

Für  $\rho/h$  kann der Flächenwiderstand  $R_{\square}$  der Molybdänschicht eingesetzt werden, womit die Gleichung unabhängig von der Dicke der Schicht wird. Der Kontaktradius kann trotz kleiner, quasi-punktartiger Abmessung nicht mit Null angenommen werden, da dann die Verlustleistung ins Unendliche ansteigt. Dies ist verständlich, da der Leitungsquerschnitt nicht Null werden kann. Die Verlustleistungen der Strahlen werden über die angenommene Teilzelle aufsummiert und mit der Anzahl der aktiven Kontakte multipliziert. Damit ist die Verlustleistung im Rückkontakt einer Zelle berechnet. Mit diesem Modell lassen sich auch verschiedene Anordnungen mit unterschiedlicher Anzahl und Position der aktiven Kontakte leicht berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Fälle von zwölf, sechs, zwei und einem aktiven Kontakt in gleichmäßigen Abständen betrachtet.

# Kapitel 5

## Ergebnisse der Voruntersuchungen

Bevor die Degradationsprozesse im Laufe verschiedener Belastungstests betrachtet werden, soll in diesem Kapitel zuerst auf die Eigenschaften der an der Zellkontaktierung beteiligten Materialien eingegangen werden. Dazu gehörte die Untersuchung der Beschaffenheit des Molybdän-Rückkontaktes, des für die Ableitung des Modulstromes aus dem Modul hinaus relevanten Sammelleiters sowie eine Betrachtung des mechanischen Verhaltens des Leitklebers vor, während und nach der Aushärtung. Die Betrachtung der Haftung, der Kontaktwiderstände und der Auswirkung einer Plasma-Vorbehandlung sind ebenfalls Bestandteil der folgenden Ausführungen.

### 5.1 Charakterisierung des Rückkontaktes

#### 5.1.1 Oberflächentextur

Die Messung erfolgte entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.1.1.

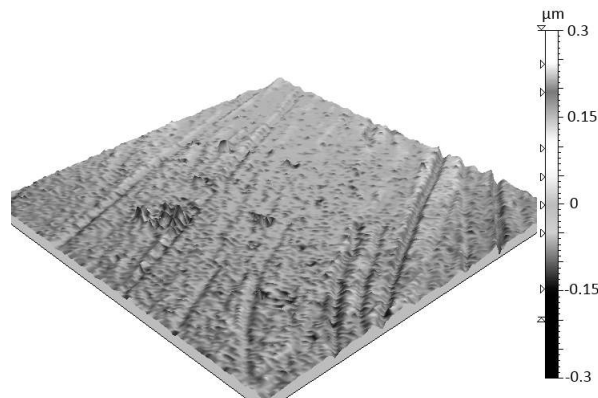


Abbildung 5.1: Dreidimensionale Aufnahme des mechanisch freigelegten Molybdän-Rückkontaktes

Die mittlere arithmetische Abweichung über die Messstrecke, die als Rauheitswert herangezogen wurde, betrug über die Messstrecke zwischen 12,9 und 31,2 nm. Es

zeigten sich aber einzelne Verunreinigungen, die sich bis zu 362 nm über die Ebene erheben konnten.

### 5.1.2 Oberflächenzusammensetzung

Frisch freigelegte Proben von Mo-Rückkontaktfolie wurden mittels EDX-Analyse gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.1.3 untersucht. Folgende Tabelle zeigt die mittleren Konzentrationen verschiedener Elemente auf der Kontaktfläche:

Element	[Gew.-%]	[At.-%]
Mo	84,36	63,86
O	2,82	12,78
C	2,15	12,99
Ag	1,64	1,10
Cu	1,47	1,68
Se	4,84	4,46
Ga	0,27	0,28
Na	0,52	1,65
In	1,92	1,21

Tabelle 5.1: Oberflächenzusammensetzung des Rückkontaktes nach Freilegung

Es ist deutlich, dass mit etwa 64 Atomprozent Molybdän wie erwartet als häufigstes Element nachgewiesen wird. Dennoch stellt es bei dieser Untersuchung nur etwa zwei Drittel des nachgewiesenen Materials auf der Kontaktfläche dar. Dies bedeutet, dass der Rest unter Zellrückständen oder Kontaminationen verborgen ist. Von den Absorberresten ist Selen das präsenteste Element. Durch die frühe Einbringung während der CIGS-Bedampfung, grenzt es in höherer Konzentration direkt an das Molybdän an und kann eine  $\text{MoSe}_2$ -Schicht ausbilden. Die anderen Absorberelemente treten in deutlich niedrigeren Konzentrationen auf. Silber konnte ebenfalls in geringer Konzentration nachgewiesen werden. Dies rührt als lockerer, staubartiger Belag noch vom Griddruck her, was in der Zellproduktion, anders als bei der Probenpräparation, in dieser Arbeit aber nicht auftritt, da dort keine bedruckten Bereiche freigelegt werden. Der Nachweis von Kohlenstoff und Sauerstoff deutet auf eine Kontamination hin, die zusammengenommen etwa ein Viertel der Probe bedeckt. Ob diese Elemente sich direkt nach der Freilegung vor der Einschleusung in die REM-Vakuumkammer angelagert haben, oder bereits während der Zellbeschichtung eingebaut werden, kann in dieser Analyse nicht geklärt werden.

### XPS-Analysen

Die Ergebnisse der zusätzlich zur vorhergehenden EDX-Messung vorgenommenen XPS-Analysen können Tabelle 5.2 entnommen werden. Da für diese Untersuchung

Zellmaterial aus einem anderen Herstellungsprozess verwendet wurde, bei dem die Schichthaftung des Zellstapel zum Molybdän stärker ausgeprägt war, ist ein quantitativer Vergleich der Messungen nicht möglich. Jedoch lässt sich durch die Analyse der chemischen Verbindungen auf der Oberfläche und der Materialzusammensetzung vor und nach Reinigungssputtern die Art der Kontaminationen charakterisieren.

Auf der Probe mit frei gelegtem, gelagertem Mo-Kontaktpad treten neben einer starken Kontamination durch Kohlenstoff und Sauerstoff noch Reste des Schichtsystems auf, von denen vorwiegend Kupfer, Indium und Selen noch gut nachweisbar waren. Molybdän selbst ist an der Oberfläche zunächst nur in geringer Konzentration nachweisbar und damit von anderen Schichten bedeckt. Allerdings wurde auch eine fortgeschrittene Molybdänoxidation nachgewiesen. Auf der Rückkontaktoberfläche besteht sowohl eine Tendenz zur  $\text{MoO}_3$  - als auch zur  $\text{MoO}_2$  - Bildung (Bild 5.2). Dazu konnte, wie an der Peakausformung zu sehen ist, auch eine Tendenz zur Bildung von  $\text{MoSe}_2$  gezeigt werden.

Nach dem Reinigungssputtern ist die Molybdänkonzentration deutlich angestiegen und liegt vorwiegend metallisch vor. Der Kontaminationsgrad konnte halbiert werden und die gemessenen Atomkonzentrationen der CIGS-Rückstandsatome sind, abgesehen von Gallium, ebenfalls angestiegen. Damit wurde ein deutlich besserer Eindruck der Oberflächenzusammensetzung gewonnen. Das Reinigungssputtern bewirkte hier aber lediglich zu Minderung der umweltbedingten Verschmutzungen und nicht zur Entfernung sämtlicher Fremdatome. Ein Verfahren, welches ebenfalls Argon-Ionen zur Oberflächenreinigung nutzt, wird in Punkt 5.1.3 behandelt.

[At.-%]	C	O	Mo	Se	Cu	Ga	In	O/Mo	Se/Mo
14 Tage nach Freilegung,	44,85	34,18	2,18	5,83	1,43	1,18	4,08	16,07	2,81
nach Reinigungs-sputtern	22,40	15,60	35,95	8,35	6,00	0,25	6,55	0,43	0,23
direkt nach Freilegung,	41,45	10,55	13,05	23,15	2,80	0,20	6,05	0,81	1,78
nach Reinigungs-sputtern	8,70	7,00	50,55	22,35	9,25	0,25	4,15	0,14	0,44
Mo auf Folie - unverarbeitet,	31,2	44,0	24,8					1,77	
nach Reinigungs-sputtern	7,2	16,6	76,2					0,22	

Tabelle 5.2: Oberflächenzusammensetzung des Molybdän-Rückkontakt in verschiedenen Lagerzuständen

Die direkt vor der Messung mechanisch freigelegte Probe war nur wenige Minuten der Umgebungsluft ausgesetzt, wodurch sich nicht so eine starke Kontamination bil-



den konnte. Die Ausformung der Molybdänoxid-Peaks fällt damit deutlich schwächer aus als bei der Probe, die länger gelagert wurde. Eine Bildung von Molybdändiselenid kann hier auch nur anhand des stöchiometrischen Verhältnisses beider Atomkonzentrationen vermutet werden. Die Kontamination durch Kohlenstoff ist zwar zunächst genauso groß, jedoch lassen sich in diesem Fall die Verunreinigungen im Sputterschritt deutlich leichter entfernen. Auch hier wird im Reinigungsschritt nur die Kontamination entfernt, was die angestiegenen Atomkonzentrationen der nach der mechanischen Freilegung noch verbliebenen Restelemente des CIGS-Stapels erklärt.

Wie bereits erwähnt, werden im Reinigungsschritt etwa 5 nm Material von der Oberfläche entfernt. Danach ist die Konzentration metallischen Molybdäns deutlich angewachsen. Das heißt, dass die Kontaminationsschicht nur wenige Nanometer dünn ist und so nach Verschaltung durch die 20 bis maximal 50  $\mu\text{m}$  großen Silberteilchen leicht durchdrungen werden kann. In der Produktion bewirkt der Laminationsschritt eine zusätzliche Verpressung der Module und unterstützt die metallischen Klebstofffüllpartikel, eine Kontaminationsbarriere zu durchdringen um einen direkten Kontakt herzustellen. Dennoch wurde nachfolgend geprüft, ob durch Oberflächenbehandlung auch tatsächlich eine Kontaktverbesserung erreicht werden kann.

Auf der nur mit Molybdän beschichteten Probe, die keine CIGS-Bedampfung mit anschließender Freilegung durchlief, konnte eine geringe Oxidbildung nachgewiesen werden (Abb. 5.3). Die Kohlenstoffkontamination ließ sich durch den Reinigungsschritt stark reduzieren, wohingegen der Sauerstoff durch Oxidbildung stärker an die Metalloberfläche gebunden ist.

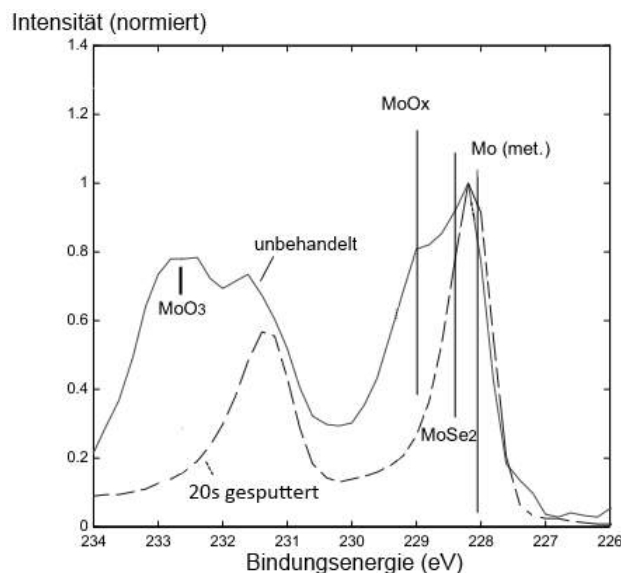


Abbildung 5.2: Peakformauswertung für freigelegtes, gelagertes Molybdänrückkontakt und nach Reinigungssputtern (gestrichelte Linie)

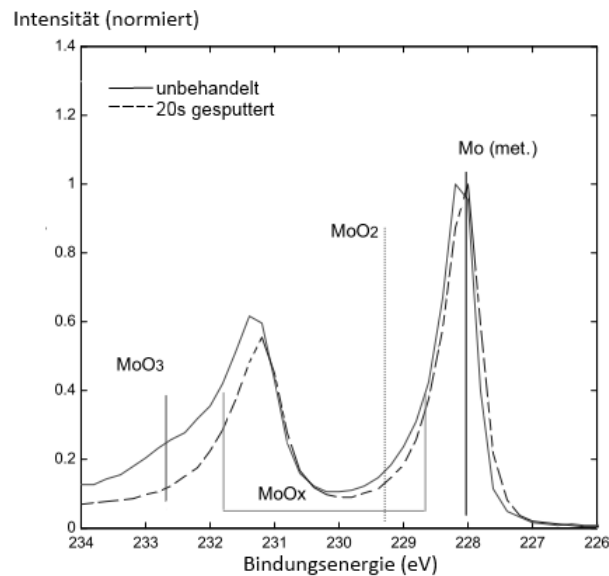


Abbildung 5.3: Peakformauswertung der Probe Molybdän auf Folie, Molybdän-Peak (metallische Form) und nach Reinigungssputtern (gestrichelte Linie)

### 5.1.3 Rückkontakteigenschaften nach Plasmabehandlung

#### Veränderung der Oberflächenzusammensetzung

Vergleichend zu den EDX-Daten im vorherigen Abschnitt wurde die Oberflächenzusammensetzung nach Argonplasmabehandlung erneut bestimmt. Die Plasmabehandlung wurde mit der in 3.1.3 beschriebenen Methode durchgeführt. Der Molybdänanteil ist auf 67 At.-% gestiegen, was nur eine leichte Steigerung bedeutet. Die Zellrückstände sind deutlich zurückgegangen. Allerdings hat sich in den 5 Minuten unter Normalatmosphäre, die zwischen der Plasmabehandlung und dem Einschleusen vergangen sind, der Anteil der Kontaminationselemente, besonders des Sauerstoffs, erhöht. Da die Plasmabehandlung die verbliebenen Zellrückstände deutlich reduzierte, hat sich die metallische Oberfläche des Molybdäns vergrößert und damit auch die Zahl der Atome, an die sich der Luftsauerstoff unter Oxidbildung anlagern kann. Dazu wird die Reaktivität der Oberfläche durch die Behandlung kurzzeitig erhöht, wodurch vermehrt Molybdänoxide auf der Oberfläche entstehen können.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist ein positiver Effekt der Plasmabehandlung auf die Oberflächenzusammensetzung zu beobachten. Die Konzentration der CIGS-Rückstände ist durch die Plasmabehandlung deutlich gesunken. Im Gegensatz dazu wurde die Sauerstoffkontamination und in geringerem Maße auch die Kohlenstoffkonzentration nach dem Behandlungsschritt erhöht.

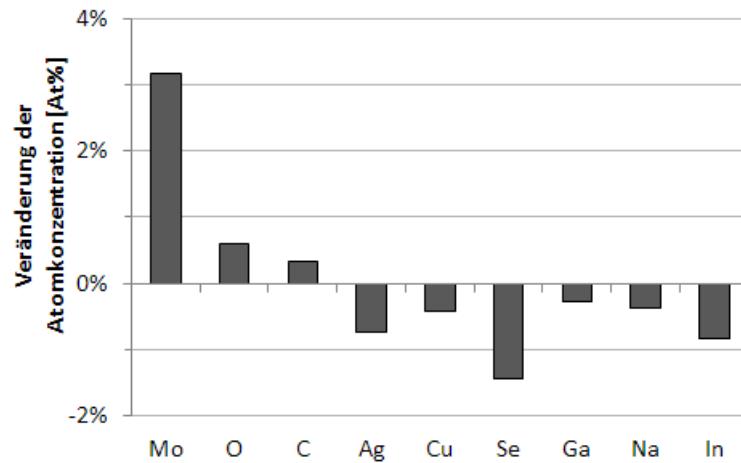


Abbildung 5.4: Veränderung der Oberflächenzusammensetzung nach Argon-Plasmabehandlung

### Veränderung der Oberflächentextur nach Plasmabehandlung

Nach Oberflächenbehandlung wurde die Textur der Rückkontaktoberfläche erneut untersucht. Nach der Argonplasmabehandlung lieferte der Vergleich der Rauheitsmesswerte an definierten Messpunkten auf der Probe überwiegend eine Verbesserung (Bild 5.5). Da bei den ersten drei Proben der ursprüngliche Verschmutzungsgrad relativ gering war, hatte der Reinigungsschritt an diesen Stellen auch den geringsten quantitativen Effekt und die Veränderung der Rauheitswerte blieb in zwei Fällen innerhalb der Tiefenauflösung, welche hier als absoluter systematischer Fehler herangezogen wurde. Bei der letzten, ursprünglich relativ stark verschmutzten Probe war eine deutliche Verbesserung der Oberflächenqualität auch visuell zu erkennen (Abb. 5.6). Zur Entfernung größerer Rückstände ist die Plasmareinigung also geeignet.

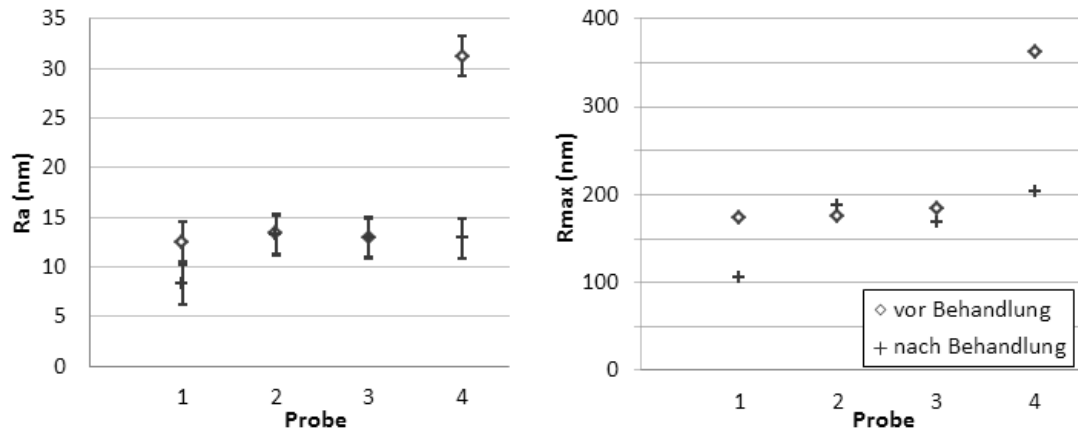


Abbildung 5.5: Mittlere und maximale Rauheit  $R_a$  und  $R_{max}$  der Molybdänoberfläche nach Argon-Plasmabehandlung

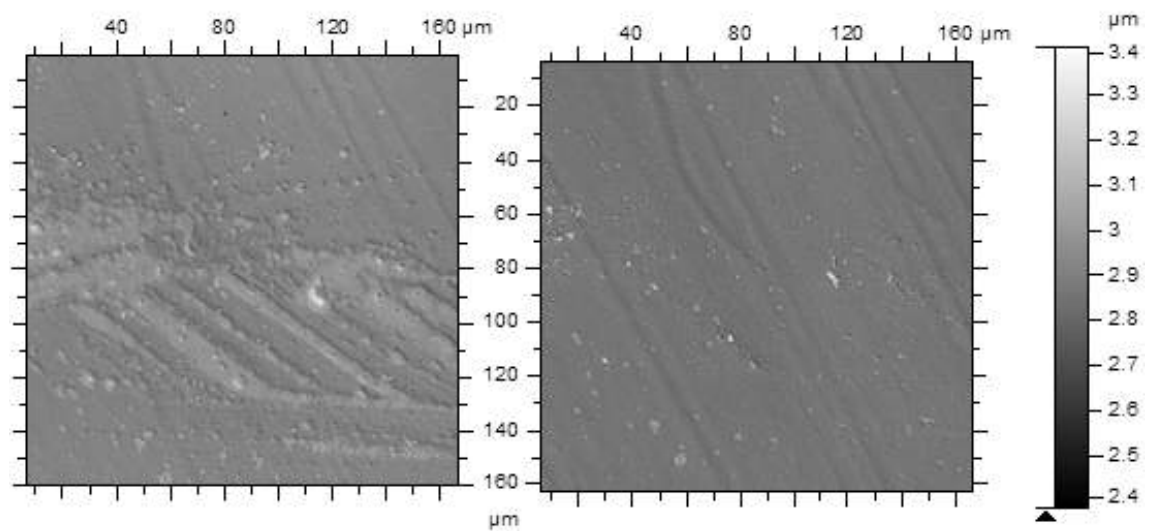


Abbildung 5.6: Reinigungseffekt der Argonplasmabehandlung in einem relativ stark verschmutztem Bereich (links: vorher; rechts: nachher)

### Veränderung der Oberflächenenergie durch Plasmabehandlung

Um beurteilen zu können, wie eine Plasmabehandlung die Benetzbarkeit der Molybdänoberfläche beeinflusst, wurden unterschiedlich vorbehandelte Probenstreifen, wie unter 3.1.2 beschrieben, Kontaktwinkelmessungen unterzogen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt.

Oberflächenenergie [mN/m]	unbehandelt	Argon-Plasma
gesamt	36,53	49,22
disperse Komponente	35,24	42,28
polare Komponente	1,28	6,94

Tabelle 5.3: Ermittelte Oberflächenenergien vor und nach Plasmabehandlung der Molybdän-Oberfläche

Es ist deutlich, dass durch die Plasmavorbehandlung die Oberflächenenergie, wie erwartet, ansteigt. Hier hat sich in beiden Prozessen eine Verbesserung um ca. ein Drittel des Ausgangswertes eingestellt. Besonders die polare Komponente hat sich durch die Oberflächenbehandlung vervielfacht. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass durch die erhöhte polare Oberflächenenergie die Bildung von Wasserstoffbrücken- oder Dipol-Dipolbindungen begünstigt werden und dadurch die Anziehung auf polare Gruppen der Polymermatrix höher ist. Also ist nach einer Plasmabehandlung voraussichtlich die Anbindung und Haftung durch das Polymer des metallgefüllten Klebstoffes und damit die Haftung verbessert.

## 5.2 Beschreibung des versilberten Sammelleiters

In Bild 5.7 sind Aufnahmen der Oberfläche des versilberten Sammelleiters dargestellt. Die Silberbeschichtung zeigt eine Rillenstruktur, die vom Walzprozess der Herstellung herrührt. Vereinzelt sind mechanische Schädigungen zu erkennen, die aber nur in Einzelfällen die Silberschicht vollständig durchdringen, wie es links in der Abbildung gezeigt ist.

Außerdem wurde der Sammelleiter im Querschnitt untersucht. In Bild 5.8 ist auf der linken Seite zu erkennen, dass bereits im Ausgangszustand zahlreiche Voids relativ gleichmäßig im gesamten Kupfervolumen verteilt sind. Auf der rechten Seite ist ein Diagramm eines EDX-Linescans durch die Silberdeckschicht gezeigt. Diese besitzt eine Dicke von etwa  $2,5 \mu\text{m}$ . Weiterhin kann zwar eine gewisse Welligkeit der Oberfläche, die bereits in der oberen Abbildung zu erkennen war, festgestellt werden, der gemessene maximale Höhenunterschied beträgt jedoch nur  $0,9 \mu\text{m}$ .

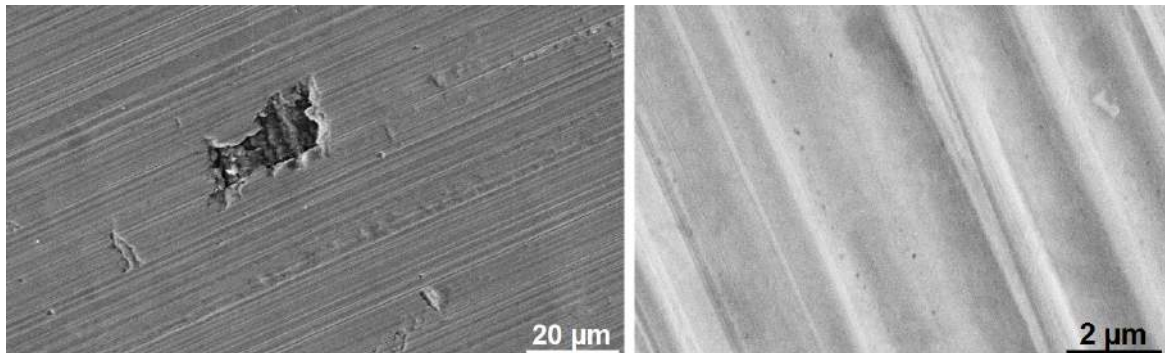


Abbildung 5.7: Sammelleiteroberfläche; links: Silberschicht durch Pinhole unterbrochen; rechts: herstellungsbedingte Rillenstruktur

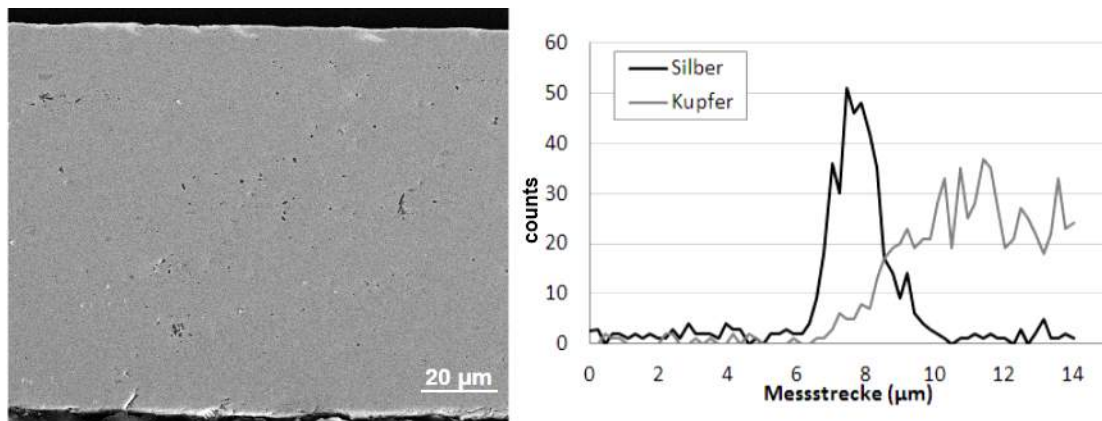


Abbildung 5.8: Querschnitt durch den Sammelleiter (links); EDX-Linescan zur Vermessung der Silberschichtdicke (rechts)

## 5.3 Untersuchung der Verschaltungsmaterialien

### 5.3.1 Mechanische Eigenschaften

#### Dynamisch - Mechanische Analyse (DMA)

In zwei aufeinanderfolgenden Messungen der gleichen Probe wurde für das Material A eine DMA bis 150 °C und erweiternd bis 200 °C aufgenommen. Die Resultate sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Anhand eines lokalen Maximums des Verlustmoduls bei etwa 24 °C kann ein Glasübergang ausgemacht werden. Dieser zeigt die Veränderung einer glasartigen, spröden Polymerstruktur mit erstarrten Kettensegmenten hin zu einem gummiartigen Verhalten. Nicht zu verwechseln ist dies mit der Schmelztemperatur. Für den gesamten Prozess des Glasübergangs, der sich über einen bestimmten Temperaturbereich erstreckt, kann keine feste Temperatur angegeben werden. Dieser Bereich liegt hier bei 4 - 60 °C. Die Frage, ob diese Strukturveränderung, die innerhalb des Anwendungstemperaturbereiches liegt, sich negativ

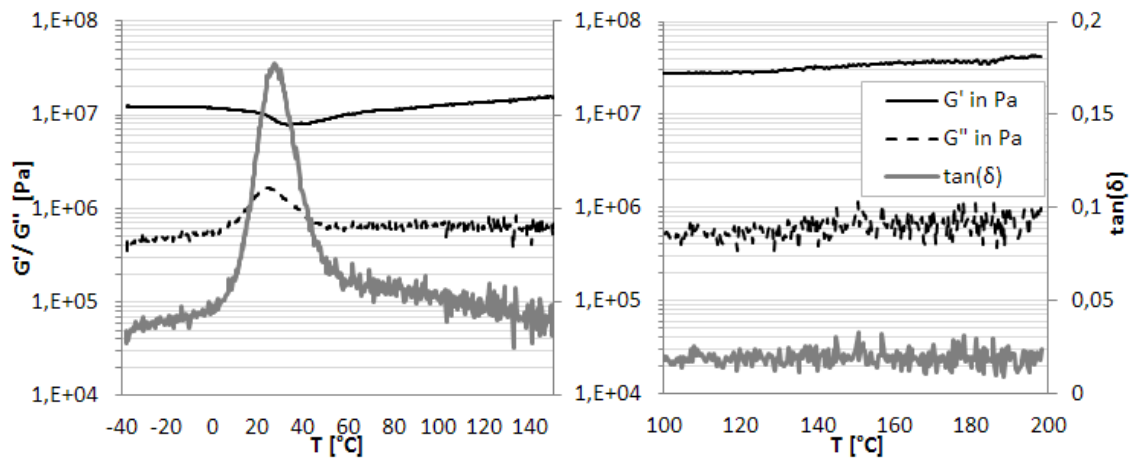


Abbildung 5.9: DMA-Kurven des Material A: DMA bis 150 (links); Erweiterung der Messung bis 200 °C (rechts)

auf die Verschaltungsstabilität auswirkt, soll in der Diskussion der nachfolgenden Alterungstests beantwortet werden. Bei Raumtemperatur beträgt das Speichermodul etwa 9,7 MPa, wobei der Wert gerade zu hohen Temperaturen auf bis zu 42 MPa anwachsen kann.

Für Material A stellt die Auswahl einer thermoplastischen Polymermatrix für Anwendungen, bei der vereinzelt auch Temperaturen von über 90 °C auftreten können, noch die Frage, ob es wirklich mechanisch stabil genug für die Photovoltaikanwendung ist. Dafür wurde die in Abbildung 5.9 gezeigte weitere Messung in einem zu höheren Temperaturen verschobenen Temperaturbereich von 0 - 200 °C durchgeführt. Die sonstigen Messbedingungen blieben unverändert. Ein Erweichungsprozess würde sich in einem Abfall des Speichermoduls sowie in einem Anstieg des Verlustmoduls und damit auch des Verlustfaktors ausdrücken. Es ist jedoch gut zu erkennen, dass alle Messgrößen in dem höheren Temperaturbereich relativ konstant bleiben. Allein ein verstärktes Rauschen ab etwa 120 °C kann auf bestimmte Veränderungen im Material hindeuten, die auch durch eine Wechselwirkung mit den metallischen Füllpartikeln bedingt sein kann. Eine mangelnde Eignung allein aufgrund thermoplastischen Verhaltens, in Form von Aufschmelzen und späterer Kurzschlussgefahr kann für die in dieser Arbeit relevante Anwendung aber ausgeschlossen werden. Oberhalb des Glasübergangs kann es theoretisch zur Stressrelaxation kommen, was für längere mechanische Stressbeanspruchung (etwa bei langsamen Temperaturwechseln) zu plastischer Verformung und damit Abbau innerer Spannung führen kann. Dadurch können Füllpartikel permanent leicht verschoben werden und sich sowohl die Kontakte zwischen den Partikeln, als auch die Verbindung zur Kontaktfläche nachhaltig verändern. Die Messung des epoxidbasierten Materials B ist in Diagramm 5.10 dargestellt. Der Glasübergang liegt mit einem lokalen  $G''$ -Maximum bei -15 °C in einem Bereich bis 83 °C und damit in der unteren Hälfte des Anwendungsbereiches.

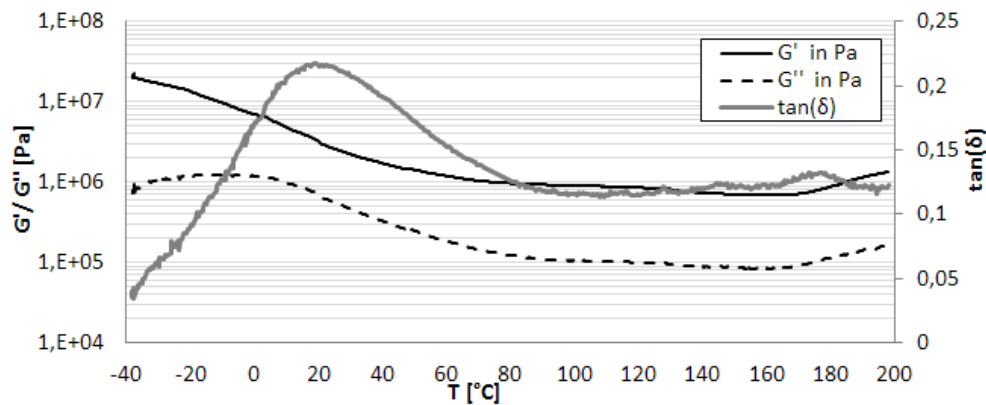


Abbildung 5.10: DMA-Kurven des Material B

Vergleichend lässt sich feststellen, dass Speicher- und Verlustmodul dieses Leitklebstoffes etwa eine Größenordnung auseinander liegen, während der Unterschied mit bei Material A größer ist, was auch am Verlustfaktor erkennbar ist. Der gefüllte Epoxidklebstoff zeigt also ein prozentual viskoserer Verhalten. Bei 25 °C beträgt das Speichermodul etwa 2,6 MPa. Im gesamten Temperaturbereich sinkt dieser Wert von 23 MPa bei tiefen Temperaturen auf ein Minimum von 0,69 MPa bei 160 °C, um danach wieder leicht anzusteigen. Oberhalb von 100 °C bis 200 °C ist ebenfalls kein Erweichen oder andere mechanische Veränderungen des Materials zu erkennen. Ein zunehmendes Rauschen der Messwerte wie für Material A tritt hier nicht auf, da das Material einen geringeren metallischen Füllgrad besitzt und dadurch durch den höheren Polymeranteil eine höhere Flexibilität, was mit bis zu  $2 \cdot 10^{-3}$  rad zu größeren Auslenkungen (gegenüber maximal  $1 \cdot 10^{-4}$  rad für ICA A) und so einer besseren Messgenauigkeit führt.

### Zugstabilität

Die Resultate der Zugversuche zeigen auch hier zwei sehr unterschiedliche Materialien. Der epoxidhaltige Leitklebstoff zeigt mit einer Streckdehnung von etwa 7 % und einem Elastizitätsmodul von 243 MPa ein deutlich elastischeres Verhalten als Material A. Dieses ist mit einem E-Modul von etwa 402 MPa und einer Streckdehnung von 1,6 % deutlich starrer (Bild 5.11).

Der höhere Polymergehalt des epoxidhaltigen Klebstoffes B spielt dafür eine große Rolle. Es ist also möglich, den Klebstoffkörper bis 7 % in zu dehnen, bevor erste innere Schädigungen eintreten.



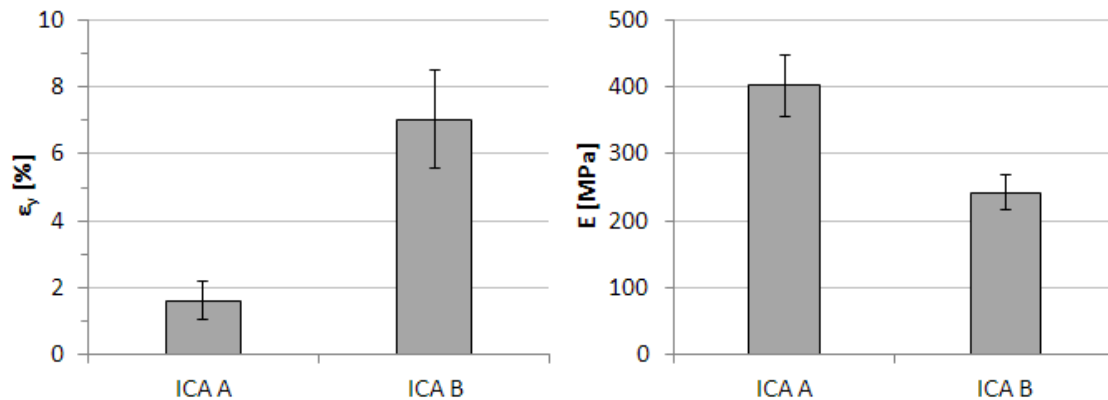


Abbildung 5.11: Auftretende Streckdehnungen und gemessene Elastizitätsmoduli der untersuchten Leitklebstoffe

### Aushärtungsschrumpf

Die Ergebnisse der über mehrere Proben gemittelten Daten sind in Diagramm 5.12 ablesbar. Der recht hohe Wert für Leitklebstoff A ist auf das Entweichen des Lösemittels zurückzuführen. Wenn die Temperatur zu hoch gewählt wird, kann es zu einer starken Bildung von Blasen kommen, die zu inneren Spannungen führen und bei zusätzlicher mechanischer Belastung Ausgangspunkt für Risse darstellen und damit die Kontaktstabilität beeinträchtigen. Bei Leitklebstoff B handelt es sich im Gegensatz dazu um reinen Vernetzungsschrumpf. Dieser ist im Vergleich deutlich geringer.

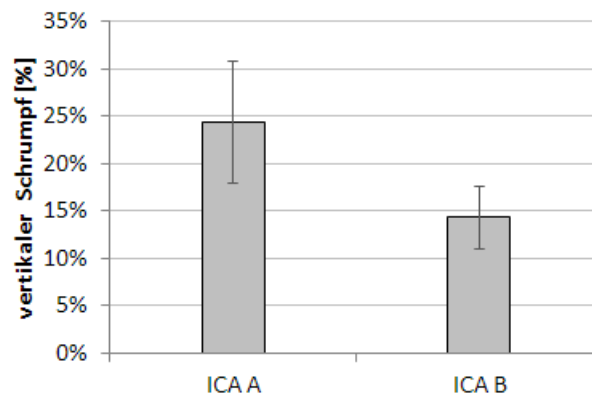


Abbildung 5.12: Vertikalschrumpf der untersuchten Leitklebstoffe

Der Schrumpf in der Horizontalen, der eine Deformation der Kontaktfläche bewirken kann, konnte zwar nicht direkt gemessen werden, jedoch ließ sich die Wirkung qualitativ beurteilen (siehe Abbildung 5.13). Die verwendete dünne ETFE-Folie wurde von ICA A sichtbar mehrfach eingedellt, wobei die Kontaktfläche zu ICA B zwar leicht gekrümmt war, jedoch relativ glatt blieb. Der hohe Volumenverlust während



Abbildung 5.13: Horizontalschrumpf der untersuchten Leitklebstoffe; links: ICA A; rechts: ICA B

der Aushärtung macht sich also auch parallel zur Kontaktebene bemerkbar. Die Ergebnisse der mechanischen Materialuntersuchungen der verwendeten Leitklebstoffe sind in folgender Tabelle nochmals zusammengefasst:

Größe	ICA A	ICA B
Speichermodul $G'$ (-40 °C) [MPa]	12,7	23
Speichermodul $G'$ (25 °C) [MPa]	9,7	2,6
Speichermodul $G'$ (85 °C) [MPa]	11,6	0,94
Speichermodul $G'$ (200 °C) [MPa]	42	1,3
Glasübergangstemperatur $T_G$ (Maximum Verlustmodul) [°C]	24	-15
Streckdehnung [%]	1,6	7
Streckgrenze [MPa]	3,3	8,1
Maximalspannung [MPa]	3,3	8,1
Bruchdehnung [%]	1,8	7,2
Elastizitätsmodul (Zugversuch) [MPa]	402	243
vertikaler Trocknungsschrumpf [%]	24	14

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der mechanischen Leitklebstoffprüfungen

### 5.3.2 Mikrostrukturuntersuchungen

In 3.2.3 wurden die in diesem Abschnitt verwendeten Messmethoden erläutert. Beide Materialien zeigen im Querschnitt (Bild 5.15 und 5.17) und in der Betrachtung der gelösten Partikel (Bild 5.14) eine gewisse Verteilung der Partikelgrößen, die zu den Voraussetzungen einer guten Leitfähigkeit für leitende Klebstoffe gehört. Obwohl nach der Anfertigung von Schliffen davon auszugehen ist, dass die einzelnen Metallpartikel nicht genau in der Mitte getroffen wurden, lassen sich dennoch Aussagen über die maximale Teilchengröße treffen.

Für das Material A belaufen sich die Durchmesser der größeren Flakes auf 10-18  $\mu\text{m}$ . Bei einer deutlich höheren Vergrößerung lässt sich noch mehr auf die Beschaffenheit

und Struktur der metallischen Füllpartikel eingehen (Abb. 5.15). Die Silberflakes dieses Materials weisen Dicken von  $0,3 \mu\text{m}$  bis  $0,5 \mu\text{m}$  auf. Bei der Betrachtung der durch Lösung einer kleinen Leitklebstoffmenge vereinzelt Partikel ist aufgefallen, dass sich trotz der feinen Verteilung stets Klumpen aus mehreren Partikeln, meist weniger großer mit mehreren kleinen, gebildet haben. Der maximale gemessene Teilchendurchmesser beläuft sich hier auf etwa  $18 \mu\text{m}$ . Die kleinsten Partikel messen im Durchmesser etwa  $0,5 \mu\text{m}$  (Abbildung 5.14). Die Oberfläche ist hier deutlich glatter, als es der Querschliff zunächst annehmen ließ. Der poröse Anschein kommt wahrscheinlich durch die Anlagerung vieler submikrometer-kleiner Teilchen an größere Partikel zustande.

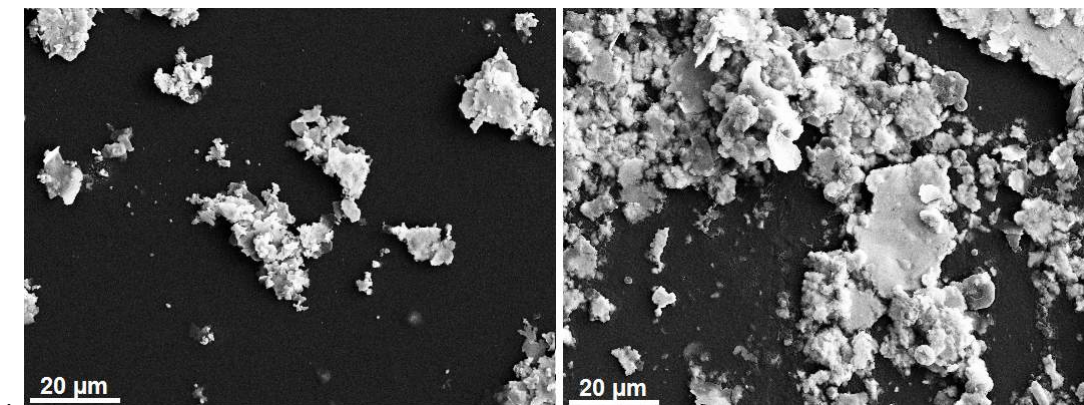


Abbildung 5.14: Gelöste Partikel der Leitklebstoffe A (links) und B (rechts)

Bei Leitklebstoff B liegen die maximalen Teilchendurchmesser in einem ganz ähnlichen Bereich. Allerdings haben die auftretenden Dicken mit  $0,1$  bis  $0,7 \mu\text{m}$  eine größere Spannweite. Die Partikel sind massiver und können deutlich spitzere Enden aufweisen als die Partikel des Materials A.

Die größten vermessenen Silberflakes von ICA B maßen im Durchmesser bis zu  $50 \mu\text{m}$ . Damit kann die maximale Partikelabmessung etwas höher liegen, als bei Klebstoff A mit Maximalwerten von  $18 \mu\text{m}$ . Es wurde bei beiden gelösten Klebstoffen eine Tendenz zur Agglomeration der Partikel festgestellt. Vereinzelt erschienen große Partikel von ICA B bei näherer Betrachtung aus kleineren Teilchen aufgebaut. Dies ist anhand der dort auftretenden Nahtstellen erkennbar (Bild 5.16). Vermutlich ist dies auf den Herstellungsprozess der Silberpartikel zurückzuführen. Meist handelt es sich dabei um ein Mahlverfahren, bei dem durch lokale Hitzeentwicklung auch einzelne Partikel zusammengepresst werden können. Die Oberfläche der Teilchen ist auch hier, abgesehen von den vereinzelt Nahtstellen, eher glatt.

Da es die Betrachtung eines Einzelkontaktes mit dem relativ kleinen Klebstoffvolumen es nicht ermöglicht zu erfassen, ob es im Klebstoffvolumen zur Bildung unterschiedlicher Domänen kommt, ist eine Übersicht der Anordnung der Partikel über ein größeres Volumen in Abbildung 5.17 zu finden. Im oberen Teil ist ein Querschliff von ICA A auf versilbertem Kupferleiter zu sehen. Dort ist zu erkennen, dass sowohl

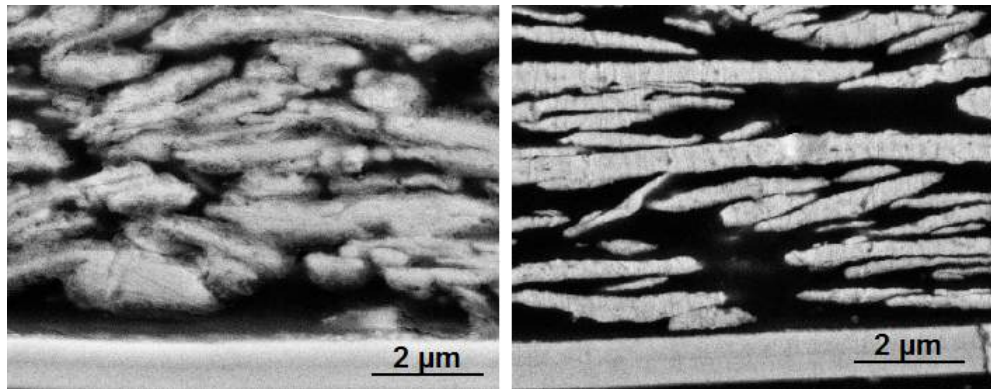


Abbildung 5.15: Schliffbilder der Leitklebstoffe A (links) und B (rechts) zur Illustration der Partikelbeschaffenheit

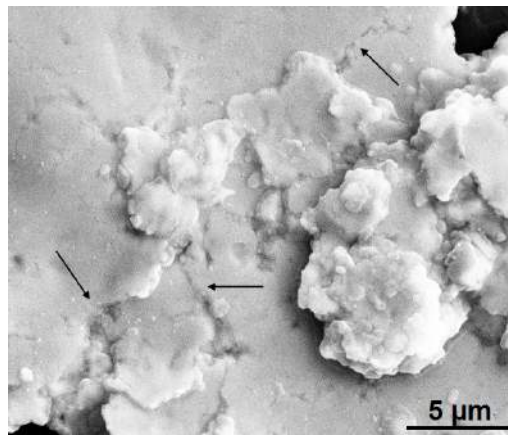


Abbildung 5.16: Silberteilchen aus ICA B, stark vergrößert mit sichtbarer Nahtstelle (Pfeile)

dichte Bereiche von Silber-Agglomerationen auftreten, als auch Bereiche, in denen die Metallflakes locker im Polymer verteilt sind. Diese ungleichmäßige Verteilung bildet sich bereits kurz nach Auftrag des Materials oder schon vor der Dosierung in der Kartusche. Es ist also möglich, dass ein Kontakt zum großen Teil entweder aus dichten Silber-Agglomeraten oder aus einer loseren Verteilung von Einzelflakes bestehen kann. Dies wird sich voraussichtlich auf die Volumenleitfähigkeit der Klebstoffpunkte niederschlagen. In dieser Untersuchung konnte außerdem eine Sedimentation der Silberpartikel beobachtet werden, die auch in den an späterer Stelle untersuchten Kontakten immer wieder zu beobachten war. Dadurch ist die Partikeldichte nahe der Kontaktfläche größer als der durchschnittliche Silberfüllgrad des Leitklebstoffes.

Im unteren Bildteil ist ein Querschnitt von Klebstoff B auf dem versilberten Leiter zu erkennen. Die Silberflakes sind nahe an der Kontaktfläche überwiegend parallel zur Substratoberfläche orientiert, wobei es einzelne Domänen von Flakes gibt,

die sich gruppenweise anders ausrichten können. Agglomerate sind hier nicht zu erkennen. Die Partikelverteilung dieses Materials erscheint deutlich homogener, sodass zunächst nicht mit hierdurch bedingten Schwankung der Kontaktqualität zu rechnen ist.

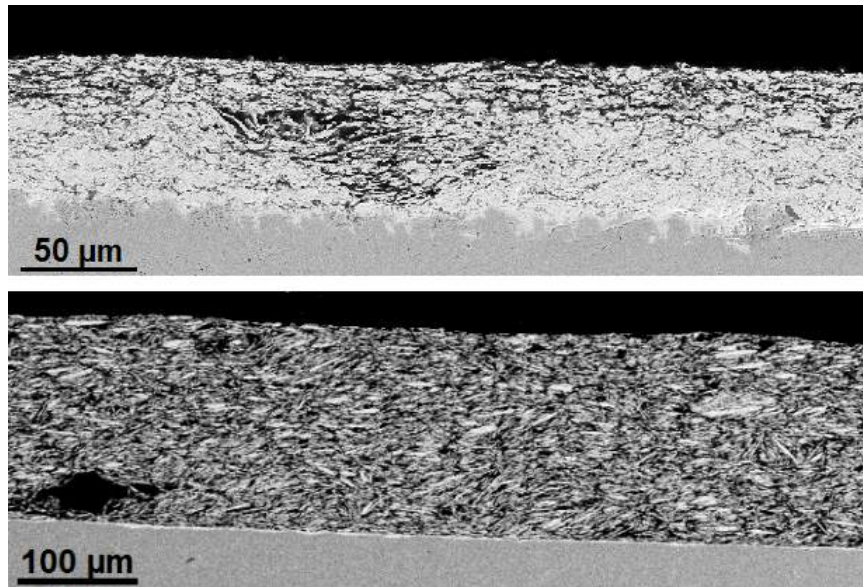


Abbildung 5.17: Verteilung der metallischen Füllpartikel und deren Orientierung

## 5.4 Charakterisierung des Kontaktes

Bevor der Einfluss verschiedener Belastungsmethoden auf die Kontakte und die damit verbundene Modulleistung analysiert werden kann, soll an dieser Stelle der Ausgangszustand des Kontaktpunktes diskutiert werden. Dabei wird auf den effektiven metallischen Kontakt, die Haftung und die Kontaktwiderstände unter Einfluss einer Plasmavorbehandlung eingegangen.

### 5.4.1 Effektiver metallischer Kontakt

Die aus den in 3.3.1 erläuterten Messungen ermittelten Transferlängen für den Molybdän-Leitklebstoff-Kontakt sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Diese ist für Leitklebstoff B etwas höher als für Material A.

	$l_t$ [ $\mu\text{m}$ ]
ICA A	$58,4 \pm 23,2$
ICA B	$68,0 \pm 26,4$

Tabelle 5.5: Für den Molybdän-Leitklebstoff-Kontakt gemessene Transferlängen

Die Methode der Vermessung des effektiven metallischen Kontaktes wurde in 3.3.1 beschrieben. In Abbildung 5.18 sind für beide verwendeten Leitklebstoffe solche, im REM nicht mehr trennbare Berührungen zwischen den Silberpartikeln und der Molybdän-Kontaktfläche zu sehen.

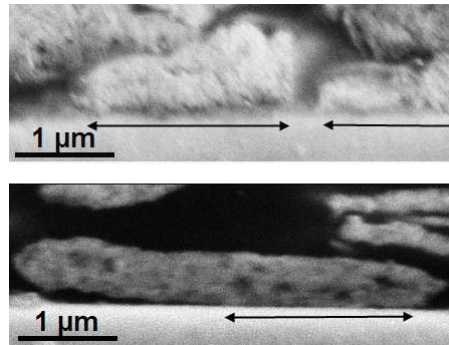


Abbildung 5.18: Beispiel für die Berechnung Kontaktlänge herangezogenen Partikel-Molybdän-Kontakt

Für Material A wurde über mehrere Proben eine Gesamtlänge von  $383,6 \mu\text{m}$  vermessen. Etwa  $150,5 \mu\text{m}$  erschienen dabei als direkte Ag-Mo-Kontakte, was ein Kontaktlängenverhältnis von  $39,3 \%$  ergibt. Die vermessene Strecke betrug für ICA B  $384,08 \mu\text{m}$ . Mit etwa  $12,24 \mu\text{m}$  Kontaktlänge ergibt dies ein Kontaktverhältnis von  $3,19 \%$ . Da die Vermessung für diese Proben bei der maximal sinnvollen Vergrößerung stattfand, wobei höhere Werte zu unscharfen Bildern führten, ist zu vermuten, dass zwischen den Verbindungspartnern auf einer Nanoskala Trennschichten in Form von aus der Flakeproduktion stammenden Trennmittelrückständen vorhanden sind. Dies ist relativ wahrscheinlich, da später für ICA A, trotz der guten scheinbaren metallischen Verbindung, deutlich höhere Kontaktwiderstände gemessen wurden.

#### 5.4.2 Kontaktwiderstände nach Plasmabehandlung

Die Untersuchung der Wirkung einer Plasmavorbereitung auf die elektrische Kontaktqualität erfordert einen kurzen Vorgriff auf die später noch eingehender betrachtete Stabilität der elektrischen Verbindung im Temperaturzyklentest (Beschreibung: 3.3.3). Direkt nach Verkapselung zeigen die Kontakte, die mit ICA A verschaltet wurden, einen besseren Widerstand (Tabelle 5.6). Sobald die Proben jedoch für eine kurze Dauer Temperaturzyklen ausgesetzt waren, kehrten sich die Verhältnisse um und die vorbehandelten Kontakte zeigten eine starke irreversible Degradation. Die vorbehandelten Kontakte mit Leitklebstoff B zeigten gleich von Beginn an höhere Kontaktwiderstände. Die Werte blieben im weiteren Laufe der Bewitterung relativ stabil.

Alleine durch Berücksichtigung des in 5.1.3 gezeigten Einflusses einer Vorbehandlung auf die Oberflächenzusammensetzung, die eine positive Veränderung der Kontakt-

		nach Lamination	TCT 50
ICA A	unbehandelt	229 $\pm$ 12m $\Omega$	219 $\pm$ 13m $\Omega$
	Ar-Plasma	163 $\pm$ 19m $\Omega$	245 $\pm$ 20m $\Omega$
ICA B	unbehandelt	159 $\pm$ 18m $\Omega$	155 $\pm$ 13m $\Omega$
	Ar-Plasma	239 $\pm$ 12m $\Omega$	239 $\pm$ 20m $\Omega$

Tabelle 5.6: Kontaktwiderstände unmittelbar nach Verkapselung und nach kurzer Bewitterung

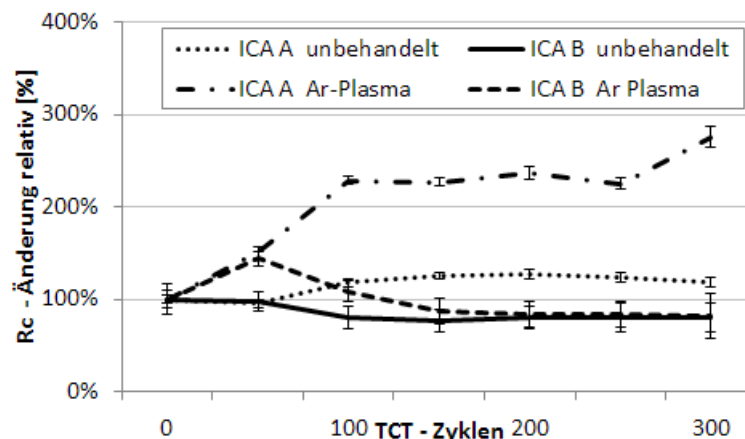


Abbildung 5.19: Entwicklung der Kontaktqualität nach Plasmabehandlung

fläche zeigt, kann dieses Ergebnis nicht erklärt werden. In Abschnitt 5.1.3 wurde gezeigt, dass sich die Oberflächenenergie, besonders die disperse Komponente, nach Plasmabehandlung stark erhöht hat. Daher kann angenommen werden, dass sich die Benetzung der Molybdänoberfläche zwar verbessert hat, dies aber alleine die Polymermatrix betrifft und die Silberflakes auf dieser „aufschwimmen“. In Abbildung 5.20 ist dieser Effekt am Beispiel von ICA A in Mikrostrukturaufnahmen dargestellt. Bei den Verbindungen mit Material B wurde kein deutliches Aufschwimmen beobachtet, weswegen hier auf eine Abbildung verzichtet wird. Jedoch konnte der effektive Kontakt über eine Gesamtlänge von 396,4  $\mu\text{m}$  vermessen werden. Dieser beträgt etwa 2,25 % und damit etwa ein Drittel des Wertes im unbehandelten Zustand. In einem bestimmten Umfang ist also das Aufschwimmen der Partikel hier auch nicht auszuschließen.

Ein solcher Vorbehandlungsschritt ist also nicht nur technisch schwierig umzusetzen, sondern wirkt sich messbar negativ auf die Kontaktstabilität aus. Daher wurde diese Option bei der Betrachtung der Kontaktstabilität unter verschiedenen Belastungen und den resultierenden Degradationsmechanismen, die im Fokus dieser Arbeit liegen, nicht mehr betrachtet.

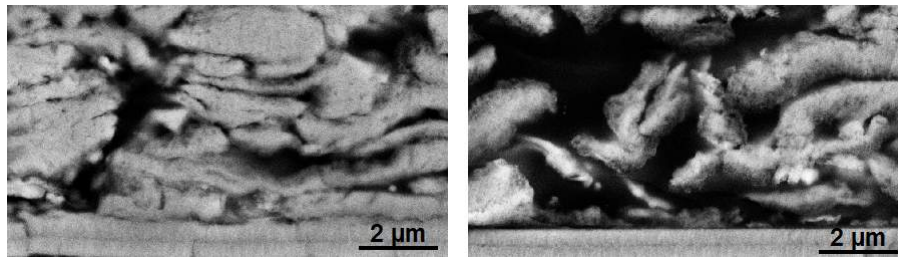


Abbildung 5.20: links: Kontakt auf unbehandeltem Substrat; rechts: Aufschwimmen der Silberpartikel auf behandeltem Substrat durch Plasmabehandlung für ICA A

### 5.4.3 Haftung

Die Haftungsuntersuchungen wurden wie in 3.3.2 beschrieben durchgeführt. Die mittels „Lap-Shear“-Test ermittelten Ergebnisse der Zugscherfestigkeitsuntersuchungen sind in Abbildung 5.21 zu sehen.

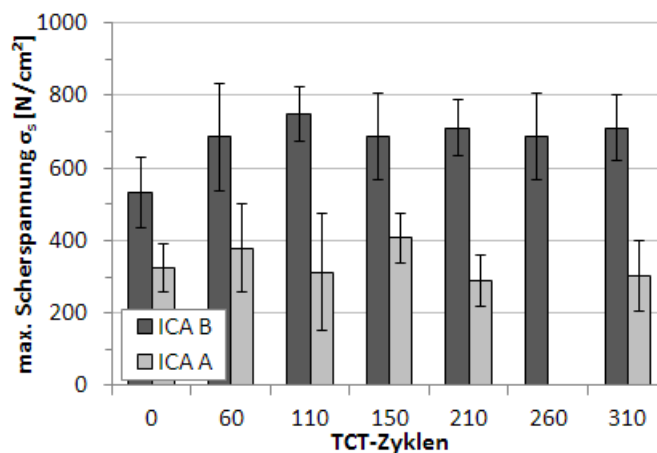


Abbildung 5.21: Maximale Scherspannung der Mo-Leitklebstoffkontaktierung bei Bruch aus Lap-Shear-Versuchen

Die maximale Scherspannung bei Bruch von ICA A betrug zunächst etwa 325 N/cm<sup>2</sup>. Zwischen 60 und 120 Temperaturzyklen erreichte sie ein Maximum bei 380 N/cm<sup>2</sup>, um daraufhin einen leicht sinkenden Trend zu zeigen. Meist handelte es sich bei den im Experiment erzeugten Verbindungsabrissen um Adhäsionsbrüche an einer Molybdänoberfläche. Im Gegensatz dazu hat sich die Haftung des Leitklebstoffes B anfänglich ebenfalls gesteigert und liegt mit einer Bruchspannung von etwa 710 N/cm<sup>2</sup> auch deutlich höher. Die Brüche traten teils als Adhäsionsbruch aber auch, besonders nach der anfänglichen Stabilisierungsphase, teilweise als Kohäsionsbruch auf. Nach diesem Zeitpunkt ist die Verbindung stabilisiert und zeigt keine Anzeichen einer Schwächung durch Alterungsprozesse.



# Kapitel 6

## Ergebnisse der Alterungstests

In dem folgenden Kapitel soll zuerst auf die Veränderung der Leitklebstoffe unter Einfluss beschleunigter Alterung eingegangen werden. Dafür wurden während der Temperaturwechseltests auch das elastische Verhalten und die Leitfähigkeit untersucht. Dies bietet eine Grundlage für das Verständnis der Prozesse während der Kontaktalterung im gesamten Kontakt ablaufen. Daraufhin wurde das temperaturabhängige Verhalten der Solarzellkontakte für die beiden unterschiedlichen Leitklebstoffe betrachtet. Anschließend folgen Abschnitte, in denen auf die Wirkung mechanischer Verformung, konstanter Wärmeeinwirkung sowie konstanter Stromlast eingegangen wird.

### 6.1 Beschleunigte Alterung der Leitklebstoffe

#### 6.1.1 Stabilität der mechanische Eigenschaften

Die Graphen der in Abbildung 6.1 dargestellten Messungen nach unterschiedlich langen Bewitterungsphasen zeigen quantitativ etwas abweichende Verläufe von denen in Abschnitt 5.3.1. Da es sich um andere Probenkörper handelt und insbesondere Klebstoff A eine inhomogene Partikelverteilung zeigte, unterliegen die mechanischen Eigenschaften einer natürlichen Streuung, wodurch nur die Größenordnungen der Speicher- und Verlustmoduli zwischen den Leitklebstoffen und die Kennwerte für den Glasübergang verglichen werden können. Unterschiedliche Probendicken werden zwar bei der Messwertaufnahme von  $G'$  und  $G''$  herausgerechnet, spielen aber für die Vorgeschichte (Aushärtungs- und Laminationsprozess) und so auch für die erste DMA-Messung vor Beginn der Bewitterung eine Rolle.

Die Leitklebstoffproben, die beschleunigten Klimatests unterzogen wurden, zeigten bei regelmäßigen DMA-Untersuchungen alle einen Nachhärtungs- beziehungsweise Nachvernetzungseffekt. Dies bedeutet, dass der Speichermodul im Laufe der Temperaturzyklen anstieg und sich damit das Material zusätzlich verfestigte. Eine Auflistung der im Laufe der Temperaturzyklen gemessenen Speichermoduli bei  $-20\text{ °C}$  und

80 °C bietet Tabelle 6.1. Die Glasübergangstemperatur beider Materialien verschob sich im Laufe der Bewitterung hin zu höheren Temperaturen.

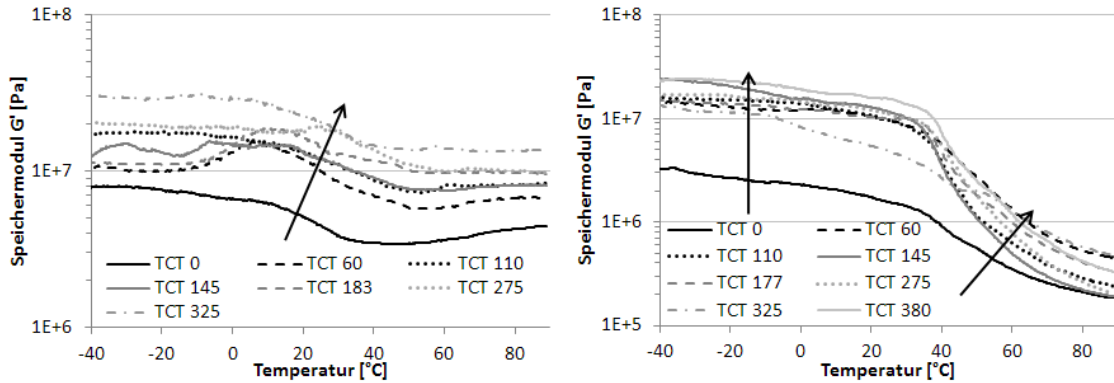


Abbildung 6.1: Entwicklung des Speichermoduls im Verlauf der Temperaturwechselbeanspruchung: Leitlebstoff A (links), Leitlebstoff B (rechts)

T-Zyklen	ICA A		ICA B	
	$G'(-20\text{ °C})$	$G'(80\text{ °C})$	$G'(-20\text{ °C})$	$G'(80\text{ °C})$
0	$7,57 \cdot 10^6$	$4,25 \cdot 10^6$	$2,67 \cdot 10^6$	$2,10 \cdot 10^5$
60	$9,97 \cdot 10^6$	$6,73 \cdot 10^6$	$1,29 \cdot 10^7$	$5,28 \cdot 10^5$
110	$1,77 \cdot 10^7$	$8,15 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^7$	$2,88 \cdot 10^5$
145	$1,25 \cdot 10^7$	$8,15 \cdot 10^6$	$2,05 \cdot 10^7$	$2,20 \cdot 10^5$
183	$1,11 \cdot 10^7$	$9,66 \cdot 10^6$	$1,40 \cdot 10^7$	$4,07 \cdot 10^5$
229	$1,91 \cdot 10^7$	$8,25 \cdot 10^6$	$2,25 \cdot 10^7$	$2,39 \cdot 10^5$
275	$1,93 \cdot 10^7$	$1,00 \cdot 10^7$	$1,66 \cdot 10^7$	$2,63 \cdot 10^5$
325	$2,84 \cdot 10^7$	$1,35 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^7$	$5,70 \cdot 10^5$

Tabelle 6.1: Speichermoduli im Verlauf der Temperaturwechselbeanspruchung in tabellarischer Form

Es ist erkennbar, dass Leitlebstoff A eine kontinuierliche Nachhärtung erfährt und während der Bewitterungszeit kein Plateau erreicht. Die Glasübergangstemperatur steigt gleichmäßig von 23 °C auf etwa 34 °C. Der Unterschied der thermischen Ausdehnung zwischen der Polymermatrix von ICA A zu Silber beträgt über eine Größenordnung. Dies würde sich im Anwendungsbereich von -40 bis 85 °C und einer zentralen Bezugstemperatur von 25 °C mit 9,5  $\mu\text{m}$  auf einen Millimeter aufaddieren. Daher ist es denkbar, dass es zwischen Partikelkontakten zu kriechinduzierten Veränderungen in Form von Trennungen oder auch Neubildung von Berührungspunkten und zur Rissbildung im Klebstoffvolumen kommen kann. Da die DMA-Untersuchungen einen Anstieg des Verlustmoduls zeigen und der Verlustfaktor auch bei sehr hohen Temperaturen (Abschnitt 5.3.1) mit einem Wert von 0,02 sehr niedrig

bleibt, sind kriechinduzierte Veränderungen bei diesem Leitklebstoff sehr unwahrscheinlich. Daher ist bei mechanischer Last eher mit Rissen an Grenzflächen und im Klebstoffvolumen zu rechnen.

Dagegen verändert sich das epoxidbasierte Material B nach einer nach 60 Temperaturzyklen abgeschlossenen Nachvernetzung nur noch sehr wenig. Nachdem die Glasübergangstemperatur innerhalb von 60 Temperatur-Zyklen von 25 °C auf etwa 40 °C anstieg, verändert sie sich nachfolgend nur noch um etwa 3 K. Hinsichtlich thermischer Ausdehnung sind diese Klebstoffmaterialien sehr viel besser abgestimmt. Es würde sich hier bei den genannten eine maximale Längendifferenz von  $\pm 0,28 \mu\text{m}$  pro Millimeter ergeben. Durch die duroplastischen Eigenschaften ist hier nicht mit einer Veränderung der Leitpfade durch innere Kriechvorgänge zu rechnen.

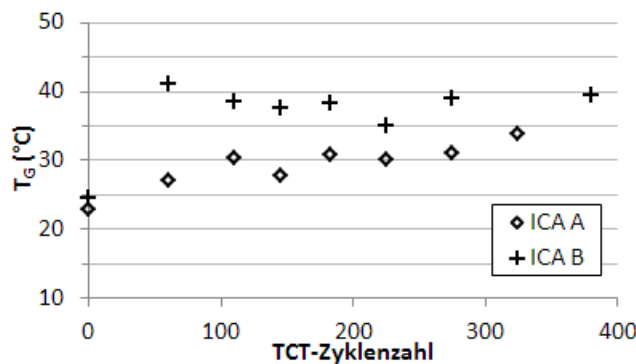


Abbildung 6.2: Entwicklung der Glasübergangstemperatur im Verlauf der Temperaturwechselbeanspruchung

### 6.1.2 Entwicklung des spezifischen Widerstandes

Mehrere Proben jedes Leitklebstoffes wurden dem Temperaturzyklentest für die Dauer von über 500 Zyklen ausgesetzt. Damit konnte anschließend beurteilt werden, ob neben der reinen Kontaktdegradationen auch Veränderungen im Klebstoffvolumen die Qualität der Kontakte beeinflussen. Die Messmethodik wurde in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

In Grafik 6.3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Bei Leitklebstoff A ist eine kontinuierliche Verbesserung des spezifischen Widerstandes von  $3,63$  auf  $2,58 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$  zu beobachten. Diese Entwicklung verlangsamte sich nach etwa 250 Zyklen jedoch stark. Eine nachteilige Entwicklung ist hier nicht zu beobachten.

Leitklebstoff B hingegen zeigte nach einer leichten anfänglichen Verbesserung bis etwa Zyklus 100 von  $2,15$  auf  $1,31 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  eine scheinbare graduelle Verschlechterung auf  $1,39 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , die aber innerhalb der Messunsicherheit liegt. Eine Verbesserung durch die beobachtete Nachvernetzung kann aber auch nicht festgestellt werden.

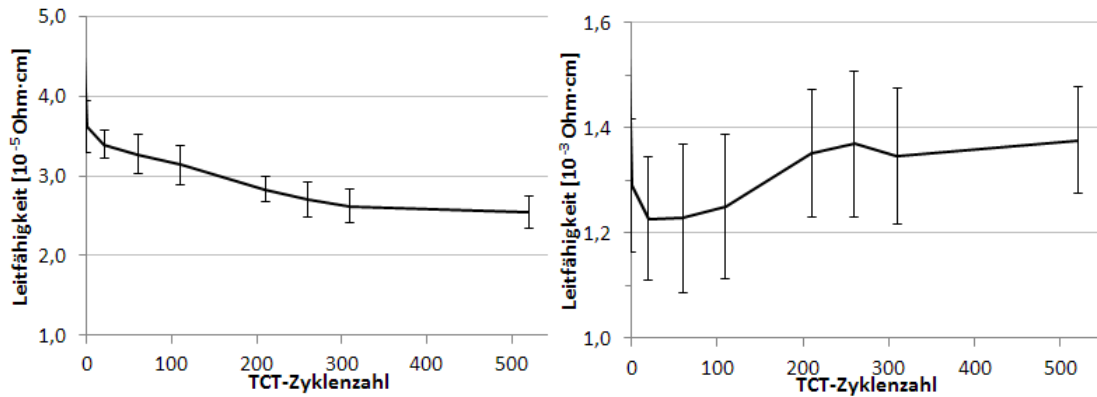


Abbildung 6.3: Veränderung der spezifischen Widerstände von ICA A (links) und ICA B (rechts)

## 6.2 Stabilität der Verschaltung im Temperaturzyklentest

Nachdem die in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Proben wie beschrieben 1000 Zyklen Temperaturwechseln ausgesetzt waren und deren Kontaktwiderstände parallel zum Temperaturverlauf aufgezeichnet wurden, lassen sich nun detaillierte Aussagen über den temperaturabhängigen Kontaktwiderstand tätigen. Da die nachfolgenden Berechnungen der resultierenden Modulleistungen zu umfangreich geworden wären, wurden nicht sämtliche aufgezeichneten Temperaturzyklen, sondern repräsentativ Daten betrachtet, die von ausgewählten Messzeitpunkten stammten.

Die Komposition des Klebstoffes hat hinsichtlich Polymermatrix und Beschaffenheit sowie Konzentration der metallischen Füllpartikel nicht nur Einfluss auf das allgemeine Kontaktwiderstandsniveau, sondern auch auf das Temperaturverhalten und die Degradationscharakteristik.

### 6.2.1 Entwicklung der Kontaktwiderstände

Zunächst soll auf das Verhalten des Klebstoffes A im verschalteten und verkapselten Modulverbund eingegangen werden. Bis zum zehnten Temperaturzyklus steigt das Widerstandsniveau nur leicht an. Das Temperaturverhalten ist näherungsweise linear. Nach Zyklus 10 bis etwa Zyklus 75 setzt eine leichte Verbesserung der Kontaktwiderstände um etwa 3 % ein (Abb. 6.4 links). Bei etwa 100 Temperaturzyklen beginnt eine deutliche Verschlechterung der Werte. Von nun an kann die Temperaturabhängigkeit der Kontaktwiderstände nicht mehr als linear beschrieben werden. Der Widerstandsanstieg bei zunehmender Temperatur wird immer stärker und es bildet sich eine starke Hysterese aus. Das heißt in diesem Fall, dass sich die Messwerte für die gleiche Temperatur in der Auf- und Abwärtsrampe der Temperaturzyklen

unterscheiden. Die Messwerte der Aufwärtsrampe liegen hier durchweg über denen der Abwärtsrampe. Dieser Unterschied kann bis zu 15 % des oberen Messwertes betragen. Ein positiver Nachhärtungseffekt ist in der Kontaktierung wiederum nicht zu beobachten.

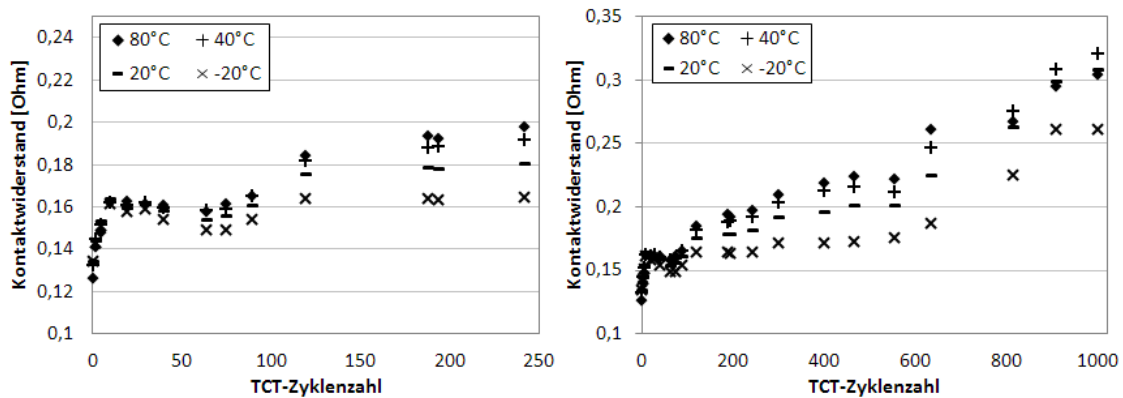


Abbildung 6.4: Entwicklung des temperaturabhängigen Kontaktwiderstandes von ICA A im Laufe der ersten 250 T-Zyklen (links) und bis Zyklus 1000 (rechts)

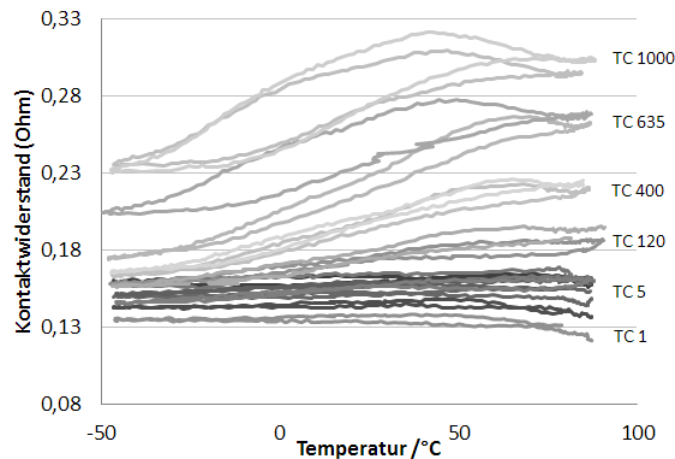


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Kontaktwiderstände der ICA A-Verbindung mit zunehmender Bewitterungszeit (dunkel nach hell)

Bei der Untersuchung des Verhaltens des epoxidbasierten Leitklebstoffes B ist sofort auffällig, dass bei diesem praktisch keine Hysterese in der Temperaturabhängigkeit der Kontaktwiderstände auftritt. Bis Zyklus 64 nimmt das Widerstandsniveau ab (Abb. 6.6 und 6.7) was durch eine Nachvernetzung während der ersten TC-Zyklen zu erklären ist und sich gut mit den DMA-Messungen in Abbildung 6.1 deckt. Im Gegensatz zu Material A liegt dieses Material vor Aushärtung komplett unvernetzt vor. Dadurch ist es möglich, dass selbst nach Aushärtung der Vernetzungsgrad im Laufe der Bewitterung noch signifikant zunehmen kann, wodurch das Material noch

leicht schrumpft, die Haftung und damit die Anpresskraft an die Partikelkontakte ansteigt, was die Verbindung schließlich positiv beeinflusst. Daraufhin verändert sich das Gesamtniveau der Kontaktwiderstände, das etwa durch den Wert bei 0 °C charakterisiert werden kann, nur noch sehr wenig. Es erreicht den kleinsten Wert von  $4,89 \cdot 10^{-2} \Omega$  nach 310 Temperaturzyklen. Zum Ende des Bewitterungszeitraums ist dieser wieder auf  $4,99 \cdot 10^{-2} \Omega$  nur wenig angewachsen. Da der Verlauf der

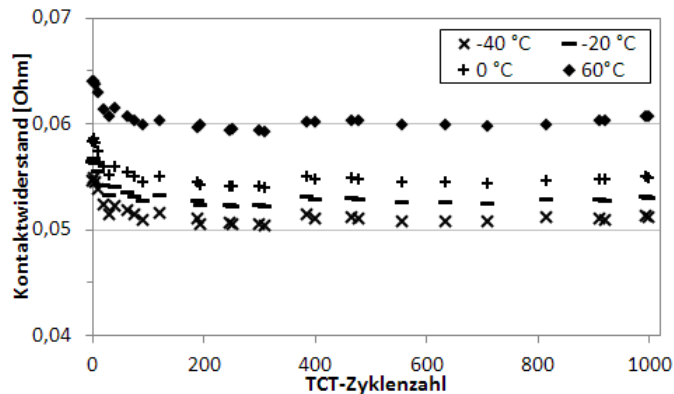


Abbildung 6.6: Entwicklung des temperaturabhängigen Kontaktwiderstandes der ICA B-Verbindung bis Zyklus 1000 (ICA B)

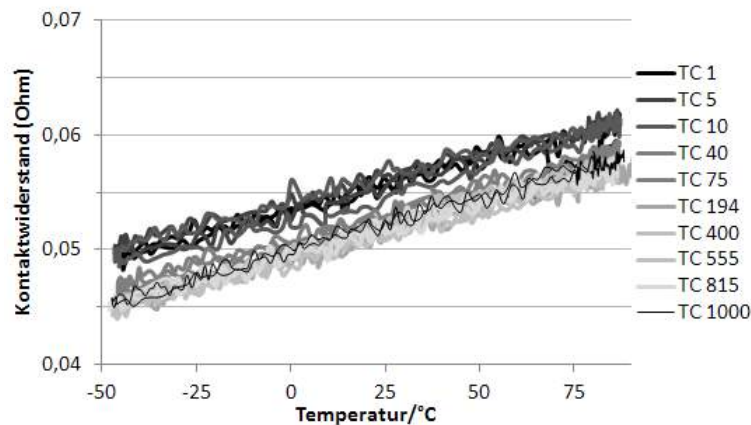


Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit der Kontaktwiderstände mit zunehmender Bewitterungszeit (dunkel nach hell)

Kontaktwiderstände mit der Temperatur durchweg linear ist, kann hier der Anstieg der Ausgleichsgerade als Temperaturkoeffizient angegeben werden. Bis Zyklus 200 sinkt der Koeffizient von anfänglich  $9,47$  auf  $8,57 \cdot 10^{-5} \Omega/K$ . Ab Zyklus 400 ist aus den Messungen jedoch wieder ein Anstieg herauszulesen. Im Temperaturkoeffizienten des Kontaktwiderstandes ist nach 1000 Temperaturzyklen mit  $9,51 \cdot 10^{-5} \Omega/K$  ein sehr geringer, aber stetiger Alterungsprozess auszumachen.

### 6.2.2 Mikrostrukturuntersuchung nach TC-Alterung

REM-Aufnahmen ausgewählter Proben die mit dem Leitklebstoff A verschaltet wurden sind in den Abbildungen 6.8, 6.9 und 6.10 dargestellt.

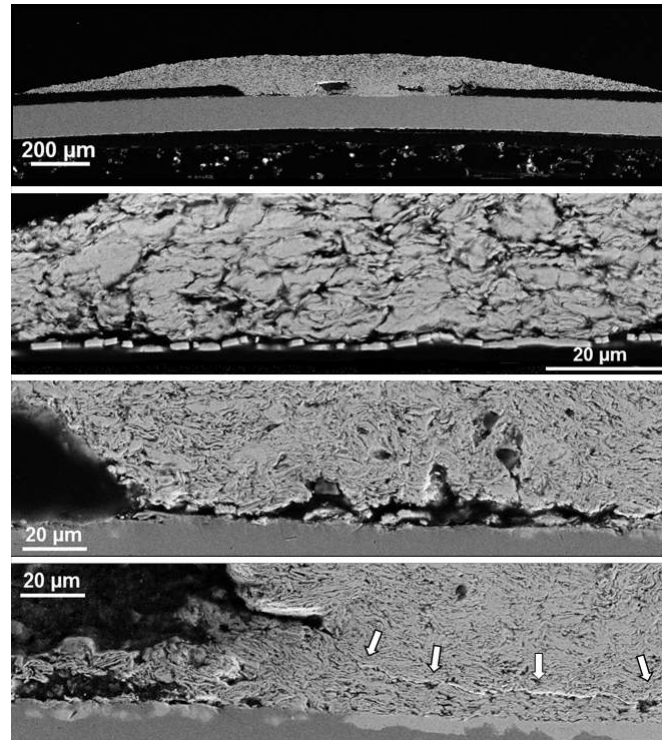


Abbildung 6.8: ICA A-Kontakt mit 3,5-fachen Kontaktwiderstandsanstieg: Komplettdarstellung (oben), linker Molybdän-Kontakt (Mitte), Sammelleiter-Kontakt (untere Bilder)

Bild 6.8 zeigt Aufnahmen einer Probe, deren Kontaktwiderstand im Laufe der Temperaturwechseltests innerhalb von 500 Zyklen auf das 3,5-fache des Ausgangswertes gestiegen ist. Es ist ein langer Abriss des Leitklebstoffes am Rückkontakt sowie eine Fragmentierung der Molybdänschicht zu erkennen. Sowohl der reine Kontakt ist hier also deutlich geschädigt, als auch der Abtransport des Stromes durch den Rückkontakt beeinträchtigt. Der Kontakt zum Sammelleiter (unteres Bild) ist ebenfalls durch Rissbildung geschwächt. Der Strom wird nur noch durch kraftschlüssige Verbindungen abtransportiert, was bei thermomechanischer Belastung die Zuverlässigkeit stark beeinträchtigt. In Bild 6.9 ist eine Probe, deren Kontaktwiderstand auf das 5,2-fache anstieg, dargestellt. Auch wenn hier der Rückkontakt deutlich weniger Bruch zeigt, ist der Kontakt über eine weite Strecke abgerissen. Dazu hat sich auch hier im Klebstoffvolumen ein durchgehender Riss gebildet (durch Pfeile gekennzeichnet). In der Kontaktmitte ist ein Lunker zu erkennen, der bei Verdampfung des Lösemittels während der Aushärtung entstanden ist. Dieser ist eine mechanische Schwachstelle im Kontakt und hat so die Rissbildung durch das Klebstoffvolumen begünstigt oder

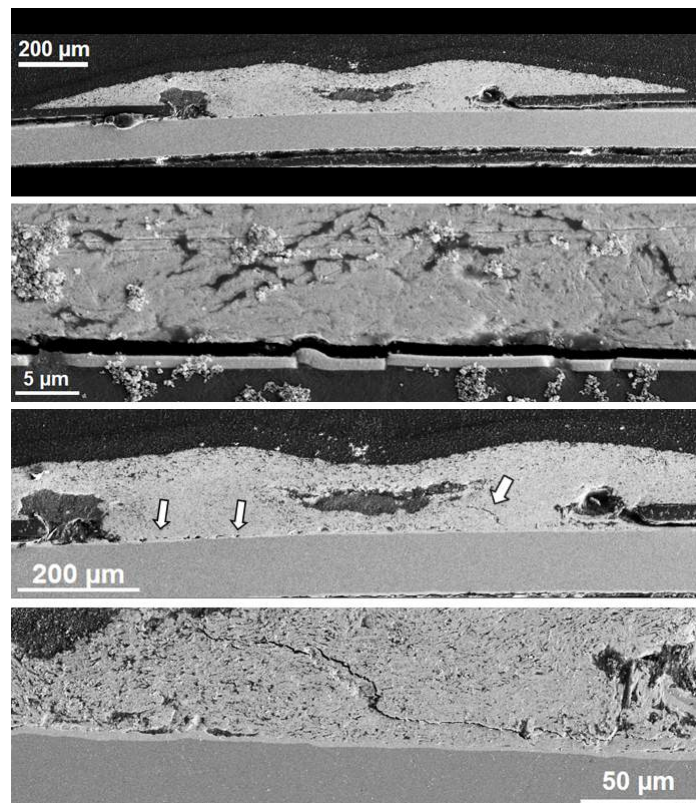


Abbildung 6.9: ICA A-Kontakt mit 5,2-fachen Kontaktwiderstandsanstieg: Komplettdarstellung (oben), rechter Molybdän-Kontakt (2.v.o.), Sammelleiter-Kontakt mit Detail (untere Bilder)

sogar bewirkt. Abbildung 6.10 zeigt Darstellungen eines Kontaktes, der während der Alterungstests sehr stabil geblieben ist und am Schluss leicht verbessert 94 % des Kontaktwiderstandes vom Anfang der Alterungstests besaß. Entgegen der Erwartung, dass hier keinerlei Degradationserscheinungen auftreten, waren auch hier am Kontakt zum Sammelleiter beginnende Risse zu erkennen. Da diese aber deutlich schwächer ausgeprägt sind, als bei den Vergleichsproben, kann angenommen werden, dass der Kontakt stabil bleibt, solange im Querschnitt eine bestimmte kritische Länge, die der Transferlänge zwischen den beiden Materialien entspricht, noch verbunden ist. Bei Rissen, die durch das Volumen des Leitklebstoffes verlaufen, muss die Stromtragfähigkeit des Materials noch gewährleistet sein.

Diese Beobachtungen stützen die Aussagen aus 6.1.1. Da die thermischen Ausdehnungen der beteiligten Materialien Silber, Kupfer und TPU schlecht aufeinander abgestimmt sind, haben sich während der Temperaturzyklen zunehmende Risse sowohl im Klebstoffvolumen als auch an der Grenzfläche gebildet.



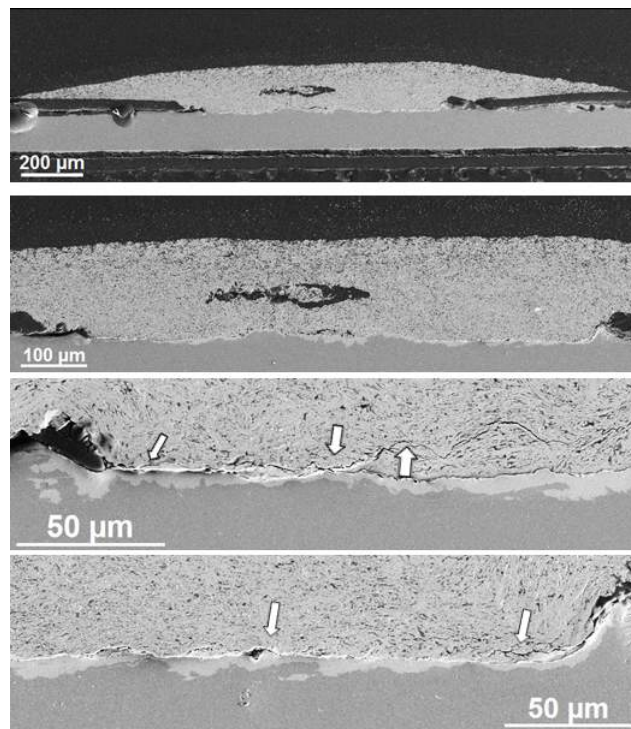


Abbildung 6.10: ICA A-Kontakt mit stabilem Kontaktwiderstand: Komplettdarstellung (oben), Sammelleiterkontakt (2.v.o.), Sammelleiter-Kontakt mit Detail (untere Bilder)

Die Abbildungen 6.11 und 6.12 zeigen Kontakte, die mit Material B verschaltet wurden. In Abbildung 6.11 ist ein Kontakt, der seinen Kontaktwiderstand im Laufe der Temperaturwechselbelastung mehr als verfünffacht hat, abgebildet. Während keine Risse zu erkennen sind, ist aber zu sehen, dass die Molybdänschicht recht stark fragmentiert ist. Dadurch ist nur noch eine geringe Ableitung der Ladungsträger vom Kontaktpunkt möglich. Im Gegensatz dazu zeigt der zweite Kontakt in Bild 6.12 einen Widerstandsanstieg um 10 % und keine erkennbare Degradation. Da, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Leitklebstoff gut zueinander passen, haben sich hier keine Schäden im Volumen gebildet. Die Differenz der linearen Ausdehnungen zwischen Molybdän und Epoxidharz beträgt bei den Temperaturwechseln etwa  $1,2 \mu\text{m}$ . Dies ist mehr als das doppelte des Mismatches zwischen Molybdän und dessen PI-Substratfolie und bewirkt damit trotz guter Haftung zusätzliche Spannungen, die eine Schädigung der metallischen Kontaktschicht herbeiführen können. Der Füllgrad des leitenden Klebstoffes spielt bei der Rissempfindlichkeit dahingehend ebenfalls eine Rolle, dass die Haftung bei den genutzten Aushärtetemperaturen nur durch das klebende Polymer zustande kommt. Ein geringerer Polymeranteil führt daher zu einer eingeschränkten Klebewirkung, wodurch gerade Material A nach thermomechanischem Stress leichter Risse ausbilden kann. Eine Blasenbildung wird diesen Prozess noch verstärken.

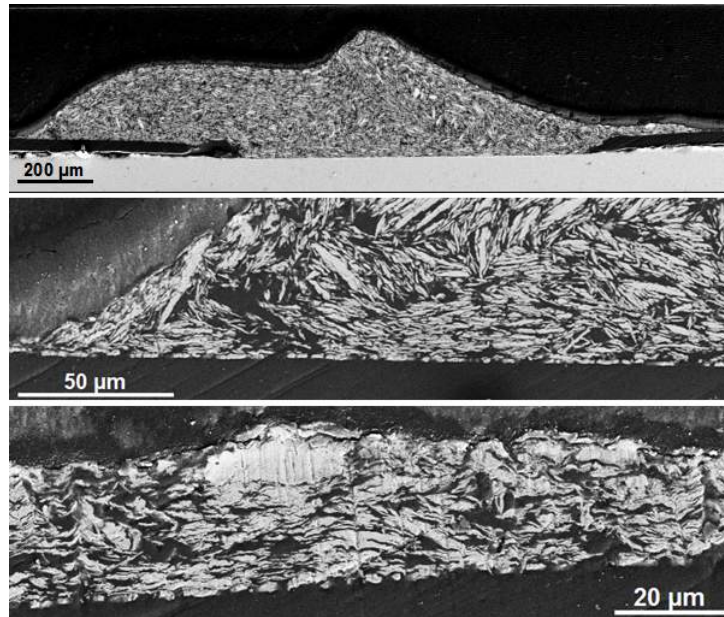


Abbildung 6.11: ICA B-Kontakt mit 5,3-fachen Kontaktwiderstandsanstieg: Komplettdarstellung (oben), linker Molybdän-Kontakt (Mitte), rechter Molybdän-Kontakt (unten)

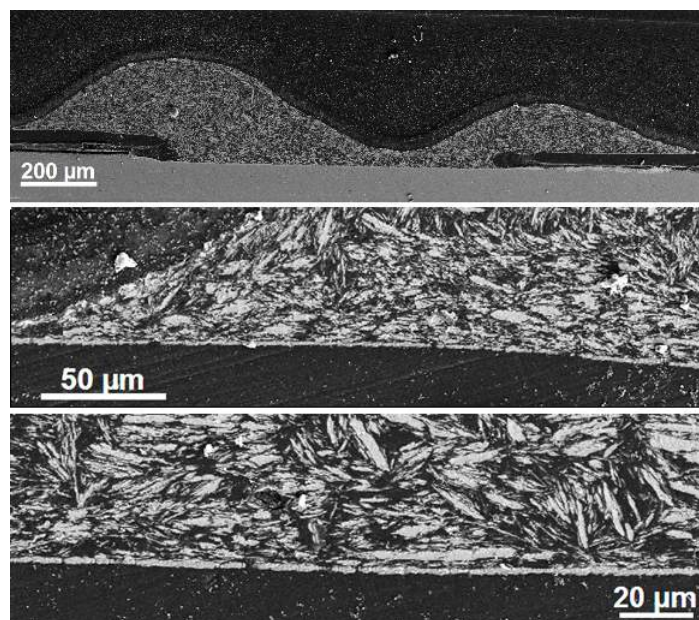


Abbildung 6.12: Stabiler ICA B-Kontakt; Komplettdarstellung (oben), linker Molybdän-Kontakt (Mitte), rechter Molybdän-Kontakt (unten)

### 6.2.3 Wirkung der Widerstandsdegradation auf den Modulwirkungsgrad

Wie in Kapitel 4 bereits erläutert wurde, konnte mit den experimentell ermittelten Kontaktwiderständen die Auswirkung auf die Modulleistung berechnet werden. Dazu wurden die Kontaktwiderstände zu dem Zellserienwiderstand hinzu addiert. Zusammen mit den restlichen Zellparametern wurde anschließend ein theoretisches Modul mit zwei Parallelsträngen mit jeweils 45 Zellen berechnet. Die resultierende Kennlinie unter den angenommenen  $1000 \text{ W/m}^2$  Einstrahlung liefert dann die Größen Modulwirkungsgrad, Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung, Gesamtserienwiderstand, Parallelwiderstand, Füllfaktor und die Modulleistung.

Auch hier soll zunächst auf das Verhalten von Verschaltungsmaterial A eingegangen werden. Die Entwicklung des widerstandsabhängig berechneten Modulwirkungsgrades erfolgt analog zur Widerstandsdegradation. Hier gibt es ebenfalls eine zunehmende Differenz der Modulwirkungsgrade bei gleicher Temperatur zwischen aufsteigender und absteigender Temperaturrampe, was zu immer stärkerer Ausprägung einer Hysterese führt (Tabelle 6.2). Ein in den frühen Zyklen erkennbares Plateau führt nicht zu einer Leistungssteigerung, sondern lediglich zu einer kurzen Stabilisierung der Wirkungsgrade. Nach Zyklus 75 ist eine Verschlechterung des berechneten Modulwirkungsgrads abhängig von der Kontaktwiderstandsentwicklung zu beobachten, die ab Zyklus 120 zunehmend stärker wird (Bild 6.13). Die Wirkungsgraddegradation bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  beläuft sich beispielsweise auf über 0,5 Prozentpunkte, womit das Modul am Ende des Bewitterungszeitraums nur noch 94 % seiner Ausgangsleistung besitzt. Der verschaltungsbedingte Temperaturkoeffizient ist am Anfang der Bewitterung sehr gering. Da die Messwertschwankung der Kontaktwiderstände in der Stabilisierungsphase erhöht ist, ließen sich die Temperaturkoeffizienten der Leistung vor Zyklus 120 nur teilweise verlässlich berechnen. Jedoch ist Bild 6.14 zu entnehmen, dass sich die errechnete Temperaturabhängigkeit der Modulleistung für die Dauer der Bewitterung in etwa verzehnfacht und damit schließlich bis zu 8 % zum Gesamttemperaturkoeffizienten eines Moduls, der bei etwa  $0,46 \text{ } \%/K$  liegt, beiträgt. Nach 1000 Temperaturzyklen ist der Modulwirkungsgrad, abhängig von der Messstemperatur, verschaltungsbedingt um 0,3 bis 0,6 Prozentpunkte zurückgegangen. In folgender Tabelle sind einige Werte für Modulwirkungsgrad und Temperaturkoeffizient für jeweils ansteigende und absteigende Temperaturrampe, was durch entsprechende Pfeile gekennzeichnet ist, aufgelistet.

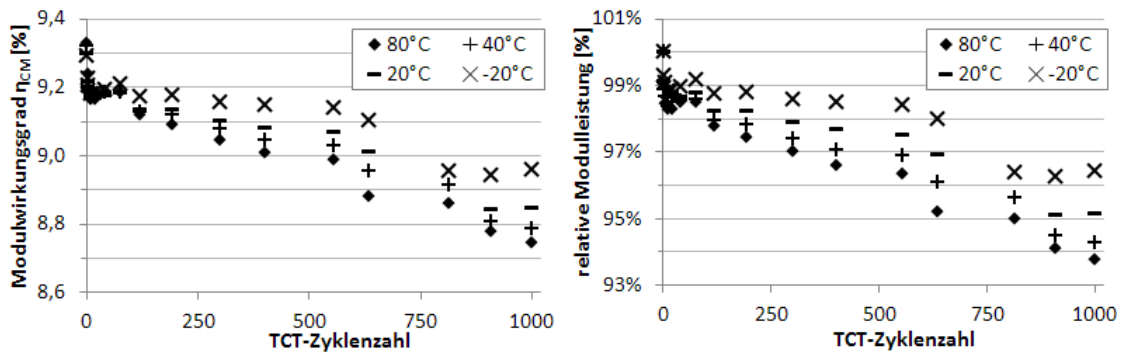


Abbildung 6.13: Entwicklung des verschaltungsabhängigen Modulwirkungsgrades (ICA A); links: absolut; rechts: relativ

T-Zyklus	$\eta_T(20\text{ °C})$ [%]	$\eta_D(20\text{ °C})$ [%]	$k_T \uparrow$ [%/K]	$k_T \downarrow$ [%/K]
1	9,299	9,287	$5,39 \cdot 10^{-3}$	$-4,01 \cdot 10^{-3}$
10	9,176	9,169	$-2,77 \cdot 10^{-3}$	
20	9,186	9,180		$-2,23 \cdot 10^{-3}$
75	9,186	9,206		$-4,21 \cdot 10^{-3}$
120	9,135	9,160	$-6,11 \cdot 10^{-3}$	$-7,63 \cdot 10^{-3}$
300	9,104	9,137	$-11,77 \cdot 10^{-3}$	$-15,82 \cdot 10^{-3}$
555	9,068	9,127	$-16,37 \cdot 10^{-3}$	$-19,25 \cdot 10^{-3}$
635	9,013	8,980	$-25,82 \cdot 10^{-3}$	$-30,03 \cdot 10^{-3}$
815	8,959	8,977	$-15,30 \cdot 10^{-3}$	$-28,26 \cdot 10^{-3}$
1000	8,848	8,869	$-31,28 \cdot 10^{-3}$	$-36,37 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.2: Liste der temperaturabhängigen Modulwirkungsgrade und Temperaturkoeffizienten (ICA A; oberhalb der gestrichelten Linie - Stabilisierungsphase)

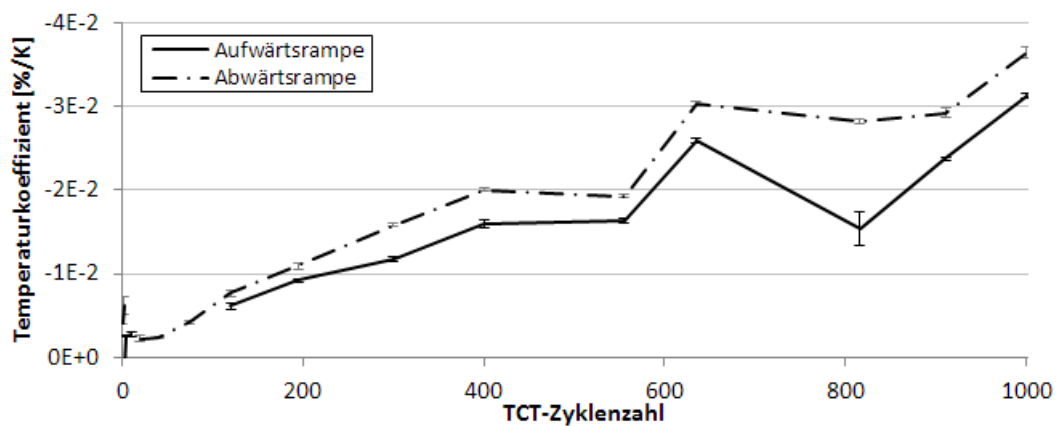


Abbildung 6.14: Veränderung des Temperaturkoeffizienten unter Zyklenbelastung (ICA A)

Für Leitklebstoff B ergibt sich nach der Berechnung der kontaktwiderstandsabhängigen Modulwirkungsgrade eine lineare Temperaturabhängigkeit. Bis Temperaturzyklus 75 steigt der berechnete Modulwirkungsgrad leicht an und verändert sich nachfolgend kaum noch, was auf die beschriebene Nachvernetzung zurückzuführen ist und sich mit den Beobachtungen aus den DMA-Messungen deckt. Nach 300 Zyklen hat  $\eta_{CM}$  ein Maximum erreicht und nimmt daraufhin sehr langsam wieder ab (Bild 6.15). Mit einer Gesamtspannweite der Effizienzen von 9,47 % bis 9,50 % beziehungsweise 0,5 % der Ausgangsleistung bei 20 °C sind diese Veränderungen aber selbst mit modernsten Sonnensimulatoren und einer relativen Genauigkeit von 1,6-2 % [18, 4] nicht messbar.

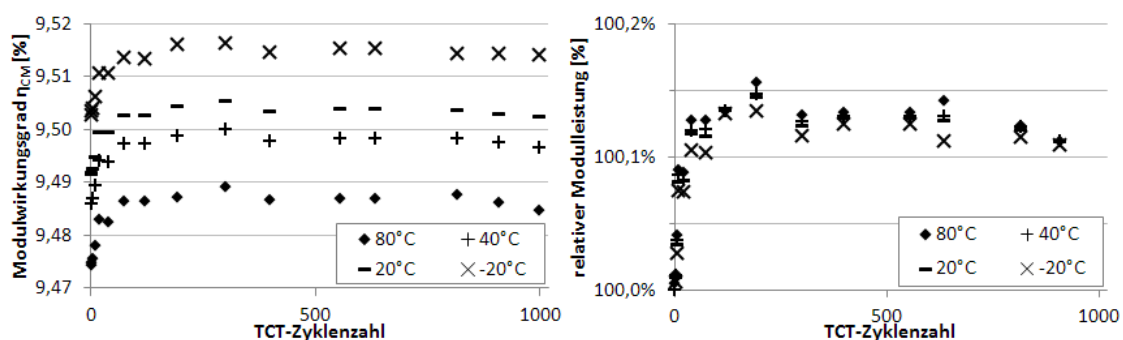


Abbildung 6.15: Entwicklung des verschaltungsabhängigen Modulwirkungsgrades (ICA B); links: absolut; rechts: relativ

Außerdem zeigen die Leistungskurven für ICA B eine deutlich schmalere bis nicht vorhandene Hysterese als die Kurven für Leitklebstoff A. Das bedeutet, dass der Wirkungsgrad eines Moduls bei einer bestimmten Temperatur für steigende oder fallende Temperaturrampe nahezu identisch ist (Tabelle 6.3). Daher wurde für die Berechnung des Temperaturkoeffizienten nicht wie bei Material A zwischen Auf- und Abwärtsrampe unterschieden.

Die verschaltungsabhängigen Temperaturkoeffizienten, die sowohl in Tabelle 6.3 als auch grafisch in Abbildung 6.16 dargestellt sind, sind sehr klein und tragen mit etwa  $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ \%}/\text{K}$  zu 0,6 % zum gesamten Temperaturkoeffizienten eines Moduls bei. Es ist innerhalb der betrachteten Bewitterungszeit im Temperaturzyklentest keine Degradation festzustellen.

T-Zyklus	$\eta_{\uparrow}(20\text{ °C})$ [%]	$\eta_{\downarrow}(20\text{ °C})$ [%]	T-Koeffizient [%/K]
1	9,492	9,492	$-2,87 \cdot 10^{-3}$
5	9,493	9,490	$-2,83 \cdot 10^{-3}$
10	9,495	9,490	$-2,73 \cdot 10^{-3}$
20	9,499	9,491	$-2,99 \cdot 10^{-3}$
75	9,503	9,503	$-2,76 \cdot 10^{-3}$
120	9,503	9,505	$-2,87 \cdot 10^{-3}$
300	9,505	9,506	$-2,81 \cdot 10^{-3}$
555	9,504	9,505	$-2,97 \cdot 10^{-3}$
815	9,504	9,504	$-2,83 \cdot 10^{-3}$
1000	9,502	9,503	$-3,00 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6.3: Liste der temperaturabhängigen Modulwirkungsgrade und Temperaturkoeffizienten (ICA B)

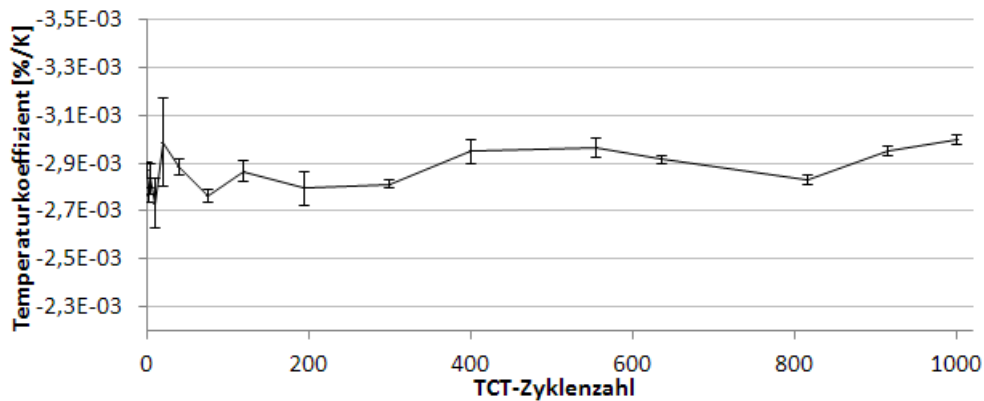


Abbildung 6.16: Veränderung des Temperaturkoeffizienten unter Zyklenbelastung (ICA B)

## 6.3 Belastung durch mechanische Verformung der Proben

### 6.3.1 Entwicklung der Kontaktwiderstände

Die flexiblen Prüflinge wurden insgesamt 20000 Biegezyklen unterzogen. Zur Auswertung wurden die Kontaktwiderstände betrachtet und zusätzlich ermittelt, wie hoch der Anteil der Proben ist, deren Kontaktwiderstand gegenüber dem Ausgangswert des Kontaktwiderstandes um einen bestimmten Prozentsatz angestiegen ist.

In den ersten 5000 Zyklen ist für die ICA A-Kontakte eine messbare Verbesserung eingetreten (Bild 6.17). Die Kontakte haben sich jedoch nicht stabilisiert, sondern zeigten darauf folgend eine stetige Verschlechterung der Messwerte.

Diagramm 6.18 zeigt, dass der Anteil der Punkte mit einem Kontaktwiderstand,

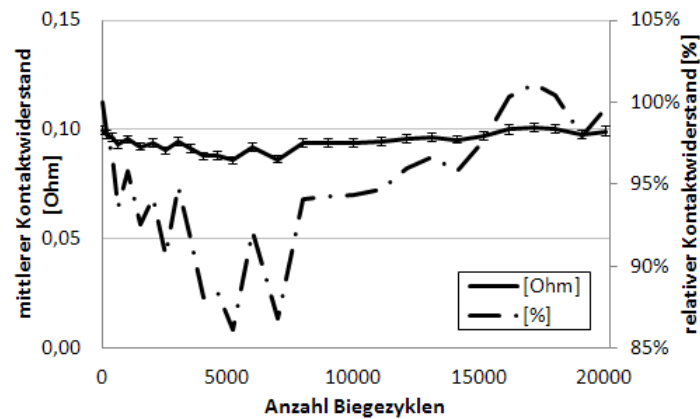


Abbildung 6.17: ICA A: Entwicklung der mittleren Kontaktwiderstände (durchgehende Linie); relative Kontaktwiderstände (Strich-Punkt-Linie)

der mindestens 5 % über dem Ausgangswert liegt, ab 8000 Biegungen anwächst. Im weiteren Verlauf kann der Grenzwert für die Einteilung der Proben weiter angehoben werden, sodass sich auch für die Bedingung, eines um 10 % angestiegenen Kontaktwiderstandes ein ähnliches Bild ergibt. Die Menge der Punkte, die um einen bestimmten Grad degradiert sind nimmt also in der zweiten Hälfte des Biegebelastungstests immer weiter zu.

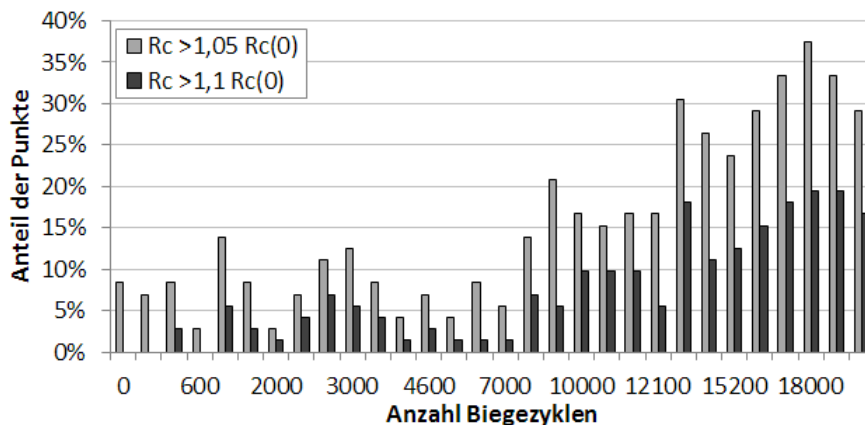


Abbildung 6.18: ICA A: Anteil der Kontakte, die im Kontaktwiderstand um mehr als um 5 % beziehungsweise 10 % zunahmen, dargestellt über der Anzahl der Biegezyklen

Es muss aber noch bemerkt werden, dass es sich bei der Schädigung durch die Verformung, deren Ursache, wie später anhand der Mikrostrukturuntersuchungen auf Risse zurückzuführen ist, um einen Langzeiteffekt handelt, der von einem weiteren Kurzeffekt überlagert wird. Die Verformung der Probe führt zu einer ständigen Bewegung der Füllpartikel des Leitklebstoffes gegeneinander und gegenüber

der Kontaktmetallisierung. Durch diese lokalen Veränderungen ist es möglich, dass dünne Zwischenschichten aufbrechen und sich durch lokal erhöhten Druck die Partikelkontakte an einzelnen Stellen verbessern können. Diese Effekte sind durch den hohen Silberfüllgrad des hier betrachteten Leitklebstoffes sehr wahrscheinlich, wodurch auch eine stärkere Messwertschwankung auftreten kann. Da es sich aber in diesen Fällen nur um momentane Kontaktverbesserungen handelt, wird die langfristige Entwicklung der Kontaktqualität durch die sich ausbreitende Schädigung dominiert.

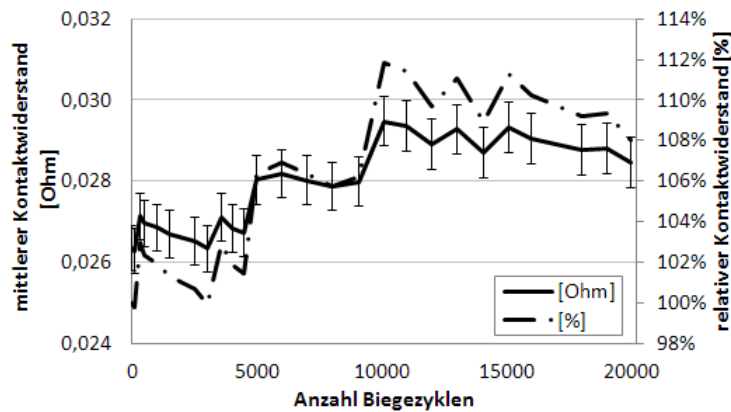


Abbildung 6.19: ICA B: Entwicklung der mittleren Kontaktwiderstände (durchgehende Linie); relative Kontaktwiderstände (Strich-Punkt-Linie)

Für ICA B zeigt Abbildung 6.19 eine graduelle, stufenartige Degradation der Kontakte. Die Auftretenshäufigkeit der geschädigten Punkte nimmt von Beginn der Belastungstests an zu. Nach 5000 Biegezyklen sind bereits über 15 % der Proben im

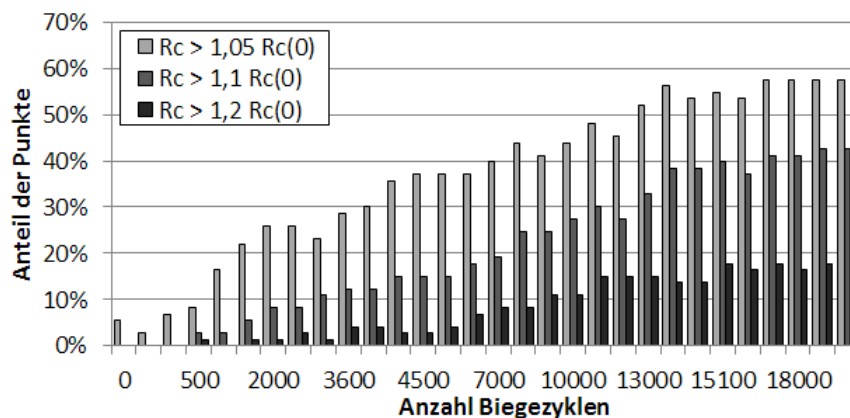


Abbildung 6.20: ICA B: Anteil der Kontakte, die im Kontaktwiderstand mehr als um 5, 10 oder 20 % zunahmen, dargestellt über die Anzahl der Biegezyklen

Kontaktwiderstand um mehr als 10 % angestiegen. Der Trend setzt sich bis zum



Schluss der Versuche fort. Dann zeigen über 40 % aller Proben eine solche Schädigung. Der Grenzwert für die Auswertung kann bis auf 120 % des Ausgangswertes des Kontaktwiderstandes angehoben werden (Abbildung 6.20). Es ergibt sich dabei, dass am Schluss der Belastungstests etwa ein Fünftel aller Proben diesen Schädigungsgrad zeigen. Für dieses Material wurde im übrigen eine deutlich geringere Schwankung der Messwerte gemessen, als für den anderen Leitklebstoff.

### 6.3.2 Mikrostrukturuntersuchungen

Zuerst soll auf die Ergebnisse der Schlifffanalyse der ICA A-Kontakte eingegangen werden. Es war ersichtlich, dass die Proben, die eine deutliche Verschlechterung zeigen, durchgängige Risse am Kontakt zum Sammelleiter aufweisen. Der in Bild 6.21 dargestellte Kontakt hat im Kontaktwiderstand um 25 % gegenüber dem Ausgangswert zugenommen. Es besteht am Sammelleiter durch den erkennbaren kompletten Abriss nur noch eine kraftschlüssige Verbindung, wodurch sich bei weitergehender Belastung der Kontakt rapide verschlechtern kann. Diese Schädigung tritt nur am Sammelleiter auf, was bei der Berechnung der verschaltungsbedingten Leistungsdegradation entsprechend berücksichtigt werden muss.

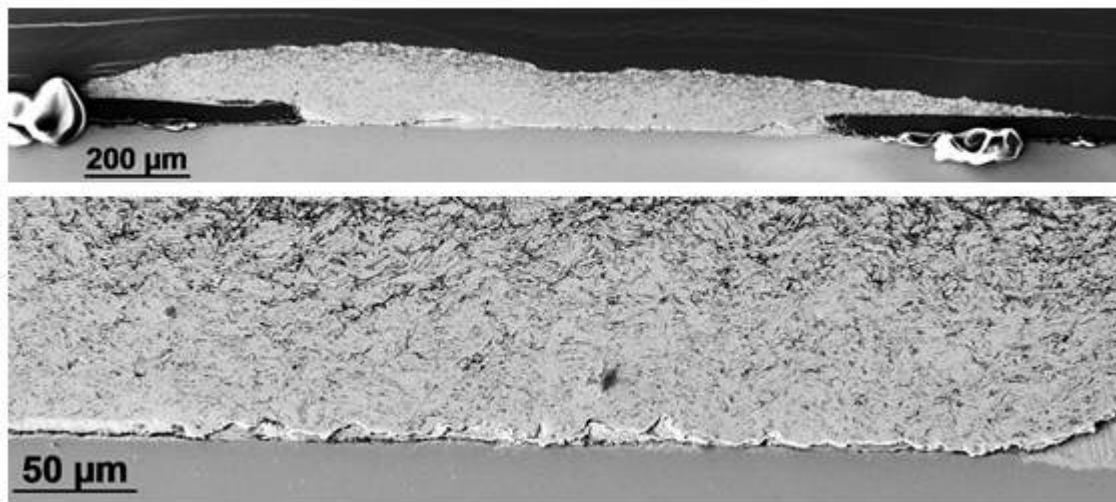


Abbildung 6.21: REM-Aufnahmen einer schlifffpräparierten Probe (ICA A)

James Constable et al. [13] haben 1999 postuliert, dass sich aufgrund der Relativbewegung der Teilchen bei mechanischer Deformation Spuren im Leitklebstoff bilden müssten. Bei der Untersuchung der Schlifffbilder waren zwar keine Spuren zu erkennen, aber selbst bei Proben, die keine messbare Kontaktdegradation zeigten, waren erste kleine Risse am Sammelleiter und auch im Klebstoffvolumen zu erkennen (Abb. 6.22). Obwohl die Schädigung vordergründig dort auftritt, handelt es sich nicht allein um ein adhäsives Versagen. Rechnerisch beträgt, im Falle einer inkompressiblen Rückseitenbarrierefolie, die Dehnung im einzelnen Kontakt während des

Biegetests  $7,3 \mu\text{m}$ . Die auftretenden Spannungen können sich einerseits in Biegerichtung gleichmäßig über die Gesamtlänge des Kontaktes verteilen oder an einer oder wenigen Stellen entladen, an denen schließlich Risse auftreten. Das Verhalten des Metallpartikel-Kunststoffkomposites ist auch abhängig von den Eigenschaften des verwendeten Polymeres und von dessen Silberfüllgrad. Falls die Haftung an den Partikeln und die Elastizität der Polymermatrix groß genug ist, kann die auftretende Relativbewegung der Partikel kompensiert werden und es würden gar keine Spuren oder mikroskopische Risse auftreten.

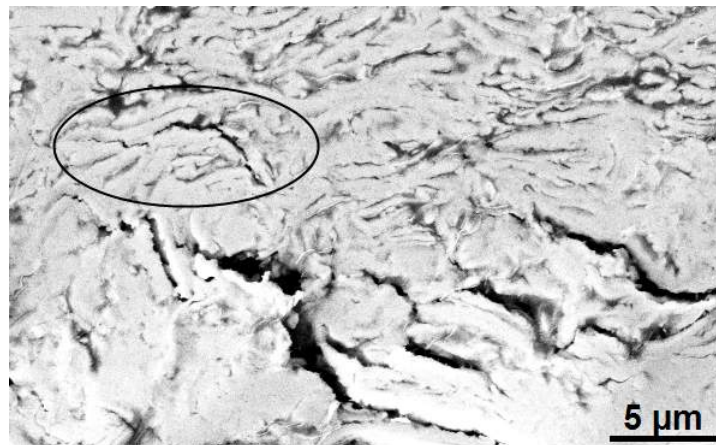


Abbildung 6.22: Detailaufnahme einer mechanisch verformten Probe mit beginnenden Rissen im ICA A-Klebstoffvolumen in Sammelleiternähe (Markierung)

Die Mikrostrukturaufnahmen des epoxidbasierten Leitklebstoffes B zeigen die gleiche Schädigungsursache. Bei den Punkten, die stark im Kontaktwiderstand zugenommen haben, zeigte sich auch hier ein vollständiger Abriss vom Sammelleiter, der nur noch einen kraftschlüssigen elektrischen Kontakt zulässt (Beispiel: Bild 6.23). Spuren in Form von Rissen oder Mikrovoids, die durch die Bewegung der Partikel entstehen konnten, waren in den Proben mit ICA B-Kontakten nicht zu erkennen. Da sich bei verschlechterten Kontakten die inneren Spannungen durch Risse am Sammelleiter entluden, war die Dehnung im Volumenmaterial nur noch gering und es traten dort keine weiteren Risse oder andere Spuren auf. Im Falle von ICA B ist die Haftung des Polymeres an den Partikeln und dessen Elastizität hoch genug, um der Biegedehnung im Klebstoffinneren standzuhalten.

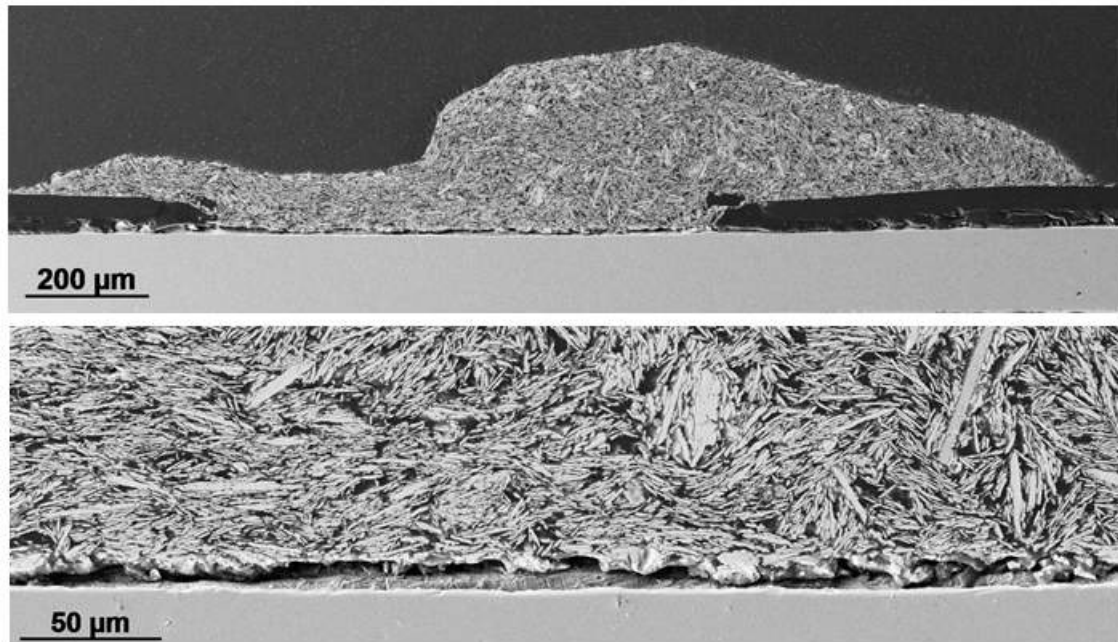


Abbildung 6.23: REM-Aufnahmen einer schliffpräparierten Probe (ICA B)

### 6.3.3 Auswirkung auf die Moduleffizienz

Bei der Berechnung der Wirkung der Kontaktdegradation auf die Modulleistung bei mechanischer Deformation wurden zwei verschiedene Ansätze verglichen. Einerseits die Parallelschaltung 12 verschiedener Punkte. Zum anderen die Auswahl eines einzelnen repräsentativen Punktes, der eine signifikante Degradation zeigt, als Modellkontakt für das gesamte Modul. Es zeigte sich erwartungsgemäß, dass bei der Berücksichtigung einer Parallelschaltung mehrerer Punkte im Serienwiderstand der Zelle der Effekt eines einzelnen stark geschädigten Punktes durch die anderen Punkte ausgemittelt wird und damit die Moduldegradation deutlich schwächer ausfällt als bei der Betrachtung eines repräsentativen Punktes im gesamten Modul. Letzteres kann als schlimmst anzunehmender Fall betrachtet werden.

Da die Risse der degradierten Proben, die mittels Schliff und Rasterelektronenmikroskopie analysiert wurden, alle am Sammelleiter auftraten, musste dies bei der Berechnung der Leistungsentwicklung im Modul berücksichtigt werden. Anders als bei den Berechnungen für die anderen Belastungstests wurde hier nur in den Zellen, die im Modul auch tatsächlich mit dem Sammelleiter kontaktiert sind, die Verschlechterung des Kontaktwiderstandes berücksichtigt. Dies sind jeweils die zwei Zellen am Anfang und am Ende der zwei quasi-parallelen Modulstrings. Bei den Zellen dazwischen wurde durchgängig der Zellkontaktwiderstand aus der Messung vor Beginn der Biegetests zugrunde gelegt. Wie man für ICA A den Diagrammen in 6.24 entnehmen kann, fällt die Degradation der Sammelleiterkontakte kaum noch ins Gewicht. Die Leistungsabnahme beläuft sich maximal auf 0,2 % der Ausgangsleistung.

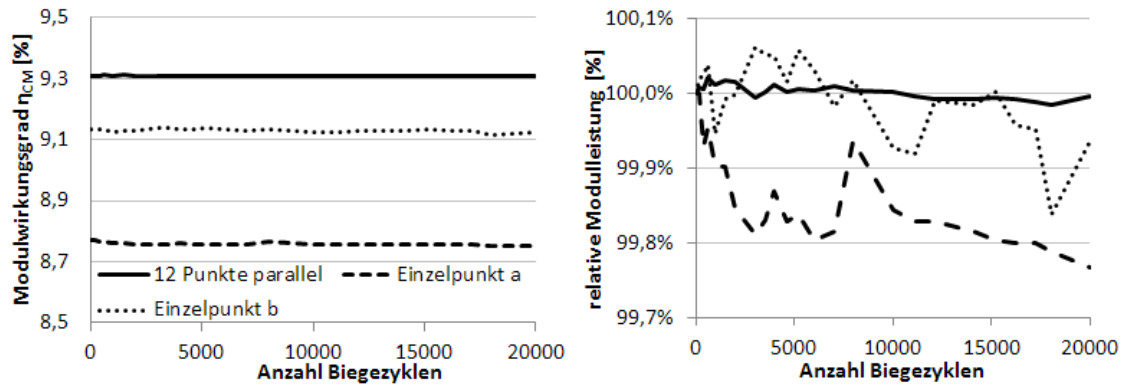


Abbildung 6.24: ICA A: Wirkung der Biegebelastung auf Modulwirkungsgrade(links) und normiert zum Ausgangswert vor der Belastung (rechts)

Für ICA B würde sich eine relative Leistungsdegradation von 0,02 % ergeben, was ein vernachlässigbarer Betrag ist. Die Gefahr, dass durch Komplettabrisse der Kontakt zur Stromabführung nach außen komplett oder teilweise ausfallen kann, konnte von der Simulation nicht erfasst werden. Auch wenn kein Leistungsverlust messbar ist, kann ein Komplettausfall der Kontakte dazu führen, dass das Modul plötzlich gar keine Leistung mehr liefert oder nur noch ein String und damit lediglich das halbe Modul aktiv ist.

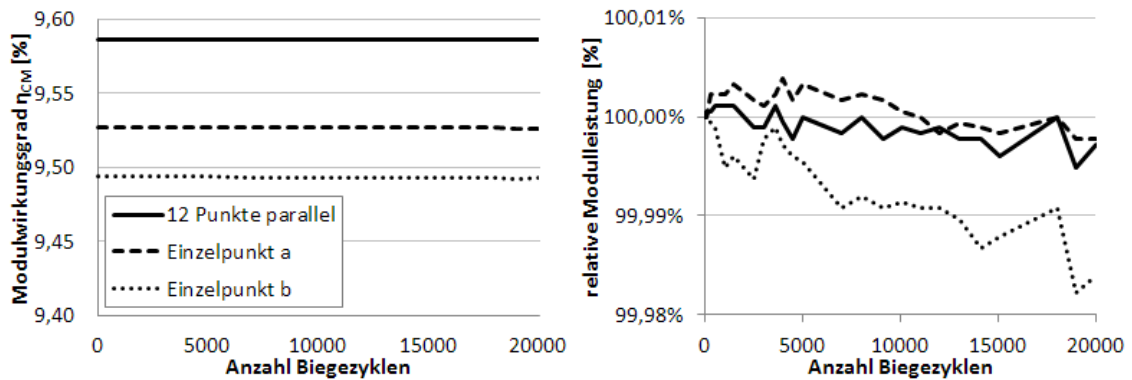


Abbildung 6.25: ICA B: Wirkung der Biegebelastung auf Modulleistungen(links) und normiert zum Ausgangswert vor der Belastung (rechts)

## 6.4 Wirkung konstanter Wärme

### 6.4.1 Entwicklung der Kontaktwiderstände

Parallel zur Durchführung der Biegetests und der später besprochenen Strombelastung wurden in regelmäßigen Abständen unbelastete Referenzproben vermessen. Diese zeigten gegenüber den Anfangswerten für Leitklebstoff A gegenüber den Kontakten, die einer Biegebelastung ausgesetzt waren, im gleichen Zeitraum von 30 Tagen eine deutlich stärkere Verschlechterung des Kontaktwiderstandes von 10 %. Das Verhalten dieser Referenzmuster lässt sich mit Blick auf die Resultate einer Lagerung bei konstanter Wärme etwas besser verstehen, da es sich dort um sehr ähnliche Umstände handelt und die Temperatur lediglich tiefer liegt. Daher werden die Referenzmuster in diesem Abschnitt wie Proben, die bei einer konstanten Temperatur von 25 °C gelagert wurden, behandelt. Weiterhin werden einer Temperatur von 85 °C ausgesetzte Prüflinge betrachtet.

Im Kontaktwiderstand wurde bei Leitklebstoff A, wie bereits angemerkt, eine deutliche Verschlechterung beobachtet. Bei den Proben, die bei Raumtemperatur lagerten, betrug der prozentuale Anstieg des gemittelten Kontaktwiderstandes 44 % (Bild 6.26). Der mittlere Kontaktwiderstand der Proben steigt, für die Kontakte, die einer Temperatur von 85 °C ausgesetzt waren, im Messzeitraum um 64 % . Die Alterungsprozesse verlaufen gegenüber den unter Raumtemperatur gelagerten Proben deutlich verstärkt, was auch die Schädigungshäufigkeit in Abbildung 6.27 zeigt. Bei beiden Temperaturen waren über 80 % der Kontakte, also fast alle, von einer ausgeprägten Kontaktdegradation betroffen.

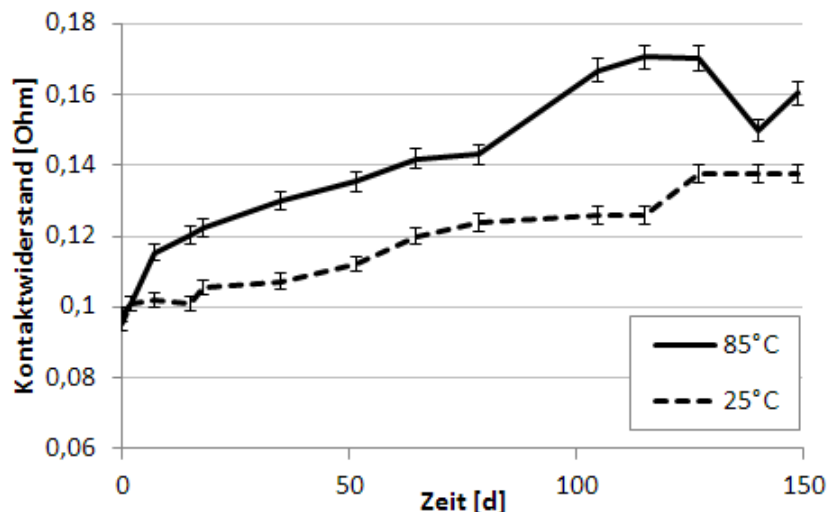


Abbildung 6.26: Entwicklung der Kontaktwiderstände bei Lagerung unter konstanter Temperatur (Material A)

Da die Möglichkeit besteht, dass es sich um einen Degradationsprozess im Leitklebstoffvolumen handeln könnte, wurde in Anbetracht der vorliegenden Daten für

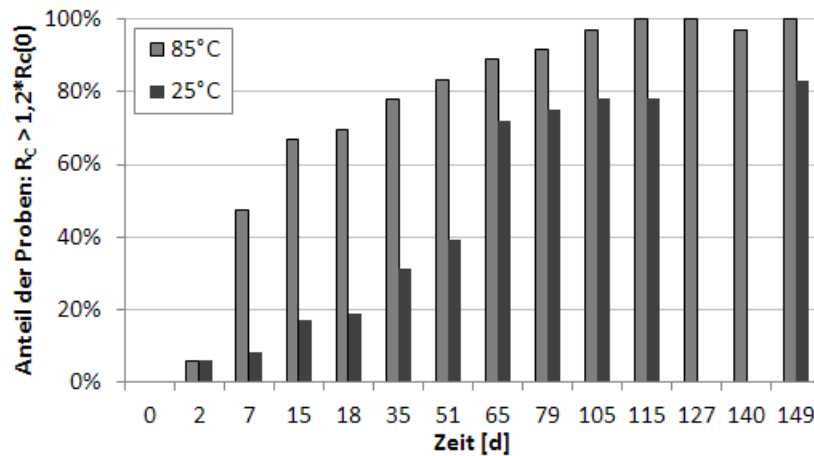


Abbildung 6.27: Schädigungshäufigkeit bei zunehmender Lagerdauer und konstanter Temperatur (Material A)

die Kontaktwiderstände für dieses Verschaltungsmaterial zusätzlich die Entwicklung der Leitfähigkeit neu betrachtet. Dafür wurden ältere Leitfähigkeitsproben, die nach ihrer Vermessung über 270 Tage bei konstanter Temperatur von 25 °C eingelagert wurden, noch einmal vermessen. Da die Kontaktwiderstände unter Raumtemperatur bereits nach 20 Tagen eine deutliche Steigerung zeigen, müsste im Falle eines Volumeneffektes nach einer so langen Lagerzeit eine starke Erhöhung des spezifischen Widerstandes nachzuweisen sein. Die Ergebnisse in Diagramm 6.28 zeigen hingegen, dass die spezifischen Widerstände der betrachteten Proben in der Zeit leicht sank. Damit kann der Einfluss einer Degradation im Klebstoffvolumen ausgeschlossen werden.

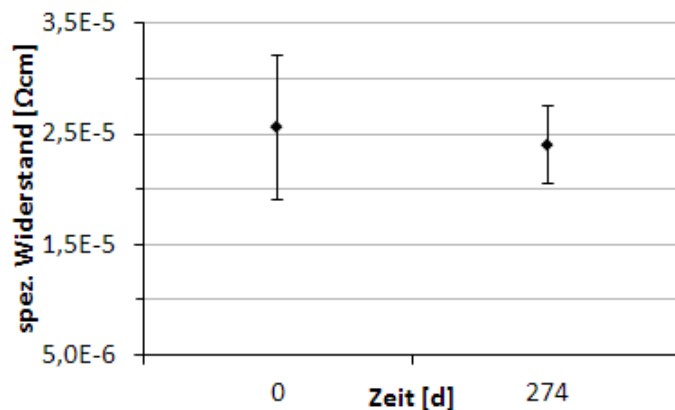


Abbildung 6.28: Spezifischer Widerstand von ICA A nach Lagerung

Wenn die Verläufe der Kontaktvermessungen für ICA B gegenübergestellt werden (Bild 6.29), ist erkennbar, dass sich die Widerstandsmesswerte für die höherer Temperatur ausgesetzten Proben durchschnittlich um 10 % verbesserten, während die-

se bei Raumtemperatur praktisch unverändert blieben. Der beobachtete Nachhärtungsprozess des Klebstoffes war nach 70 Tagen abgeschlossen und die Messwerte veränderten sich nachfolgend kaum noch. Da alle Punkte ein sehr stabiles Verhalten zeigen, ist eine Darstellung der Schädigungshäufigkeit nicht sinnvoll.

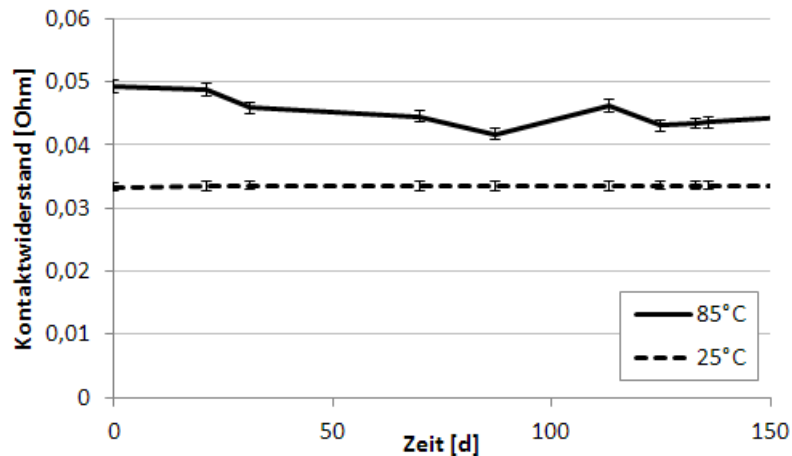


Abbildung 6.29: Entwicklung der Kontaktwiderstände bei Lagerung unter konstanter Temperatur (Material B)

## 6.4.2 Mikrostrukturuntersuchungen

Da die Ursachenfindung zur Degradation der ICA A-Kontakte umfangreicher ist, wird bei der Betrachtung der Mikrostrukturaufnahmen zuerst auf Leitklebstoff B eingegangen.

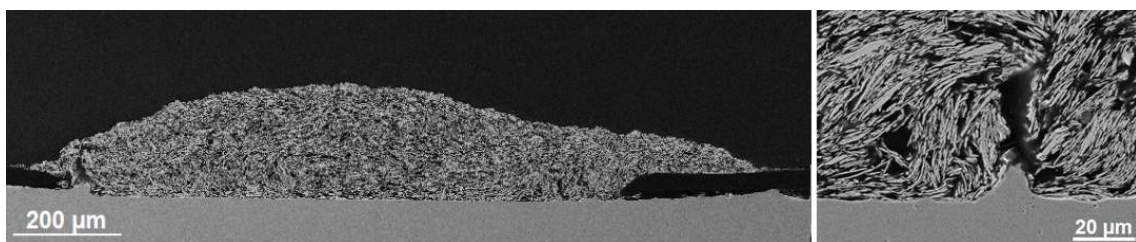


Abbildung 6.30: Mikrostrukturaufnahme eines ICA B - Kontaktes mit Detail (rechts)

In Abbildung 6.30 ist der Querschnitt einer bei 85 °C bewitterten Probe abgebildet. Es ist gut zu sehen, dass innerhalb des Sammelleiters ein Diffusionsprozess ablief, der dazu führte, dass die Silberschicht an der oberen Grenzfläche zum Kontakt dünner wurde. Dazu kommt die Beobachtung, dass sich die Oberfläche des Leiters an auftretenden Leitklebstoff-Voids verformte. Abseits von derartigen strukturellen

Merkmale bleibt die Grenzfläche zwischen Sammelleiter und Leitklebstoff glatt. Mittels eines EDX Linescans konnte die Dicke der Silberdeckschicht des Sammelleiters vermessen werden. Es zeigte sich, dass die obere Silberschicht nur noch etwa  $0,8 \mu\text{m}$  dick ist, was etwa einem Drittel der den in Abschnitt 5.2 gemessenen Dicken der Silberdeckschicht entspricht.

Schliffaufnahmen einer Probe, die bei Raumtemperatur gelagert wurde, sind in Bild 6.31) dargestellt. In manchen Bereichen, besonders nahe Übergängen oder bei geringer Leitklebstoff-Schichtdicke, ist die Sammelleiteroberfläche unregelmäßiger. An der Grenzfläche zum Leitklebstoff konnte eine Schichtdicke von etwa  $2,7 \mu\text{m}$  gemessen werden, was noch im Bereich der ursprünglichen Schichtdicken liegt.

Risse oder Bruch der Molybdänschicht konnten bei diesen Untersuchungen in den mit ICA B verschalteten Proben nicht entdeckt werden. Der thermische Mismatch, der bei Thermozyklen noch negative Auswirkungen hatte, spielt bei stabilen Temperaturen offenbar keine Rolle. Hier soll noch bemerkt werden, dass für dieses Verschaltungsmaterial in 5.3.1 ein höherer Verlustfaktor gemessen wurde, was eine leichtere Relaxation unter stationären Bedingungen ermöglicht.

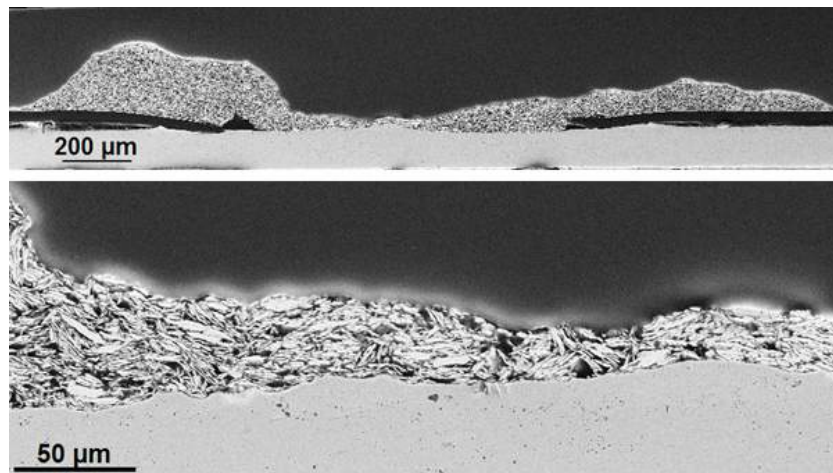


Abbildung 6.31: Mikrostrukturaufnahme einer bei Raumtemperatur gelagerten Probe (ICA B)

Die beobachtete Diffusion und lokale Oberflächenänderung am Sammelleiter hat jedoch offensichtlich keinen Einfluss auf die Entwicklung der Kontaktwiderstände.

Bei den mit Leitklebstoff A verschalteten Kontakten, die bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  lagerten, ist die Diffusion am Sammelleiterkontakt deutlich stärker ausgeprägt (Abbildung 6.32). Es ist auffällig, dass die Sammelleiteroberfläche sehr ungleichmäßig ist und stellenweise in das Leitklebstoffvolumen hineinreicht. Aufgrund des hohen Silberfüllgrades kann angenommen werden, dass das Kupfer des Sammelleiters nicht nur durch die Silberplattierung desselben diffundiert, sondern möglicherweise auch in das Silber des Leitklebstoffes, was die außergewöhnliche Unebenheit mit Erhebungen von bis zu  $10 \mu\text{m}$  erklärt. In Kontakten des Leitklebstoffes B waren im



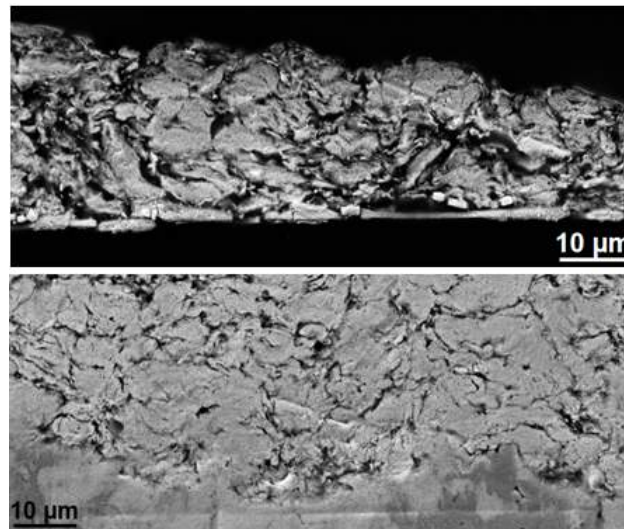


Abbildung 6.32: Details der Mikrostrukturaufnahmen eines Kontaktes unter 25 °C gelagert; starke Fragmentierung des Molybdän-Rückkontaktes (oben); Diffusion des Kupfers in ICA-Volumen (unten)

Vergleich nur Unebenheiten der Sammelleitoberfläche mit Erhebungen von maximal 2,4 µm über die Leiteroberfläche messbar. Aus diesem Grunde konnte die noch vorhandene Dicke der deckenden Silberschicht des Sammelleiters nicht zufriedenstellend bestimmt werden. In der Leitklebstoffverbindung ist weiterhin eine starke Fragmentierung des Molybdän-Rückkontaktes zu erkennen, wobei an den betreffenden Stellen die Fragmente etwas angehoben erscheinen. Ob dies tatsächlich mit dem starken Widerstandsanstieg zusammenhängt, kann jedoch erst nach Analyse der äquivalenten Proben, die erhöhter Temperatur ausgesetzt wurden, beurteilt werden.

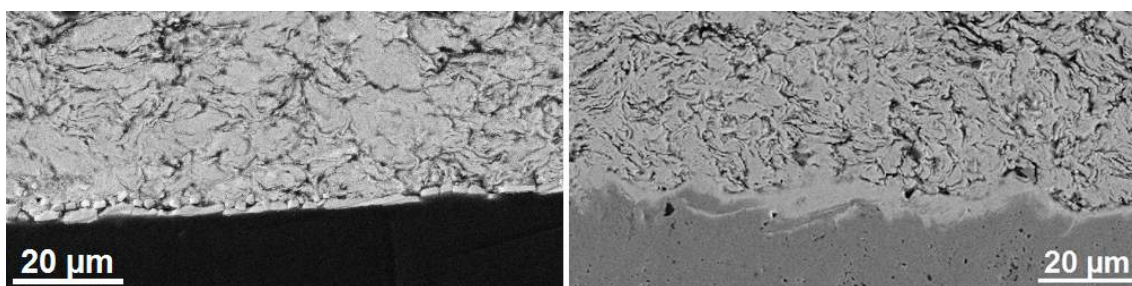


Abbildung 6.33: Details der Mikrostrukturaufnahmen eines ICA A -Kontaktes bei 85 °C gelagert; starke Fragmentierung des Molybdän-Rückkontaktes (links); Diffusion des Kupfers in ICA-Volumen (rechts)

In den Schliffaufnahmen (Bild 6.33) der ICA A-Proben, die einer Temperatur von 85 °C ausgesetzt waren, sind auf den ersten Blick keine deutlichen Schädigungen in Form von Rissen sichtbar. Wie schon bei Raumtemperatur beobachtet, ist auch hier

zu erkennen, dass die Grenzfläche Sammlerleiter-Leitklebstoff sehr ungleichmäßig ist und es an einigen Stellen tiefe Einbuchtungen in das Klebstoffvolumen von bis zu  $12\ \mu\text{m}$  Höhe gibt. Dies kann hier ebenfalls bedeuten, dass das Kupfer des Sammlerleiters bis in den Leitklebstoff eingedrungen ist. Dadurch verarmte das Volumen des Sammlerleiters an Kupfer und nahe der Oberfläche waren gehäuft Kirkendall-Voids zu erkennen (Abbildung 6.34). Da durch diesen Prozess der Kontakt zum Sammlerleiter jedoch nicht geschädigt wird, sondern sich durch die größere Fläche eher verbessern müsste, sind andere Faktoren für die starke Kontaktverschlechterung verantwortlich. Auch hier ist eine Fragmentierung der Molybdänschicht des-Zellrückkontaktes feststellbar. Die Bruchstücke wurden teils um bis zu  $2,3\ \mu\text{m}$  angehoben. Der Strompfad aus dem Kontakt hinaus ist bei einer Mo-Schichtdicke von etwa  $1\ \mu\text{m}$  Dicke damit unterbrochen.

Da die Kontakte unter mechanischer Verformung oder Temperaturwechselbelastung aber deutlich langsamer degradieren, liegt die Vermutung nahe, dass gewisse periodisch auftretende Spannungen im Kontakt auch eine bedingt stabilisierende Wirkung haben können. Wenn die Spannungsverhältnisse und -richtungen im Kontakt beachtet werden, gibt es eine mögliche Erklärung für die ungewöhnliche Kontaktverschlechterung. Leitklebstoff A zeigt bei Aushärtung einen messbar starken Schrumpf von 24 % in Vertikalrichtung (Abschnitt 5.3.1). Es ist also denkbar, dass dadurch Spannungen im Kontakt gespeichert werden und langsam über die ICA-Molybdän-Grenzfläche entladen und nach und nach zu Schädigungen an dieser Stelle führen. Der überwiegend sehr kleine Verlustfaktor des Materials deutet zudem auf eine geringe Relaxation des Materials hin.

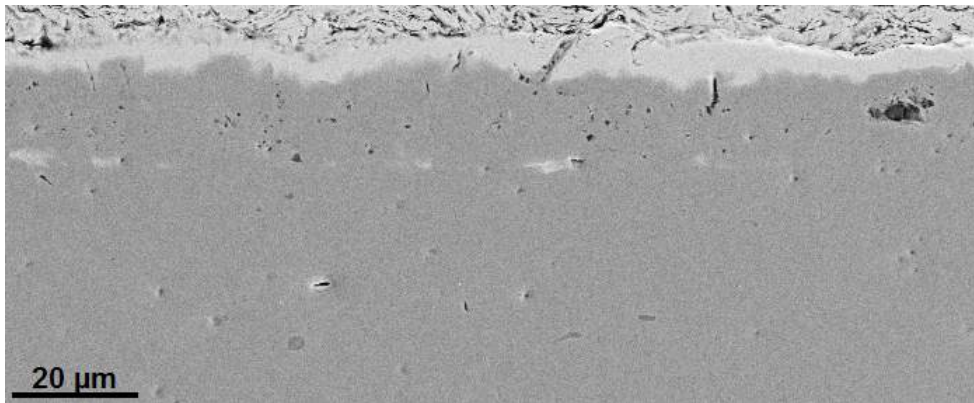


Abbildung 6.34: Verformung der Sammlerleiteroberfläche mit Voids am Kontakt zu Material A

### 6.4.3 Entwicklung des berechneten Modulwirkungsgrades

Die Entwicklung der berechneten Modulwirkungsgrade ist für ICA A in Abbildung 6.35 und für ICA B in Abbildung 6.36 dargestellt. Bei einer Modullagerung unter

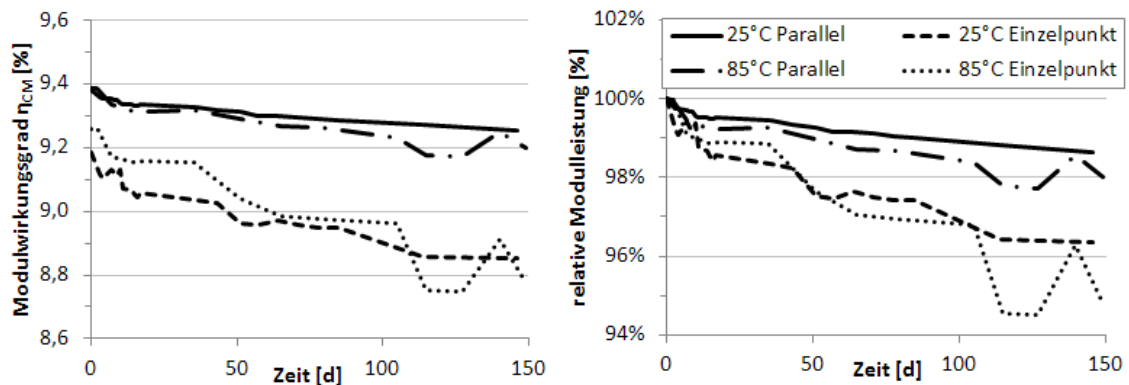


Abbildung 6.35: Entwicklung des berechneten Modulwirkungsgrads bei Lagerung bei 25 beziehungsweise 85 °C (ICA A)

Raumtemperatur resultiert für die berechneten Module, die mit Leitklebstoff A verschaltet würden, eine Verschlechterung des Wirkungsgrades von ursprünglich 9,38 auf 9,25 %. In diesem Fall wurden die jeweiligen Zellkontaktwiderstände aus 12 vermessenen Punkten, die als parallel verschaltet angenommen wurden, berechnet. Der schlimmst anzunehmende Fall, in dem für alle Verschaltungspunkte im Modul ein repräsentativer Kontakt ausgewählt wurde, bewirkt alleine die Lagerung bei 25 °C eine Veränderung des Wirkungsgrades von 9,19 auf 8,85 %.

Bei Einfluss einer konstanten Temperatur von 85 °C ergab sich mit einem aus 12 unterschiedlichen Parallelkontakten berechneten Zellkontaktwiderstand eine Leistungsveränderung von 9,39 auf 9,18 %. Dies entspricht 2 % der Ausgangsleistung. Bei der Betrachtung eines Serienwiderstandes aus einem repräsentativen, relativ stark degradierten Kontakt, würde das Modul im schlimmsten Fall von einem Ausgangswirkungsgrad von 9,26 % bis zu 0,5 Prozentpunkte verlieren.

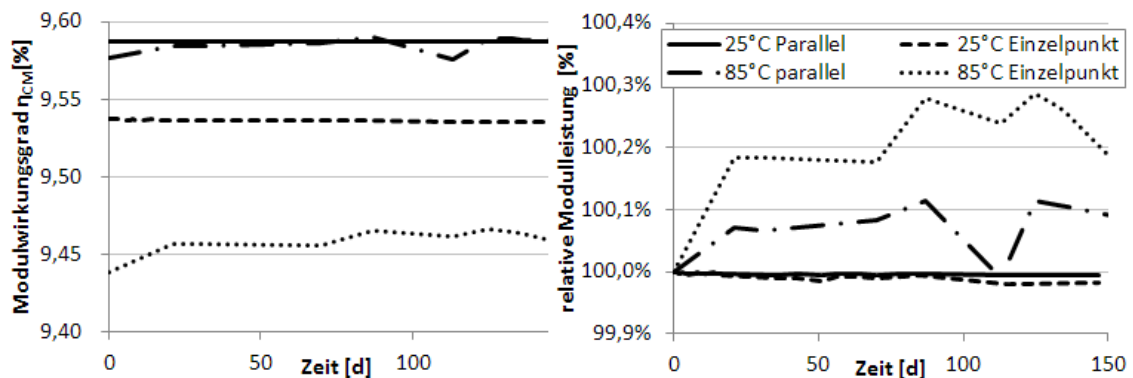


Abbildung 6.36: Entwicklung des berechneten Modulwirkungsgrads bei Lagerung bei 25 °C beziehungsweise 85 °C (ICA B)

Die mit ICA B-Kontaktwiderständen berechneten Module würden sich bei Raumtemperatur erwartungsgemäß sehr stabil verhalten. Wenn der Zellkontaktwider-

stand, dem realistischeren Fall entsprechend, aus 12 unterschiedlichen Punkten der Messreihe berechnet wird, ergibt sich keine Wirkungsgradänderung. Für den schlimmsten Fall wurde zur Ermittlung des zellseitigen Kontaktwiderstandes ein Punkt berücksichtigt, der die größte nachteilige Widerstandsveränderung zeigt, wobei auch hier kaum eine Degradation zu messen war (von 3,37 auf 3,41 m $\Omega$ ). Daher ergab sich eine Wirkungsgradänderung von 9,537 auf 9,535 % was einer relativen Veränderung von 0,017 % gegenüber dem Ausgangswert entspricht. Auch hier liegt diese „Degradation“ weit innerhalb der Messunsicherheit eines Sonnensimulators der Klasse A oder besser [4, 18].

Wenn für die Betrachtung einer erhöhten Umgebungstemperatur die gemessenen Kontaktwiderstände von Leitklebstoff B zur Berechnung der Modulleistung herangezogen werden, ist ebenfalls keine bemerkenswerte Veränderung zu erkennen. Im realistischen Fall von 12 verschiedenen parallelen Kontakten pro Zelle verändert sich die Moduleffizienz rechnerisch um 0,006 Prozentpunkte. Wenn der Zellkontaktwiderstand aus einem repräsentativen Einzelpunkt berechnet wird, steigt der Wirkungsgrad Wert im betrachteten Zeitraum von 150 Tagen um 0,042 Prozentpunkte, was noch immer innerhalb der Messgenauigkeit moderner Sonnensimulatoren liegt. Bei beiden Berechnungsmethoden fällt auf, dass sich die Leistung des theoretischen Moduls bei erhöhter Temperatur um 0,1 bis 0,2 % verbessert. Diese, durch eine Nachvernetzung des Leitklebstoffes bedingte Verbesserung war bereits in der Kontaktwiderstandsentwicklung zu erkennen und tritt bei Raumtemperatur noch nicht auf.

## 6.5 Strombelastung

### 6.5.1 Entwicklung der Kontaktwiderstände

In der Entwicklung der Kontaktwiderstände unter einer insgesamt 1000-minütigen Strombelastung zeigen beide Leitklebstoffe ein sehr gegensätzliches Verhalten. Bei Material A wurde, wie in Abbildung 6.37 dargestellt, bei allen Bestromungsstufen eine Verschlechterung der Kontakte gemessen. Wenn die Stromlast mindestens 1200 mA beträgt, tritt ein noch steilerer Anstieg der Messwerte ein.

Die Kontaktwiderstände der ICA B-Kontakte verhalten sich dagegen sehr stabil (Bild 6.38). Da die Probenzahl für jede Bestromungsstufe auf 10 Punkte beschränkt war, liegen die Median-Werte zwar auf verschiedenen Niveaus, die jedoch jeweils keine besondere Veränderung zeigen. Einzig die Kurve für eine Strombelastung von 1400 mA fällt deutlich ab, um sich nach etwa 400 Minuten zu stabilisieren. Bei einer Stromlast von 1200 mA trat bei einzelnen Kontakten bereits eine Verbesserung ein. Im Vergleich der mit unterschiedlichen Leitklebstoffen hergestellten elektrischen Kontakte liegen also zwei gegenläufige Prozesse vor: Einerseits eine destruktive Veränderung der Kontakte und andererseits ein Prozess, der die Kontakte nachhaltig verbessern kann. Die Ursache lässt sich mittels Schliifpräparation und REM-Analyse

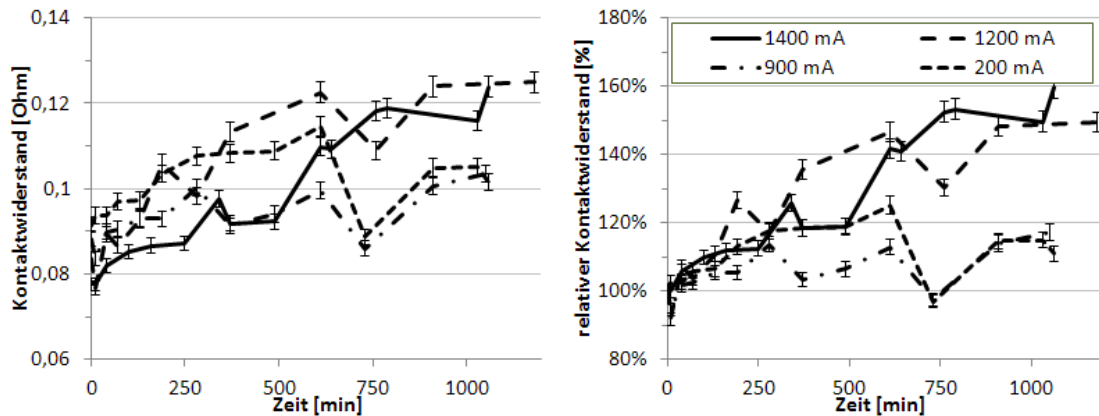


Abbildung 6.37: Kontaktwiderstandsveränderung unter Strombelastung im Vergleich (ICA A)

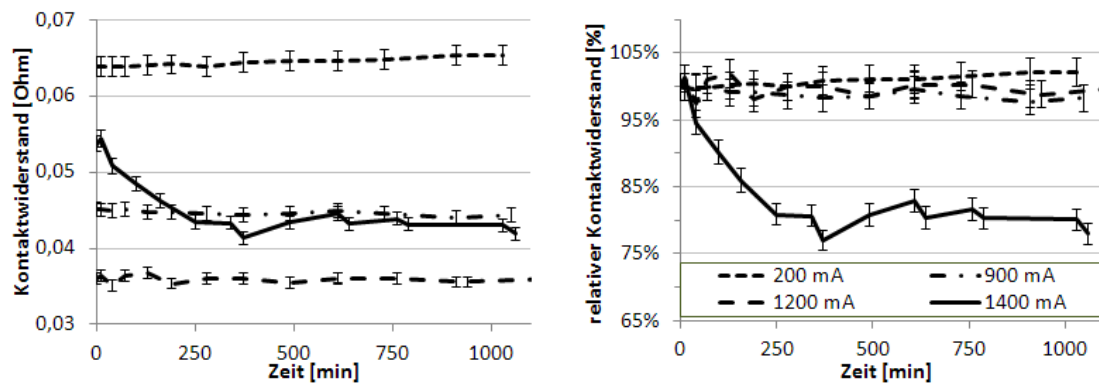


Abbildung 6.38: Kontaktwiderstandsveränderung unter Strombelastung im Vergleich (ICA B)

finden.

Es muss noch bemerkt werden, dass während der Belastungsphasen unabhängig vom gewählten Verschaltungsmaterial eine starke Erhitzung der Proben eintritt. In der Bilderreihe 6.39 ist zu erkennen, in welchen Größenordnungen die Temperaturen in der Probe mit steigender Stromstärke liegen. Während sich die Probe bei 200 mA nur leicht über Raumtemperatur erhitzt hat, treten ab 1200 mA Temperaturen oberhalb von 100 °C auf. Daneben ist auch eine zunehmende Trübung im Modul zu erkennen, sowie einzeln auftretende Schmorspuren, wie sie auch in Solarmodulen mit nach Verschattung auftretenden Hotspots (Kurzschlüsse durch den Absorber) oder durch gehäuftes Kontaktversagen auftreten können.

Obwohl kein direkter Bezug zu den eigentlichen Zellkontaktpunkten besteht, es sich jedoch um eine *verschaltungsbedingte* Alterungserscheinung handelt, soll an dieser Stelle noch kurz auf die Ursache der Trübungen eingegangen werden. Nach der Schliffpräparation war an einigen Proben eine durchsichtige herausquellende gelar-

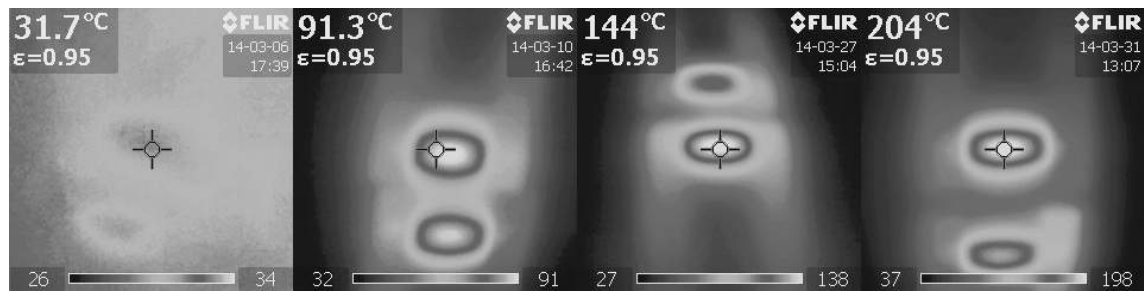


Abbildung 6.39: Temperaturentwicklung bei verschiedenen Bestromungsstufen, von links nach rechts: 200 mA, 900 mA, 1200 mA, 1400 mA

tige Substanz aufgefallen (Bild 6.40, links), die in Proben aus anderen Versuchen nicht auftrat. Es könnte sich hierbei sowohl um thermisch zersetztes Material aus der Barrierefolie oder dem Einbettmaterial handeln, als auch aus der Klebeschicht der Zelle stammen. Nachdem ein weiteres Stück aus einer Probe herausgeschnitten wurde, ließ sich das Stück des Modulsandwiches sehr leicht auseinander lösen. Bei der getrübbten Substanz handelte es sich um thermisch zersetztes Einbettmaterial, das dadurch seine Klebewirkung verloren hat.

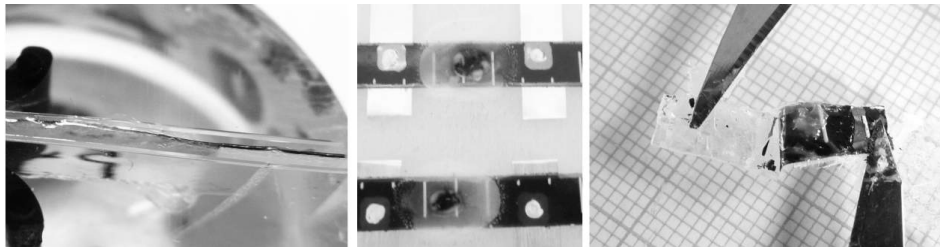


Abbildung 6.40: Schädigung der Modulverkapselung durch strombedingte Wärmeentwicklung

Dieser Prozess lief bei allen, hohen Strömen ausgesetzten, Proben ab. Daher tritt, auch wenn die Kontakte teilweise nicht geschädigt werden, bei so hohen lokalen Stromstärken trotzdem eine Schädigung im Modul ein, welche die Verkapselung zerstört und damit die vorgeschriebene Isolation des Modules laut IEC 61730 [5] nicht mehr gewährleistet ist. Dies stellt ein Sicherheitsrisiko für den weiteren Betrieb des Moduls dar.

### 6.5.2 Mikrostrukturuntersuchungen

Die Mikrostrukturaufnahmen einiger ausgewählter Proben dieser Belastungstests zeigen sehr unterschiedliche innere Veränderungen. Die präparierten Proben des Leitklebstoffes A (beide nach Strombelastung von 1,4 A) zeigten lange Abrisse des Verschaltungsmaterials von der Molybdänbeschichtung. In einer Probe, die im Kon-

taktwiderstand von 70 auf 102 m $\Omega$  gestiegen ist, waren dazu vereinzelt auch Schäden der Polyimidfolie zu erkennen (Abb. 6.41). Dies kann auf die bereits erwähnte joulesche Wärmeentwicklung zurückgeführt werden. Daneben ist bei einer stark degradierten Probe, deren Kontaktwiderstand von 52 auf 136 m $\Omega$  auf das nahezu Dreifache gestiegen ist, in Abbildung 6.42 eine Fragmentierung der Molybdänschicht zu beobachten.

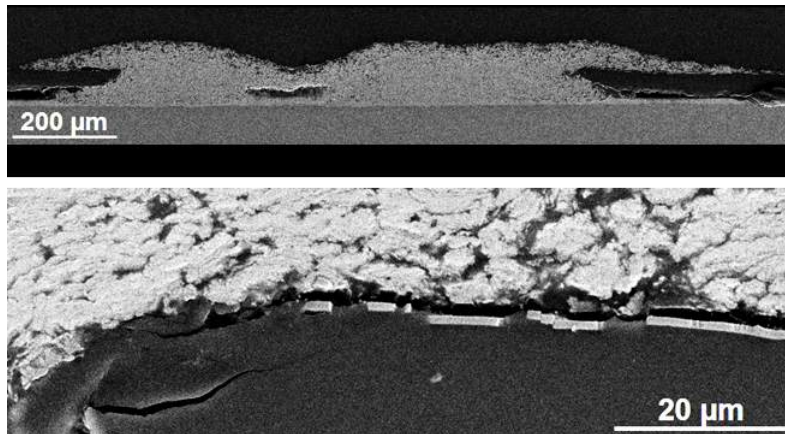


Abbildung 6.41: Probe mit ICA A nach Strombelastung, mit Klebstoffabriss und Polyimid-Schädigung

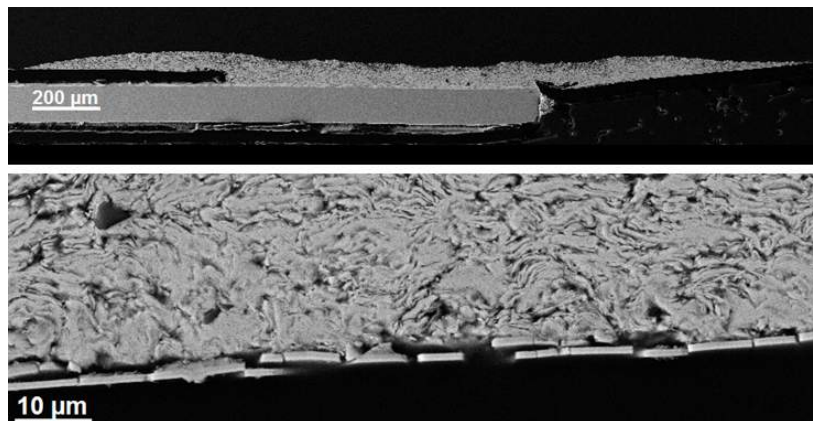


Abbildung 6.42: Probe mit ICA A nach Strombelastung, mit erkennbarem Klebstoffabriss und Fragmentierung der Molybdänschicht

Da einige Proben des Leitklebstoffes B nach der Strombelastung eine deutliche Kontaktverbesserung zeigen, müssen hier bestimmte interne Veränderungen im Klebstoffvolumen eine begünstigende Wirkung haben. In Abb. 6.43 sind links Mikrostrukturaufnahmen einer Probe zu sehen, deren Kontaktwiderstand nach Strombelastung von 80 auf 20,4 m $\Omega$  auf ein Viertel des Ausgangswertes gesunken ist. Über dem aufgenommenen Probenquerschnitt ergibt sich eine tatsächliche

Silber-Molybdän-Kontaktlänge von etwa  $53 \mu\text{m}$  bei einer vermessenen Gesamtlänge der ICA-Molybdän-Klebeverbindung von  $559 \mu\text{m}$ . Dies entspricht einem metallischen Kontaktanteil von 9,4 %. Verglichen mit dem an früherer Stelle ermittelten metallischen Kontaktverhältnis unbelasteter Proben (Abschnitt 5.4.1) zum Mo-Rückkontakt von etwa 3 % ist dies eine deutliche Verbesserung. Ergänzend fällt auf, dass sich bei dieser Probe auf der Molybdänschicht inhomogene Silberablagerungen gebildet haben. Mittels EDX-Analyse mehrerer Ablagerungen, konnte an einer dieser Stellen ein lokaler Gewichtsanteil von bis zu 72,2 % Silber nachgewiesen werden. Bei dem in Bild 6.44 dargestellten direkt benachbarten Kontaktpunkt hat sich der Kontaktwiderstand nur leicht von  $53,7$  auf  $49,7 \text{ m}\Omega$  verbessert. Auch hier konnte mit 6,5 % gesamten kontaktierten Länge ein höherer Anteil metallischer Kontakte zwischen den Silberpartikeln und der Molybdänschicht gemessen werden. Jedoch waren die im Nachbarpunkt beobachteten Ablagerungen nicht zu erkennen. Im nächsten Kontaktpunkt wurde wiederum eine Halbierung des Kontaktwiderstandes von  $53,8$  auf  $24 \text{ m}\Omega$  gemessen und es sind erneut Ablagerungen auf der Mo-Schicht zu erkennen. Ausschnitte des Leitklebstoff-Molybdän-Kontaktes dreier benachbarter Punkte sind in Abbildung 6.45 dargestellt.

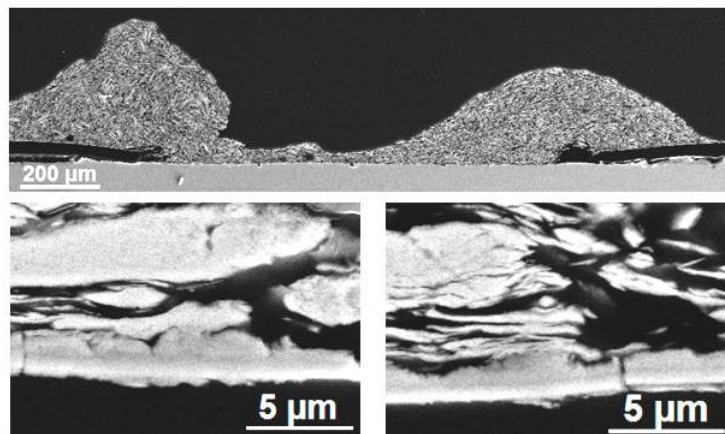


Abbildung 6.43: Probe mit ICA B nach Strombelastung, Kontaktwiderstand stark verbessert

Während der Bestromungsphasen wurden die Punkte in Reihe verschaltet, wobei der Strom immer über zwei Punkte entlang des Zellrückkontaktes floss und über nach außen geführte Bändchen und gelötete Drähte mit dem nächsten Kontaktpaar verbunden war. Daher änderte sich die Stromrichtung von Punkt zu Punkt. Im Detail wirkte der Molybdän-Rückkontakt beim ersten besprochenen Kontakt als lokale Anode und der Sammelleiter als Kathode, was im übrigen dem Fall eines beleuchteten Moduls entspricht. Im zweiten Kontakt ist es umgekehrt. Es ist also anzunehmen, dass die Silberablagerungen auf der Molybdänschicht mit der während der Belastungstests angelegten Stromrichtung im Zusammenhang stehen und die



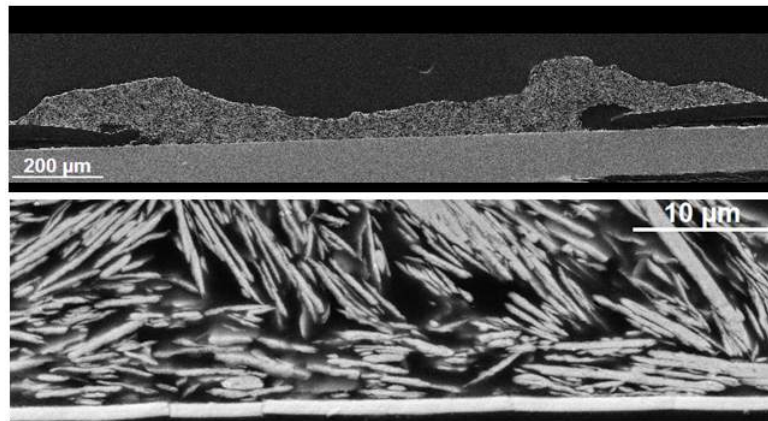


Abbildung 6.44: Probe mit ICA B nach Strombelastung, Kontaktwiderstand stabil

Folge einer Elektromigration des Silbers von den metallischen Flakes sind. Einen ähnlichen Effekt hat Kawamoto [27] in situ für Interpartikelkontakte untersucht und einen Zusammenhang mit einer Elektromigration vermutet. Auch hier bildeten sich Silber-Ablagerungen an der lokalen Anode.

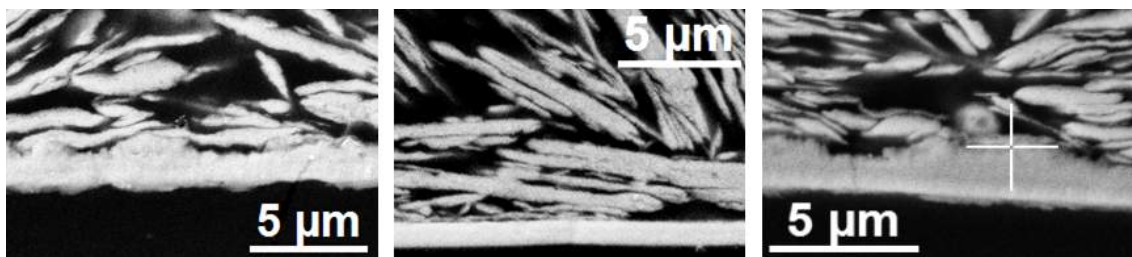


Abbildung 6.45: Drei direkt benachbarte Proben mit ICA B nach Strombelastung, rechtes Bild zeigt EDX-Messposition

### 6.5.3 Resultierende Entwicklung der Moduleffizienz

Bei der Berechnung der Modulleistung, die durch hohe Stromdichten in den Kontakten beeinträchtigt wird, muss beachtet werden, dass bereits eine Modulschädigung vorhanden sein muss, damit diese Stromstärken in den Kontakten überhaupt auftreten können. Daher wurde für einen auftretenden Photostrom von 1700 mA angenommen, dass für eine auftretende Stromlast von 200 mA pro Punkt nur noch etwa 70 % der Kontakte arbeiten. Für eine Stromlast von 900 mA würden pro Zelle nur noch knapp zwei Punkte leiten. Bei 1200 mA wurde 12 % des Kontaktquerschnittes angenommen, also effektiv etwa eineinhalb aktive Kontaktpunkte. Für 1400 mA schließlich wurde nur noch ein Zehntel der möglichen Kontakte als intakt angenommen. Die Kontaktwiderstände der Zelle wurden berechnet, indem zunächst aus 12 vermessenen Einzelpunkten, die als Parallelwiderstände angenommen wurden, der

Zellkontaktwiderstand so berechnet wurde, als wäre die Zelle ungeschädigt. Dieser Wert wurde entsprechend des angenommenen noch intakten Zellkontaktes skaliert. Weiterhin wurde trotzdem angenommen, dass der komplette Zellstrom durch die Kontakte fließt. Die durch weitere Stromwege auftretenden Leitungsverluste im Busbar und im Rückkontakt wurden zusätzlich rechnerisch berücksichtigt und sind in folgender Tabelle aufgelistet:

	intakte Kontakte	Rückkontakt [W/Modul]	Busbar [W/Modul]
141,7 mA	12	0,55	$0,36 \cdot 10^{-3}$
200 mA	6	0,67	$0,40 \cdot 10^{-3}$
900 mA	2	1,22	$76,7 \cdot 10^{-3}$
>1200 mA	1	4,76	0,61

Tabelle 6.4: Verlustleistungen bei verschiedenen Bestromungsstufen und angenommen intakten Kontakten

Die errechnete Entwicklung theoretischer Solarmodule unter Strombelastung ist in den Grafiken 6.46 und 6.47 dargestellt. Für Leitklebstoff A ergibt sich dabei bei allen Bestromungsstufen, wie bereits bei der Auswertung der Kontaktwiderstände erkennbar war, eine Degradation. Die Leistungsniveaus sind, aufgrund des deutlich erhöhten Serienwiderstandes und den besonders im Rückkontakt auftretenden Verlusten, sehr unterschiedlich. Für eine Strombelastung von 200 mA tritt noch keine große, allein verschaltungsbedingte, Leistungsdegradation ein. Der berechnete Zellmatrixwirkungsgrad sinkt im betrachteten Zeitraum um 0,06 Prozentpunkte. Bei 900 mA tritt allerdings mit einem Leistungsverlust von 4 % gegenüber dem Ausgangswert eine deutliche Degradation ein. Das Wirkungsgradniveau liegt bei 8,40 % generell niedriger und würde auf 8,09 % weiter absinken. Eine Strombelastung von 1200 mA wirkt sich mit einem Rückgang des Wirkungsgrads von anfangs 6,15 % auf 4,73 % und somit relativ um 23 % noch gravierender aus. Wenn schließlich durch entsprechende Vorschädigung nur noch durchschnittlich ein Punkt pro Zelle aktiv ist, der dann 1400 mA trägt, kann der Modulwirkungsgrad nach 1000 Minuten Beleuchtung um 36 % von 5,91 auf 3,75 % gravierend einbrechen.

Bei Leitklebstoff B ist, abgesehen von den unterschiedlichen Wirkungsgradniveaus, abhängig von der angenommenen Vorschädigung, unterhalb der Bestromungsstufe von 1,4 A kaum eine Leistungsänderung zu bemerken. Eine berechnete Wirkungsgradveränderung während des betrachteten Zeitraums liegt für eine Stromlast von 1200 mA pro Punkt bei einer 0,5 prozentigen relativen Verbesserung, was jedoch selbst bei den besten Sonnensimulatoren zur Kennlinienvermessung innerhalb der relativen Messgenauigkeit von 1,6 % [18] liegt. Jedoch ergibt sich für eine Stromlast von 1400 mA pro Punkt eine Wirkungsgradverbesserung von 12 % gegenüber dem Ausgangswert von 6,41 auf 7,18 %. Mit einer durch zeitlich begrenzte hohe Ströme in den Kontaktpunkten weiteren Moduldegradation ist bei diesem Verschaltungsmaterial im Gegensatz zum zuerst betrachteten Leitklebstoff nicht zu rechnen.

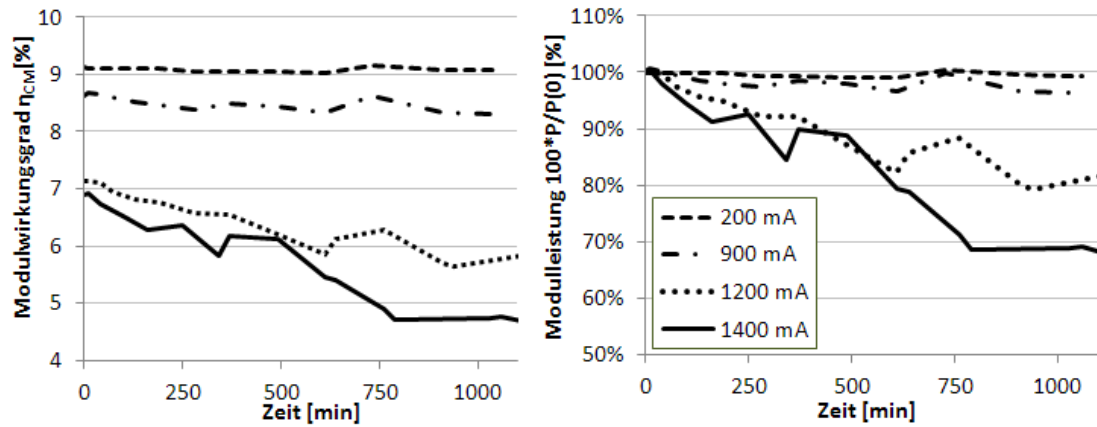


Abbildung 6.46: Berechnete Modulwirkungsgrade für Module verschaltet mit ICA A; absolut (links) und relativ (rechts)

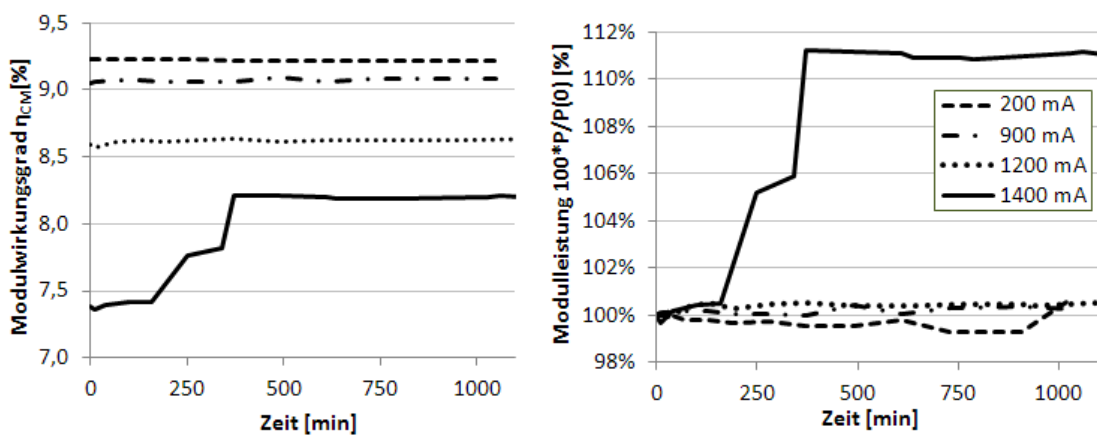


Abbildung 6.47: Berechnete Modulwirkungsgrade für Module verschaltet mit ICA B; absolut (links) und relativ (rechts)

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften der an der Kontaktierung flexibler CIGS-Dünnschichtsolarzellen beteiligter Leitlebstoffe und Kontaktflächen untersucht. Zur Verschaltung wird in einzelnen Bereichen das Absorbermaterial mechanisch entfernt, die Zellen versetzt auf einen Träger geklebt und mit Leitlebstoffen kontaktiert. Das Ziel dieser Arbeit war es daraufhin, die Degradationsmechanismen in dieser Verschaltung zu analysieren, und zu ermitteln, welchen Effekt sie auf die resultierende Leistung der Solarmodule und die Modulzuverlässigkeit haben können. Da die Alterungsprozesse bei unterschiedlichen Verschaltungsmaterialien verschieden sein können, war die Gegenüberstellung der verwendeten Leitlebstoffe zum Verständnis der ablaufenden Prozesse sehr hilfreich. Da die Zellen auf unedlen Molybdän kontaktiert werden, wurde weshalb zusätzlich die Möglichkeit einer Plasmaproblebehandlung geprüft.

Die Silberfüllpartikel der verwendeten Leitlebstoffe zeigten eine breite Größenverteilung von etwa 1-18 bzw. 30  $\mu\text{m}$ . Material A ist ein vorvernetztes, lösemittelhaltiges System mit, bei erhöhten Temperaturen, theoretisch thermoplastischen Merkmalen und einem sehr hohen Silberfüllgrad von 90 Gew.-%. Dagegen handelt es sich bei Material B um ein duroplastisches, vernetzendes Material mit geringerem Silberanteil von 70 Gew.-%. Sehr deutlich war dieser Unterschied bei Betrachtung des vertikalen Aushärtungsschrumpfes, der für Material A durch das Verdampfen des Lösungsmittels bei 25 % liegt und für das vernetzende Material B bei 14 %. Material B zeigt in mechanischen Dehnungs- und Oszillationsversuchen eine geringere Starrheit bei höherer Plastizität und auch eine bessere Haftung, was durch den höheren Anteil des klebenden Polymers zu erklären ist.

Die Voruntersuchungen zeigten auf dem zur Zellkontaktierung freigelegten Molybdän-Kontakt grobe Rückstände der Zellmaterialien, die durch eine Argonplasmabehandlung weitgehend entfernt werden können. Dazu wurde eine Erhöhung der Oberflächenenergien nach der Plasmabehandlung nachgewiesen. Allerdings zeigten die Kontaktwiderstände nach Verschaltung der behandelten Kontaktflächen deutlich höhere Werte. Für beide Leitlebstoffe wurde der direkte Kontakt zwischen den Klebstoff-Füllpartikeln und dem Molybdän-Rückkontakt durch die deutlich verstärkte Anbin-

derung der Polymermatrix des Leitklebstoffes beeinträchtigt, was dazu führte, dass die Partikel aufschwimmen. Für Material A konnte dies auch deutlich erkennbar mikroskopisch nachgewiesen werden, während sich bei Material B der effektive metallische Kontakt leicht verringerte.

Die nachfolgenden beschleunigten Alterungstests an den Kontakten sollten Aufschluss über die Stabilität und die lastbedingten Veränderungen im Kontakt geben. Während des Temperaturzyklentests hat sich mit Hilfe von DMA-Untersuchungen gezeigt, dass sich die Leitklebstoffe noch zusätzlich verfestigen und der spezifische Widerstand leicht sinken kann. Die Kontaktwiderstände der mit Material A verschalteten Kontakte zeigten neben einem ansteigenden Widerstandsniveau auch eine steigende, nichtlineare, Temperaturabhängigkeit. Dazu kommt eine Abweichung der Messwerte bei auf- beziehungsweise absteigender Temperaturrampe. Durch Mikrostrukturuntersuchungen mittels Schiffspräparation und REM-Aufnahmen war dies die Folge einer zunehmenden Rissentwicklung sowohl an der Kontaktfläche zum Molybdän, als auch im Klebstoffvolumen. Selbst Kontakte mit stabilen Messwerten können im Klebstoffvolumen bereits kleine Risse zeigen. Im Modul würde der verschaltungsbedingte Temperaturkoeffizient der Leistung dadurch nach 1000 Zyklen auf über 0,03 %/K ansteigen und damit bis zu 8 % des gesamten Temperaturkoeffizienten eines Solarmoduls ausmachen. Das Modul würde dabei bis zu 5 Prozent seiner Ausgangsleistung verlieren. Die mit Material B verschalteten Kontakte zeigten einen etwa 70 Zyklen andauernden Stabilisierungsprozess, was sich mit der Entwicklung der mechanischen Eigenschaften deckt. In diesem Fall waren die Kontaktwiderstände linear von der Temperatur abhängig. Im Modul wirkt sich dies als eine geringe anfängliche Verbesserung aus. Der Anteil am Gesamttemperaturkoeffizienten beträgt hier nur etwa 0,6 %. Die Modulleistung würde nach der Stabilisierungsphase aber leicht an Leistung verlieren und innerhalb des Messzeitraums 0,5 % der Ausgangsleistung einbüßen. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass es wichtig ist, die thermischen Ausdehnungen der Klebstoff- und Verschaltungskomponenten gut abzustimmen. Ein Epoxidharz-basierter Klebstoff ist daher deutlich unempfindlicher gegen Risse im Klebstoffvolumen und an Grenzflächen zu Kupfer oder Molybdän auf Polyimid als ein TPU-basierter.

Bei den durchgeführten Biegeversuchen ergab sich besonders für Material B eine zunehmende Schädigung der Kontakte. Obwohl das Material weicher ist, zeigt es bei Deformation auch einen höheren Anteil plastischer Verformung, wodurch die damit erfolgte kurzzeitige Trennung der Einzelkontakte der Partikel untereinander und zum Kontakt nicht vollständig reversibel ist. Die Material A-Kontakte zeigten nach einer anfänglichen Verbesserung auch eine Degradation die sich aufgrund des höheren Widerstandsniveaus deutlich negativer in der Modulleistung niederschlägt. Die Ursache der Schädigung besteht in beiden Fällen in einem zunehmenden Abriss des Kontaktes. Da die Schädigungen vorwiegend am Kontakt zum versilberten Kupfermessleiter, der im Modul auch als Sammelleiter dient, auftrat, musste dies in der nachfolgenden Berechnung der Modulleistungsverluste berücksichtigt werden. Die resultierenden Leistungsverluste betragen dabei lediglich maximal 0,2 %

der Ausgangsleistung. Ein Komplettabriss einer Zellreihe vom Sammelleiter ist aber dennoch nicht auszuschließen, konnte aber von der Simulation nicht erfasst werden. Eine Anwendung, die eine regelmäßige Biegung des Moduls erfordert, ist mit diesem Verschaltungskonzept und mit leitfähigen Klebstoffen noch nicht möglich. Die Kontaktstellen müssten zusätzlich mechanisch stabilisiert werden. Aufbauformen mit stationärer Modulkrümmung sind jedoch unbedenklich.

Die Kontakte, die bei einer konstanten Temperatur von 25 °C beziehungsweise 85 °C gelagert wurden, zeigten für Material A einen deutlich höheren Kontaktwiderstandsanstieg, als für die dem Biegetest oder den Temperaturzyklen unterzogenen Proben. Eine periodische mechanische Belastung kann auf die Zellverschaltung also einen gewissen stabilisierenden Effekt haben. Eine mögliche Erklärung liegt hier im Aushärtungsschrumpf, wodurch in der Verbindung mechanische Spannungen eingefroren werden, die sich nach und nach in der beobachteten Fragmentierung und Deformation des Molybdän-Rückkontaktes auf dem Polyimidträger entladen können. Periodische thermomechanische Einwirkung führt hier zur allseitigen Wärmeausdehnung und -kontraktion und bietet die Möglichkeit, diese eingefrorenen Spannungen abzubauen. Die angewandte mechanische Einwirkung dehnt die Kontakte und wirkt damit einer Kontraktion des Klebstoffvolumens durch die nach innen wirkenden Schrumpfspannungen entgegen.

Auf Modulebene kann die Degradation bei konstanter Temperatur einen relativen Leistungsverlust von bis zu 5,4 % bewirken. Die Kontakte mit dem Leitklebstoff B verhielten sich stabil, beziehungsweise zeigten für 85 °C einen leichten Nachvernetzungseffekt, der sich auch im Modul, mit einem Leistungsgewinn von 0,4 %, leicht positiv auswirken würde. Ein im Vergleich höherer gemessener Verlustfaktor trägt hier dazu bei, dass bei stabilen Temperaturen innere thermische Spannungen leichter relaxieren können.

Eine weitere Beobachtung bestand in der bei erhöhter Temperatur besonders ausgeprägten Diffusion zwischen dem als Messleiter verwendeten versilberten Kupferleiter und dem Leitklebstoff mit höherem Silberfüllgrad. Die Kontaktgrenzfläche zeigte hier ausgeprägte Unebenheiten, was bedeutet, dass das Kupfer des auch im Modulverbund verwendeten Kupferleiters bis in das Leitklebstoffvolumen eindringen kann. Dadurch ist aber nicht mit einer Beeinträchtigung der Verschaltung zu rechnen, da keine Schäden auftraten und sich die Kontaktfläche eher vergrößert.

Eine Belastung der Kontakte durch erhöhte Ströme, wie sie bei bereits vorgeschädigten Modulen im Feld auftreten kann, führt zunächst zu einer erwarteten starken lokalen Temperaturerhöhung. In dessen Folge wird die Modulverkapselung stark geschädigt, was schließlich auch ein Sicherheitsrisiko für den weiteren Betrieb bedeuten kann. In den Kontakten, die mit Material A verschaltet wurden, entwickelten sich durch die auftretenden thermomechanischen Spannungen Abrisse vom Molybdän-Kontakt. Für die Berechnung der resultierenden Modulleistung wurde eine durch Vorschädigung begrenzte Anzahl der noch intakten Kontakte sowie größere Verluste am Rückkontakt der Zellen berücksichtigt. Das Modul kann durch diesen Prozesse bis zu 35 % seiner Leistung verlieren. Die Kontakte mit Material B zeigten eine große Strom-

tragfähigkeit mit möglicher Kontaktverbesserung bei besonders hohen Stromstärken von über 1 A pro Punkt. Dies war offenbar die Folge von durch Elektromigration bedingter Veränderung der Mikrostruktur des Molybdän-Partikelkontaktes. An der im Beleuchtungsfall als Anode wirkenden Molybdänschicht waren Silberablagerungen nachweisbar. Damit kann eine geeignete Klebstoffauswahl den Leistungsverlusten zumindest etwas entgegenwirken. In diesem Fall kann der bereits beeinträchtigte Modulwirkungsgrad von 7,4 % wieder auf über 8 % ansteigen.

Abschließend können die betrachteten Degradationseinflüsse nach ihrer Schwere und ihrem Auftreten geordnet werden:

1. **Lagerung bei konstanter Temperatur:** Nach der Herstellung und vor Verkauf und Installation können die hergestellten Solarmodule mehrere Monate in klimatisierten Lagerhallen gelagert werden, wobei sie keinerlei schwankender thermischer oder mechanischer Belastung ausgesetzt sind. Dies ist für Module, die mit lösemittelhaltigen Leitklebstoffen verschaltet wurden eine sehr große Gefahr. Die im Fertigungsprozess im Modulverbund eingefrorenen Spannungen können sich so zunehmend in den Verschaltungspunkten entladen und die Kontakte irreparabel beschädigen. Module, die nach Produktion gute Leistungswerte lieferten, verlieren so nach etwa einem halben Jahr bis zu 5% ihrer Ausgangsleistung.
2. **Temperaturwechsel:** Mangelnde Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Leitklebstoffmaterialien zur Molybdänmetallisierung führen bei schwankenden Temperaturen während der Betriebsdauer an den Kontaktgrenzen und an Kavitäten zur zunehmenden Rissentwicklung.
3. **Hohe Strombelastung der Kontakte:** Vorschädigungen der Zellkontakte durch die beiden obigen Prozesse führen zu Kontaktausfällen und daraufhin zur lokalen Stromkonzentration an einzelnen Zellkontaktpunkten. Dies führt bei bestimmten Verschaltungsmaterialien zur weiteren Degradation. Da in diesem Fall die Verkapselung durch die entstehende joulesche Wärme stark beschädigt wird, führt das Eindringen von Feuchtigkeit zur weiteren Zellschädigung. Dieser Extremfall sollte bei fehlerfreien, fachgerecht installierten Modulen (Vermeidung von Verschattung, vorsichtige Handhabung) erst sehr spät auftreten. Diese Schäden stellen ein Sicherheitsrisiko dar und die betroffenen Module sollten sofort aus der gesamten Anlage entfernt werden.
4. **Mechanische Deformation:** Solange die hier auftretenden Defekte durch weitere Entwicklungsanstrengungen nicht vermieden werden können, sollten Anwendungen, die eine ständige Deformation des Moduls erfordern vermieden werden. Eine Installation auf gebogenen aber starren Oberflächen (BIPV) vermeidet diese Lasten, ermöglicht aber dennoch ein breites Anwendungsspektrum für flexible Solarmodule.

## Fazit und Ausblick

Bei der Materialauswahl für den Aufbau flexibler Solarmodule sollte stets der konkrete Anwendungsbereich betrachtet werden. Im allgemeinen ist es für eine Kontaktierung mit leitfähigen Klebstoffen wichtig, ein geeignetes Gleichgewicht zwischen Haftung, Elastizität und Leitfähigkeit zu finden. Ein hoher metallischer Füllgrad gewährleistet zwar eine gute innere Leitung, jedoch machen Probleme in der Haftung, Agglomeration und eine hohe Starrheit in Verbindung mit flexiblen Verbindungspartnern den Vorteil leitfähiger Klebstoffverbindungen gegenüber dem Lötens wieder zunichte. Bei der Anwendung von lösemittelhaltigen Klebstoffen ist darauf zu achten, dass das Aspektverhältnis der Kontakte möglichst niedrig ist und das Material vollständig ausgasen kann. Da dies aber bei einer Kontaktierung durch Löcher schwer zu realisieren ist, sollte auf solche Materialien eher verzichtet werden.

Eine noch zu klärende Frage besteht in der langfristigen, destruktiven Wirkung des Aushärtungsschrumpfes bei konstanter Wärmeeinwirkung. Die entstandenen inneren Spannungen und Deformationen im Kontakt lassen sich voraussichtlich mittels einer detaillierten Finite-Elemente Simulation nachbilden. Damit kann ebenfalls geklärt werden, ob wechselnde thermische oder mechanische Bedingungen tatsächlich eine stabilisierende Wirkung auf die Kontaktierung zwischen Leitklebstoffen und dünnen metallischen Schichten auf flexiblen Polymersubstraten haben. Außerdem ist für die Entwicklung eines idealen Leitklebstoffes für die Solarzellkontaktierung eine Betrachtung und Optimierung der thermischen Ausdehnungsverhältnisse innerhalb der Leitklebstoffe und zu den Zellkontakten eine sinnvolle Aufgabe. Unter diesen Gesichtspunkten kann die Verschaltungszuverlässigkeit im Modul nachhaltig verbessert werden.

Mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit konnten die Alterungsprozesse bei bestimmten, voraussichtlichen Belastungen eines verkapselten, flexiblen Moduls nachvollzogen werden. In Zukunft ist es damit möglich, aus einfach zu messenden Größen, wie Modulleistung, Entwicklung des Serienwiderstandes, der Modultemperatur oder Elektrolumineszenzaufnahmen leichter auf die Degradationsprozesse in den Kontakten zu schließen.



# Anhang A

## Verwendete Abkürzungen

<b>ACA</b>	anisotropic conductive adhesive = anisotrop leitender Klebstoff
<b>AM</b>	air mass = Luftmasse
<b>a-Si</b>	amorphes Silizium
<b>BIPV</b>	building integrated photovoltaics
<b>CIGS</b>	Cu-In-Ga-Se = Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
<b>CM</b>	cell matrix = Zellmatrix
<b>c-Si</b>	kristallines Silizium
<b>DMA</b>	dynamisch-mechanische Analyse
<b>ECA</b>	electrically conductive adhesive = elektrisch leitfähiger Klebstoff
<b>EDX</b>	energy dispersive X-ray spectroscopy = Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>ETFE</b>	Ethylen-Tetrafluorethylen
<b>ICA</b>	isotropic conductive adhesive = isotrop leitender Klebstoff
<b>MPP</b>	maximum Power Point = Punkt maximaler Leistung
<b>NCA</b>	non-conductive adhesive = nicht leitender Klebstoff
<b>OPV</b>	organische Photovoltaik
<b>PI</b>	Polyimid
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>TCO</b>	transparent conducting oxide = transparent leitendes Oxid
<b>TCT</b>	temperature cycle test = Temperaturwechselprüfung
<b>TLM</b>	transmission line method = Transmissionslinienmethode
<b>TPU</b>	thermoplastisches Polyurethan
<b>XPS</b>	X-ray photoelectron spectroscopy = Röntgenphotoelektronenspektroskopie

# Anhang B

## Verwendete Physikalische Größen

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Größe
Druck	$p$	Pa	-
Massenanteil	$c_w$	Gew.-%	-
atomare Konzentration	$c_{at}$	At.-%	-
Oberflächenenergie (disperse Komponente)	$\sigma_d$	mN/m	-
Oberflächenenergie (Festkörper)	$\sigma_{FK}$	mN/m	-
Oberflächenenergie (Flüssigkeit)	$\sigma_L$	mN/m	-
Oberflächenenergie (polare Komponente)	$\sigma_p$	mN/m	-
Perkolationsschwelle	$C_P$	%	-
Temperatur	$T$	°C	-
thermischer Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_T$	K <sup>-1</sup>	-
Winkel	$\Phi, \theta$	°	-
Gasfluss	-	cm <sup>3</sup> /min	-
Zeit	$t$	s, min, h, d	-
Kontaktwiderstand	$R_c$	$\Omega$	-
spezifischer Widerstand	$\rho, \rho_\Omega$	$\Omega$ cm	-
Widerstand	$R$	$\Omega$	-
Zellkontaktwiderstand	$R_{CZelle}$	$\Omega$	-
Boltzmann-Konstante	$k$	eV/K	$8,617 \cdot 10^{-5}$
Diodenidealitätsfaktor	$n$		-
Einstrahlungsleistung	$P_{irr}$	W	-
Elementarladung	$e$	As	$1,602 \cdot 10^{-19}$
Füllfaktor	FF	%	-
Kurzschlussstrom	$I_{SC}$	A	-
Leerlaufspannung	$U_{OC}$	V	-
Modulleistung	$P_{MPP}$	W	-
Parallelwiderstand	$R_P$	$\Omega$	-
Photostrom	$I_{Ph}$	A	-
Photostromdichte	$j_{Ph}$	A/cm <sup>2</sup>	-
Serienwiderstand	$R_S$	$\Omega$	-

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Größe
Spannung bei maximaler Leistung	$U_{MPP}$	V	-
Sperrsättigungsstrom	$I_0$	A	-
Strom bei maximaler Leistung	$I_{MPP}$	A	-
Temperaturkoeffizient der Leistung	$k_T$	%/K	-
Wirkungsgrad/Effizienz (Aktive Fläche)	$\eta_{AA}$	%	-
Wirkungsgrad/Effizienz (Zellmatrix)	$\eta_{CM}$	%	-
Zellserienwiderstand	$R_{SZelle}$	$\Omega$	-
Deformation	$\gamma$	rad	-
Glasübergangstemperatur	$T_G$	$^{\circ}\text{C}$	-
komplexer Schubmodul	$G^*$	Pa	-
Nachgebegrenze	$\tau_y$	Pa	-
Schubspannung	$\tau$	Pa	-
Speichermodul	$G'$	Pa	-
Verlustfaktor	$\tan\delta$		-
Verlustmodul	$G''$	Pa	-
Breite eines Teilstrahls am Ende	$b_i$	cm	-
Breite eines Teilstrahls am Kontaktpunkt	$b_0$	cm	-
eingesammelter Strom über Teilstrahl	$I_i$	A	-
Fläche eines Teilstrahls	$A_i$	$\text{cm}^2$	-
Höhe	$h$	m,cm	-
Länge der Kontaktfinger	$l_F$	cm	-
Länge des Busbars	$l_B$	cm	-
Verlustleistung über Teilstrahl	$P_i$	W	-

# Anhang C

## Materialkennwerte

### Kennwerte der Verschaltungspartner

Material	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{\Omega}$ [10 <sup>-6</sup> $\Omega$ cm]	$\alpha_t$ [10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> ]	E [GPa]	Gebrauchstemperatur [°C]
Silber	10,5	1,63	1,87	80	-
Molybdän	10,28	5,49	0,48	324,8	-
Kupfer	8,93	1,72	1,64	122,6	-
Epoxidharz	1,9	-	1,1-3,5	21,5	-50-130
TPU	1,2	-	15-18	0,7	-40-80
PI-Folie	1,4-1,5	-	0,9-1,6	23-28	-200-260
ICA A	-	35	-	-	-
ICA B	-	1000	-	-	-

Quellen: Domininghaus [14], Merkel und Thomas [38], Oberbach [42], [10] sowie Produktdatenblätter

# Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN ISO 527-1: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundsätze.
- [2] IEC 61215: Terrestrische kristalline Silizium-Photovoltaik-Module - Bauarteingung und Bauartzulassung (2006).
- [3] Richtlinie 2011/65/EU des europäischen Parlaments und des Rates zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten.
- [4] IEC 60904-9: Photovoltaische Einrichtungen; Teil 9: Leistungsanforderungen an Sonnensimulatoren, 2007.
- [5] IEC 61730 1 & 2: Photovoltaik(PV)-Module-Sicherheitsqualifikation - Anforderungen an den Aufbau und die Prüfung, 2007.
- [6] IEC 61646 - Terrestrische Dünnschicht-Photovoltaik- (PV) Modul: Bauarteingung und Bauartzulassung, 2008.
- [7] IEC 60904-3: Photovoltaische Einrichtungen Teil 3: Messgrundsätze für terrestrische photovoltaische (PV) Einrichtungen mit Angaben über die spektrale Strahlungsverteilung, 2009.
- [8] PV-Gebäude- und elektrische Systemintegration (BIPV) im Rahmen des Spitzenclusters *Solarvalley Mitteldeutschland*: Teilvorhaben: Untersuchung und Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Gebäudeintegrierten PV-Modulen. Technical report, Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, 2013.
- [9] BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V. Stromerzeugung aus Erneuerbaren Energien, März 2014.
- [10] F. Becker et al. *Formeln und Tabellen*. Paetec Gesellschaft für Bildung und Technik, 2000.
- [11] J. Borecki, G. Koziol, and R. Kisiel. Conductive Adhesives for Through Holes and Blind Vias Metallization. In *XXVIII International Conference of IMAPS Poland*, 2004.

- [12] J. Caers et al. HART: A new highly accelerated robustness test for conductive adhesive interconnects. In *Proc. 58th Electronic Components and Technology Conference*, pages 1695–1699, 2008.
- [13] J. H. Constable, T. Kache, et al. Continuous electrical resistance monitoring, pull strength, and fatigue life of isotropically conductive adhesive joints. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 22(2):191–199, 1999.
- [14] H. Domininghaus. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer, 2005.
- [15] A. Dziedzic and I. Graczyk. Lead-free solders and isotropically conductive adhesives in assembling of silicon solar cells - preliminary results. In *Proc. 26th Int Electronics Technology: Integrated Management of Electronic Materials Production Spring Seminar*, pages 127–132, 2003.
- [16] D. Eikelboom, J. Bultman, et al. Conductive adhesives for low-stress interconnection of thin back-contact solar cells. In *Proc. Conf Photovoltaic Specialists Conf. Record of the Twenty-Ninth IEEE*, pages 403–406, 2002.
- [17] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. Photovoltaics report. Technical report, 2014.
- [18] Fraunhofer ISE. Messungenauigkeit im CalLab-PV Modules auf 1,6 Prozent gesenkt; Pressemeldung vom 8.10.2014 . Technical report, Fraunhofer ISE, 2014.
- [19] Y. Fu, M. Willander, and J. Liu. Cluster effects on electrical conductance of isotropically conductive adhesive. In *Proc. 4th Int Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing Conference*, pages 188–193, 2000.
- [20] R. Gomatam, E. Sancaktar, et al. Behavior of electronically conductive filled adhesive joints under cyclic loading. I. Experimental approach. In *Proc. Int Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces Symposium*, pages 6–12, 2001.
- [21] F. S. Goucher, G. L. Pearson, et al. Theory and Experiment for a Germanium p-n Junction. *Phys. Rev.*, 81:637–638, Feb 1951.
- [22] G. Habenicht. *Kleben - Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 6. aktualisierte Auflage, 2009.
- [23] <http://www.pvxchange.com>. Preisindex Solarmodule.
- [24] K. Hu, C.-P. Yeh, and K. Wyatt. electro-thermo-mechanical responses of conductive adhesive materials. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A*, 20:470–477, 1997.

- [25] O. Ikeda, Y. Watanabe, and F. Itoh. Corrosion Measurement of a Conductive Paste and Anisotropic Conductive Adhesive Films. In *Proc. 6th Int. Conf. Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics Polytronic*, pages 77–80, 2007.
- [26] M. Inoue, H. Muta, et al. Temperature Dependence of Electrical Resistivity of Isotropic Conductive Adhesive Composed of an Epoxy-based Binder. In *Proc. Int. Symp. High Density packaging and Microsystem Integration HDP '07*, pages 1–4, 2007.
- [27] N. Kawamoto, Y. Murakami, and D. Shindo. Local conductivity and electric field analysis of Ag-based conductive adhesive by transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 107(4):044309, 2010.
- [28] R. Kisiel, J. Borecki, J. Felba, et al. Electrically conductive adhesives as vias fill in PCBs: the influence of fill shape and contact metallization on vias resistance stability. In *Proc. 28th Int Electronics Technology: Meeting the Challenges of Electronics Technology Progress Spring Seminar*, pages 207–212, 2005.
- [29] R. Kisiel, J. Borecki, J. Felba, and A. Moscicki. Climatic testing of PCB interconnections made by electrically conductive adhesives. In *XXX International Conference of IMAPS Poland*, pages 335–338, 2006.
- [30] R. Kisiel, J. Borecki, and A. Moscicki. Technological aspects of applying conductive adhesives for inner connections in PCB. In *Proc. 4th IEEE Int. Conf. Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics Polytronic*, pages 121–125, 2004.
- [31] M. Köhler. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*. Wiley-VCH, 1998.
- [32] S. Kotthaus, R. Haug, et al. Current-induced degradation of isotropically conductive adhesives. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A*, 21(2):259–265, 1998.
- [33] S. Kurtz, D. Miller, M. Kempe, et al. Evaluation of High-Temperature exposure of rack-mounted Photovoltaic Modules. In *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Philadelphia, Pennsylvania*, 2009.
- [34] L. Li and J. E. Morris. Electrical conduction models for isotropically conductive adhesive joints. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A*, 20(1):3–8, 1997.
- [35] Y. Li, D. Lu, and C.-P. Wong. *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*. Springer, 2010.
- [36] M. Luniak. *Charakterisierung der Polymeren Dickschichttechnik für den Einsatz in der Mikroelektronik*. PhD thesis, TU Dresden, 2008.

- [37] P. Mach and D. Bušek. Modification of adhesive joints resistance with current pulses. In *Proc. 33rd Int Electronics Technology Spring Seminar*, pages 143–146, 2010.
- [38] M. Merkel and K.-H. Thomas. *Taschenbuch der Werkstoffe*. Hanser Verlag, 2007.
- [39] T. G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch*. Vincentz Network, Hannover, 3. Auflage, 2010.
- [40] J. E. Morris and S. Probsthain. Investigations of plasma cleaning on the reliability of electrically conductive adhesives. In *Proc. 4th Int Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing Conference*, pages 41–45, 2000.
- [41] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Conversion efficiencies of best research solar PV cells worldwide for various photovoltaic technologies since 1976, August 2014.
- [42] K. Oberbach et al. *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. Hanser Verlag, 2004.
- [43] D. Owens and R. Wendt. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13:1741–1747, 1969.
- [44] A. Paproth, B. Adolphi, and K.-J. Wolter. Investigation of adhesive bonding on non-noble metal in electronic packaging. In *Proc. 3rd Electronic System-Integration Technology Conference*, pages 1–6, 2010.
- [45] S. Puttnins. Simulationsprogramm V 0.1 – Zellkennliniensimulation durch Parallel-Serienverschaltung von Teilzellen, intern. Technical report, Solarion AG, 2011.
- [46] C. Scheit. *Experimentelle Untersuchungen zur Kontaktierung flexibler Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen mittels polymerer Dickschichttechnik*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2013.
- [47] M. Sousa, S. Riches, C. Johnston, et al. Understanding die attach materials performance in electronic packages under harsh environments. In *Proc. 3rd Electronic System-Integration Technology Conference*, pages 1–6, 2010.
- [48] E.-M. Stahr. Untersuchung der Biegebeanspruchbarkeit flexibler CIGS-Solarmodule unter besonderer Berücksichtigung der Verschaltungs- und Verkapselungsmaterialien. Master's thesis, Hochschule Zittau / Görlitz (FH) – University of Applied Sciences, 2012.
- [49] B. Su. *Electrical, thermomechanical and Reliability Modeling of Electrically Conductive Adhesives*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 2006.



- [50] B. Su and J. Qu. A micromechanics model for electrical conduction in isotropically conductive adhesives during curing. In *Proc. 54th Electronic Components and Technology Conference*, volume 2, pages 1766–1771, 2004.
- [51] S. Ulbrich. Messrahmen zur semiautomatischen Messung des Übergangswiderstandes an Solarzellenkontaktierungen (Abschlussbericht), intern. Technical report, Solarion AG, 2011.
- [52] Wolfson. Electrically conducting cements containing epoxy resins and silver US Patent 2,774,747, 1956.
- [53] L. Ye, Z. Lai, J. Liu, et al. Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 22(4):299–302, 1999.

# Danksagungen

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst danke ich Prof. Dr.-Ing. Wolter für die Betreuung, die fachliche Beratung und die Möglichkeit die Messtechnik am Institut für Aufbau- und Verbindungstechnik zu nutzen.

Herr Dr. Otte und Herr Dr. Alexander Braun gilt mein Dank dafür, dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben, die Arbeit bei der Solarion AG anzufertigen und mir Material sowie die notwendigen technischen Mittel zur Verfügung zu stellen.

Der Reiner Lemoine Stiftung möchte ich sehr herzlich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken. Ich freue mich, Teil der Stipendiatengemeinschaft und des Alumni-Netzwerkes geworden zu sein.

Prof. Dr.-Ing. Jens Schneider und Prof. Dr.-Ing. Jürgen Wilde danke ich für die Übernahme der Zweit- und Drittgutachten.

Besonderer Dank gilt meinen Kollegen der Solarion AG, die mich auf vielfältige Weise unterstützt haben. Herrn Markus Münch möchte ich danken, dass er immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatte und mir die nötigen räumlichen und zeitlichen Freiheiten, die für die Bearbeitung und Fertigstellung dieser Arbeit von großer Bedeutung waren, gegeben hat. Außerdem möchte ich Eva-Maria Stahr und Michael Meißner für die helfende Hand beim Versuchsaufbau und zusätzlich Norbert Betzl, Andreas Rahm, Lars Hartmann sowie Felix Daume für wertvolle Diskussionen und Denkanstöße danken.

Ein ganz großer Dank gilt meinem Partner Christoph Nonnast für seine Geduld, sein Verständnis und den Mut den er mir auch in schwierigen Phasen gespendet hat.