

Mikrostrukturoptimierung von Kupfer durch Wärmebehandlung für die Anwendung in der Photovoltaik

Meier, R.; Pander, M.; Ebert, M. (1)

In der Photovoltaik wird Kupfer in Form von verzinnnten Kupferbändern zum Verschalten der einzelnen Solarzellen im Solarmodul verwendet. Es ist dabei großflächig über eine dünne Lotschicht und einer Siebdruckpastenschicht mit dem Silizium der Solarzellen verbunden, um den elektrischen Kontakt zum Emitter herzustellen. Der folgende Artikel verdeutlicht, wie am Fraunhofer CSP Optimierungsstrategien entwickelt werden, um mit Hilfe von Wärmebehandlung die Mikrostruktur der Kupferbänder derart zu optimieren, dass diese möglichst gut an die im Solarmodul gegebenen Herausforderungen angepasst sind.

Aufgrund der unterschiedlichen Temperatúrausdehnung der im Solarmodul eingesetzten Materialien werden bei Temperaturwechseln (besonders beim Abkühlen nach dem Lötprozess) mechanische Spannungen erzeugt. Diese können zum Bruch der Solarzellen führen. Im Modulbetrieb stellte sich weiterhin heraus, dass die Solarzellenverbinder nicht auf den Solarzellen brechen, sondern zwischen ihnen. Neben thermomechanischen Ursachen bewirkt auch eine rein mechanische Belastung der Module,

wie z.B. durch Wind, eine sich wiederholende Verschiebung der Solarzellen und führt somit zu einer zyklischen Belastung der Zellenverbinder zwischen den Solarzellen (vgl. [1]). Dies kann zur Materialermüdung der Verbinder und damit zum partiellen elektrischen Ausfall des Solarmoduls führen.

Herstellung von Solarzellenverbindern

Um die Solarzellenverbinder an die gegebenen Herausforderungen im Solarmodul

(vgl. Bild 1) anzupassen, wird im Fertigungsprozess gezielt deren Mikrostruktur beeinflusst. Der typische Herstellungsprozess kann in vier Teilschritte untergliedert werden: Der erste Schritt ist das Ziehen des Ausgangskupferdrahtes durch Zugsteine (Gleitziehen). Dabei wird der Querschnitt des Rohrdrahtes hinsichtlich der späteren Verbindergeometrie reduziert. Im zweiten Herstellungsschritt, dem Walzen (Längswalzen), wird der gezogene Kupferdraht in seine endgültige quasirechteckige Querschnittsform gebracht. Diese beiden Prozessschritte wurden eingehend untersucht [2]. In beiden Kaltumformprozessen kommt es zur Bildung und Aufstauung von Versetzungen im Material. Diese sorgen dafür, dass die Solarzellenverbinder ein stark verfestigtes und sprödes Werkstoffverhalten zeigen. Dies ist eine ungünstige Eigenschaft, da nur leicht plastifizierende Solarzellenverbinder in der Lage sind, die durch die unterschiedliche thermische Kontraktion hervorgerufenen, thermomechanischen Spannungen, welche insbesondere beim Zelllötprozess entstehen, durch plastische Verformung abzubauen und somit die spröde Silizium-Solarzelle zu schonen. Daher ist es notwendig, die Verbinder im dritten Herstellungsschritt zu entfestigen. Dies wird durch Glühen erreicht. Im vierten Schritt wird der Kupferverbinder in ein Lotbad getaucht, dabei wird er mit Lot benetzt um den späteren Lötprozess zu erleichtern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Glühprozess und dessen Einfluss auf die

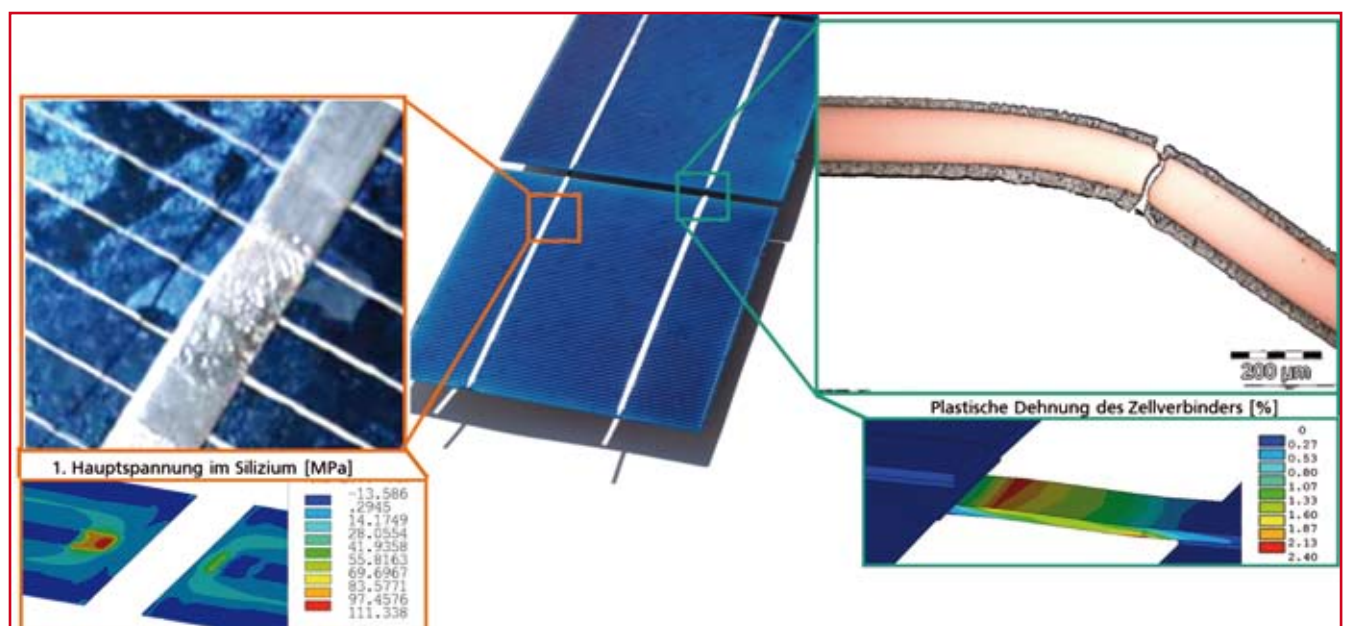


Bild 1: Zuverlässigkeitsherausforderungen im Zusammenhang mit Solarzellenverbindern (links: Zellbruch, rechts: Verbinderermüdung)

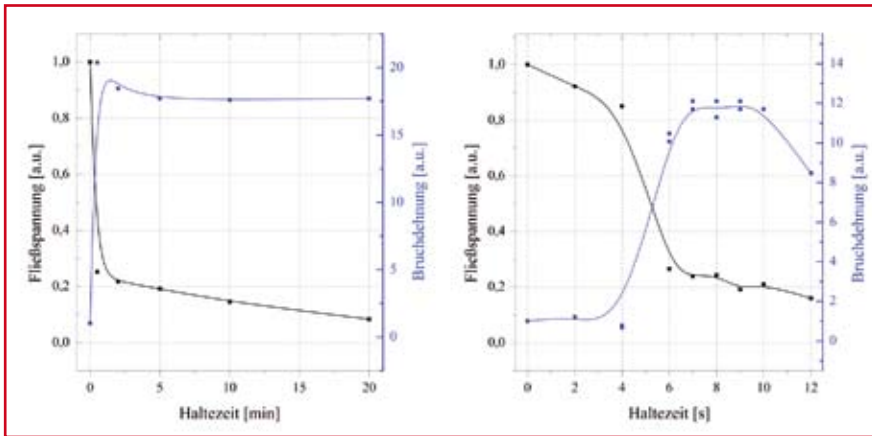


Bild 2: Einfluss der Glühdauer auf die Fließspannung / Bruchdehnung. Links: RTP-Ofen, Rechts: Widerstandsglühe

für die Anwendung interessanten Materialeigenschaften systematisch untersucht.

Experimentelle Glühprozessierung

Zur Glühprozessierung wurden zwei verschiedene Glühsysteme verwendet: Zum einen ein RTP-Ofen (rapid thermal process), der mit Hilfe von Halogenleuchtmitteln dem Probekörper durch Wärmestrahlung sehr schnell Wärme zuführen kann (Temperatursteigerungsraten von bis zu 75 K/s). Außerdem ein spezieller Glühversuchsstand, basierend auf Widerstandsglühen, welcher noch steilere Temperaturrampen und noch höhere Temperaturen ermöglicht. In beiden Glühanlagen wurde Sauerstoff aus der Glühzone evakuiert, um eine Oxidierung des Kupferbandes während des Glühvorganges zu vermeiden. Als Glühprofile dienten in beiden Fällen trapezförmige Temperatur- bzw. Stromstärkeprofile. Die Aufheiz- bzw. Abkühl-

rampen wurden mit der maximalen wiederholbaren Geschwindigkeit realisiert (75 K/s im RTP-Prozess bzw. eine Rampenabszisse von 0,5 s in der Widerstandsglühe). Die maximale Temperatur/ Stromstärke und Haltedauer dienten als Variationsgrößen.

Glühoptimierung bezüglich des Lötprozesses

Mechanische Prüfung

Die Auswirkung der genannten Glühparameter auf die mechanischen Eigenschaften wurde anhand von mechanischen Zugversuchen charakterisiert. Als kritische Kenngrößen wurden aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm die Fließspannung und die Bruchdehnung ermittelt (analog [3]). Erst bei Glühtemperaturen oberhalb von 650 °C gelang es die Fließspannung signifikant zu senken. Dabei nahm die Bruch-

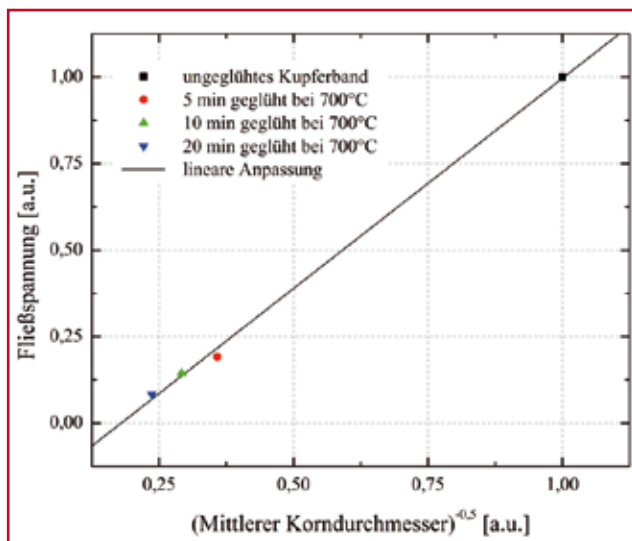


Bild 4: Zusammenhang zwischen mittlerer Korngröße und Fließspannung (Hall-Petch-Beziehung).

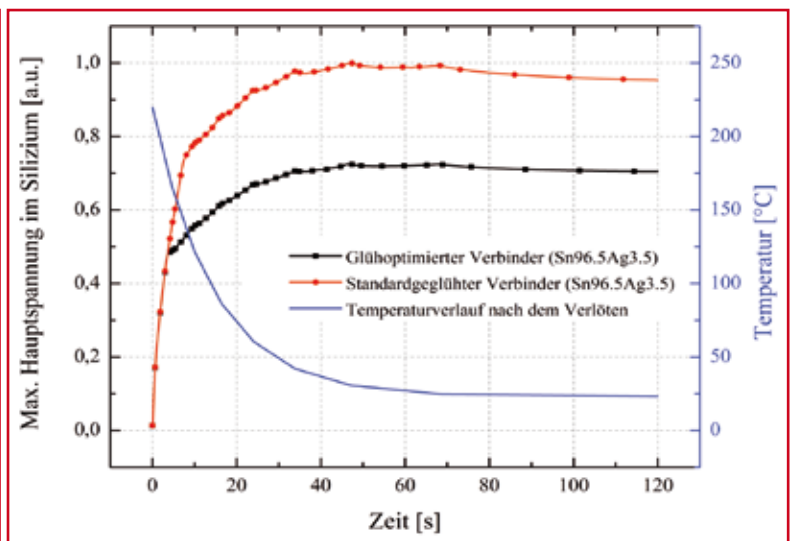


Bild 5: Durch den Zellverbinder induzierte max. 1. Hauptspannung im Silizium während der Abkühlung nach dem Verlöten [5]

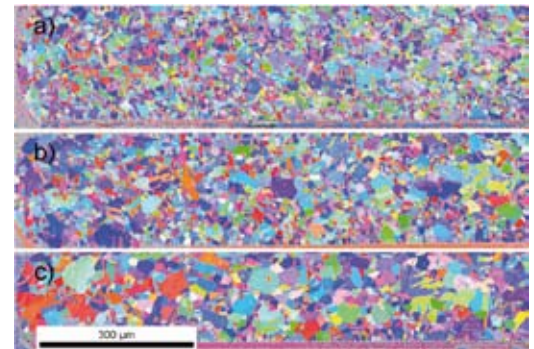


Bild 3: EBSD-Kornorientierungskarte des Kupferquerschnitts nach unterschiedlichen Glühzeiten (700°C, RTP): (a) 5 Minuten, (b) 10 Minuten, (c) 20 Minuten

dehnung zu. Bild 2 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Glühversuche bei 700 °C sowie einer Stromstärke von 50 A. In beiden Fällen ist ein Abfallen der Fließspannung mit steigender Glühdauer erkennbar. In der Widerstandsglühe sinkt die Fließspannung weit schneller ab, was auf eine schnellere Durchwärmung der Probe und höhere Prozesstemperaturen schließen lässt. Die Bruchdehnung verhält sich in den ausgewählten Beispielen unterschiedlich: Im RTP-Ofen stellt sich nach kurzer Glühzeit eine Bruchdehnung ein, die sich (innerhalb der 30 min Glühzeit) kaum ändert. Beim Widerstandsglühen zeigt sich weiterhin ein Absinken der Bruchdehnung nach einer Glühdauer von 10 s.

Mikrostrukturdiagnostik

Die Ursachen für die Änderung der makroskopischen Eigenschaften sind in den Veränderungen der Mikrostruktur begründet. Eine umfassende Mikrostruk-

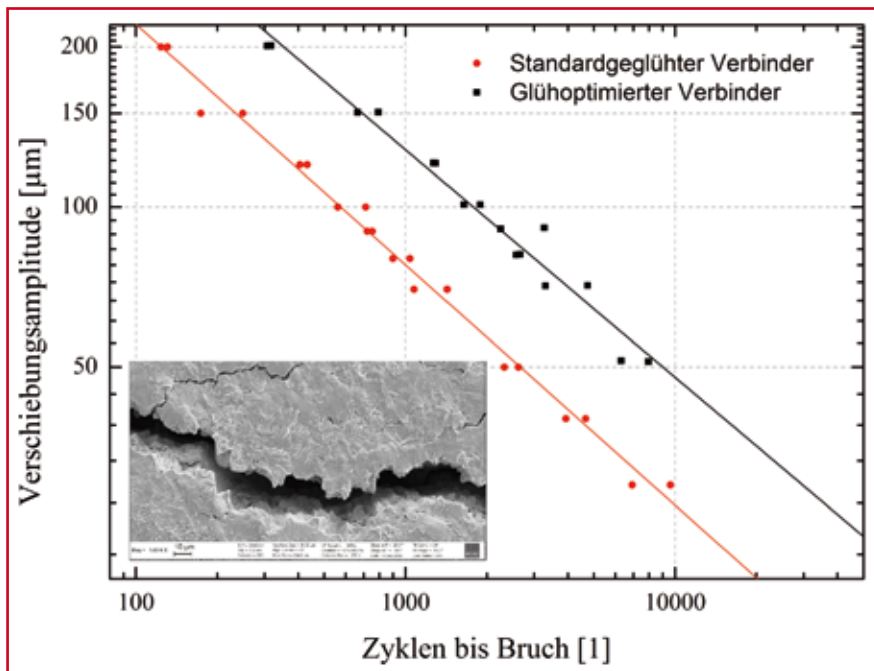


Bild 6: Doppellogarithmische Darstellung der Anzahl an Belastungszyklen, die bei der jeweiligen Belastungsamplitude, zum Probenversagen geführt haben – mit Modellanpassung nach Coffin-Manson, Detail: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Ermüdungsrisse.

turaufklärung ist daher nötig, um zum einen die auftretenden Veränderungen besser zu verstehen und zum anderen Informationen darüber zu erhalten, ob die Mikrostruktur bereits Schädigungen aufweist oder ob diese noch weiteres Optimierungspotential besitzt.

Bei ausgewählten Glühzeiten wurden Mikrostrukturaufnahmen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit zusätzlichem Rückstreuelektronendetektor erstellt. REM-Aufnahmen dienen zur Untersuchung der Kornstruktur und zur Erfassung der geometrischen Abmessungen der einzelnen Körner. Die Elektronenrückstreubeugung (EBSD) wurde genutzt um die Kornorientierungen zu quantifizieren. Die Überlagerung der Messwerte ist in Bild 3 dargestellt. Man erkennt ein Kornwachstum mit steigender Glühdauer. Aus diesen Aufnahmen wurden die mittleren Korngrößen bestimmt. Der Zusammenhang zwischen mittlerer Korngröße und Fließspannung ist in Übereinstimmung mit der Hall-Petch Beziehung in Bild 4 dargestellt.

Ergebnisse und Simulation

Um die Verbesserung der Materialeigenschaften zu untersuchen wurden Simulationen mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente durchgeführt. Zunächst sollte bestimmt werden, wie sich die Verringe-

rung der Fließspannung des Verbinders auf die Belastung des Siliziums der Solarzellen auswirkt. Hierzu wurde der Lötprozess als Abkühlung vom Eutektikum des Lotes (220 °C für Sn96.5Ag3.5) bei konvektiver Wärmeabgabe simuliert. Die Simulation berücksichtigt sowohl den spezifischen Aufbau der Solarzelle mit Metallisierung, das Kriechen des Lotes, als auch das temperaturabhängige elastisch-plastische Werkstoffverhalten des Kupfers. Wie Bild 5 entnommen werden kann, ergibt sich für den optimierten Verbinder mit der geringeren Fließspannung eine um 30 % reduzierte Beanspruchung des Siliziums gegenüber dem standardgeglühten Verbinder. Folglich kann von einer signifikanten Herabsetzung der Vorschädigung der Zellen ausgegangen werden, womit die weitere Lebensdauer positiv beeinflusst wird.

Glühoptimierung bzgl. der Ermüdungsfestigkeit der Solarzellenverbinder

Mechanische Prüfung

Neben der Fließspannung ist auch die Ermüdungsfestigkeit für die Anwendung des Solarzellenverbinders im Solarmodul von großer Bedeutung. Deshalb wurden an einer, eigens für die Ermüdungsversuche von Solarzellenverbindern entwickelten, Versuchseinrichtung bauteilnahe,

zyklische Belastungstests durchgeführt. Die Einspannung des Verbinders wurde den geometrischen Gegebenheiten im Solarmodul angepasst: Zeldicke, Zellabstand, sowie Vorbelastungen, die durch die Modullamination entstehen, wurden berücksichtigt. Die Anzahl der Zyklen bis zum Probenversagen wurde bei verschiedenen Belastungsamplituden (Verschiebungsamplituden) aufgenommen (Details siehe [3]).

In doppellogarithmischer Darstellung sind in Bild 6 die Ergebnisse der Ermüdungsversuche aufgezeigt. Die Messdaten können in dieser Darstellung in Anlehnung an die Coffin-Manson-Beziehung linear genähert werden. Man erkennt bereits bei diesen Versuchen eine deutliche Ermüdungsfestigkeitssteigerung durch einen optimierten Glühprozess.

Simulation

Erstellung eines Ermüdungsmodells

Damit die experimentellen Daten des Ermüdungsversuches für die Simulation nutzbar werden, mussten zunächst von den geometrischen Gegebenheiten unabhängige Parameter ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde mit den abgeleiteten Materialmodellen der Ermüdungsversuch simuliert und das mittlere plastische Dehnungsenergieinkrement je Zyklus bestimmt. Diese Größe wurde den Zyklen bis Bruch zugeordnet (vgl. Bild 7, durchgezogene Gerade)).

Anwendung des Modells auf mechanischen Belastungstest

Für die Bewertung der Ermüdungsfestigkeit der Verbinder in einem Modul wurde ein auf Rollen gelagerter laminiertes Zellstring mit fünf Zellen unter einer periodisch wirkenden Drucklast (1440 Pa in Anlehnung an ASTM E1830-9) simuliert. Dieser Aufbau ist geeignet, um die komplexe Mechanik eines Solarmoduls auf eine einfache Teststruktur zu reduzieren [6]. Als Be- und Entlastungszeit wurden 10 s gewählt. Zur Simulation genügt ein 2D-Modell in dem die Interaktion von Glasscheibe, Einbettfolie und Zellen korrekt abgebildet werden kann. Im ersten Berechnungsschritt wird die Relativverschiebung der Zellen zueinander berechnet und anschließend in einem Detailmodell die Beanspruchung des Verbinders im Zwischenraum mit der größten Relativverschiebung bestimmt. Anschließend wurde das plastische Dehnungsenergieinkrement

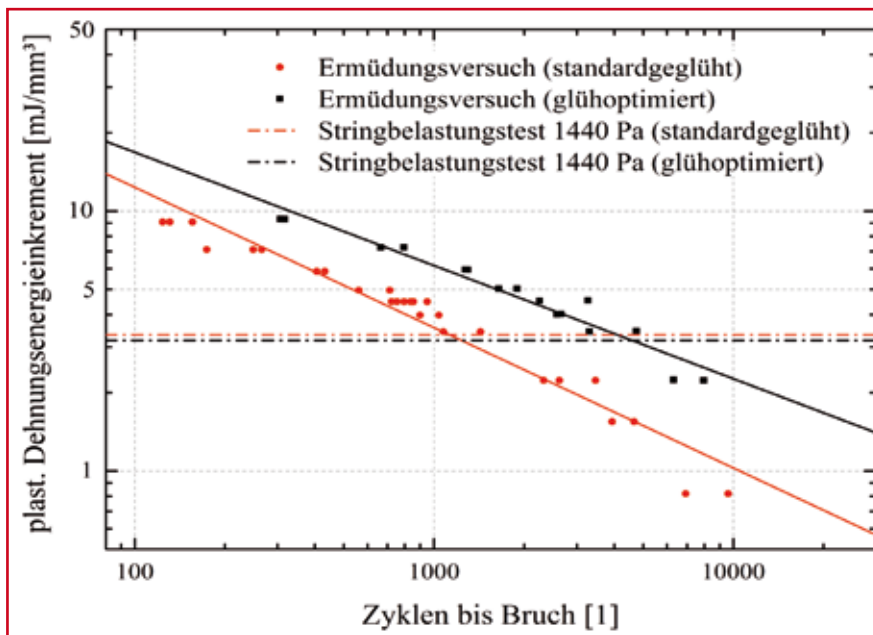


Bild 7: Lebensdauervorhersage des zyklisch mechanischen Belastungstests, Schnittpunkte des Ermüdungsmodells und der plastischen Dehnungsenergieinkremente der simulierten Stringsbelastungstests ergeben die Anzahl der Belastungszyklen bis zum Verbinderversagen (standardgeglüht: 1.124, glühoptimiert: 4.590)

je Zyklus ausgewertet (gestrichelte Gerade in Bild 7) und anhand des aus den mechanischen Ermüdungsversuchen abgeleiteten Ermüdungsmodells die Zyklen bis zum Bruch errechnet (Schnittpunkt der Geraden Bild 7).

Diskussion

Unterhalb von 600 °C bewirkt das Glühen eine Erholung der Kristallstruktur durch Ausheilen von kleinen Gitterfehlern und der Umordnung von Versetzungen. Die Fließspannung ändert sich nur wenig. Nach Erreichen der Rekristallisationstemperatur (zwischen 600 und 650 °C) kommt es zur Rekristallisation des Gefüges. Aus im Zug- und Walzprozess zuvor verformten Körnern werden neue spannungsarme Körner gebildet, die bis zur gegenseitigen Berührung anwachsen. Die Triebkraft ist die Senkung der Versetzungsdichte und damit die Senkung der freien Enthalpie [4]. Bei fortgesetztem Glühen tritt ein Kornwachstum auf, da durch weitere Vergrößerung der großen Körner auf Kosten der kleineren die freie Enthalpie weiter gesenkt werden kann. Dieser Vorgang konnte in den Mikrostrukturaufnahmen (Bild 3) gezeigt werden. Die erhöhten freien Weglängen für neu generierte Versetzungen bewirken eine Senkung der Fließspannung (vgl. Bild 2 und Bild 3). Der Zusammenhang zwischen Fließspannung und mittlerer Korngröße

wurde mit Hilfe der Hall-Petch-Beziehung (Bild 4) quantifiziert. Man kann demzufolge schlussfolgern, dass möglichst große Körner verbunden mit möglichst hohen Temperaturen und langen Glühzeiten zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hinsichtlich des Lötprozesses führen. Auf der anderen Seite kam es bei einer Stromstärke von 50 A und einer Glühdauer von mehr als 10 s in der Widerstandsglühe zu einem massiven Absinken der Bruchdehnung. Diese Erscheinung kann zurückgeführt werden auf zu langes Glühen bei hohen Temperaturen. Die als Folge auftretende sekundäre Rekristallisation bewirkt durch Orientierungsunterschiede oder Verunreinigungen ein bevorzugtes Wachstum einzelner Körner und führt zu einem inhomogenen Gefüge. Durch die geringere freie Weglänge in den kleineren Körnern wird eine Materialversprödung bewirkt, die sich durch ein Absinken der Bruchdehnung in den Zugversuchen äußert. Längere Glühzeiten bei gleicher oder höherer Temperatur sind nicht zielführend. Es gibt also Randbedingungen, mit deren Hilfe die, für die systematische Optimierung des Glühprozesses benötigte, Versuchsmatrix deutlich eingeschränkt werden kann. Durch Variation der verbleibenden sinnvollen Glühparameter gelang es, die Verbinder hinsichtlich der Anforderungen im Solarmodul zu optimieren. Mit Hilfe

der Finiten-Elemente-Methode wurde die Verbesserung gegenüber standardgeglühten Kupferbändern quantifiziert. So konnte die auf die Solarzellen beim (bleifreien) Verlöten wirkende Spannung um 30 % reduziert oder die Ermüdungsfestigkeit gegenüber mechanischer Modulbelastung, wie Wind, um einen Faktor 4 erhöht werden.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Unterstützung des Projektes »μ-Module« (Projekt-Nr. 03SF0337A) im Rahmen des Spitzenclusters »Solarvalley Mitteldeutschland«, sowie dem Ministerium für Wirtschaft und Arbeit des Landes Sachsen-Anhalt (Zuwendungsbescheid-Nr. 0904/00093) für die Förderung des Projektes »Alternative VT«.

Quellen:

- [1] Meier, R. et al, "Thermal and Mechanical induced Loading on Cell Interconnectors in Crystalline Photovoltaic Modules", Proc. 25th EU PVSEC, Valencia, Spain, 2010, pp. 3740-3744
- [2] Butz, A. et al: „Simulationsbasierte Untersuchung der Eigenschaften von Bauteilen aus Kupfer am Beispiel der Fertigungskette von Solarzellenverbindern“, METALL 66, No. 3, 2012, pp. 92-95
- [3] Meier, R. et al, "Reliability of Copper-Ribbons in Photovoltaic Modules under Thermo-Mechanical Loading", Proc. 35th IEEE PVSC, Honolulu, USA, 2010
- [4] Gottstein, G., "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", Vol. 3, Springer-Verlag, 2007
- [5] Meier, R. et al: "Reduction of soldering induced stresses in solar cells by microstructural optimization of copper-ribbons", Proc. of SPIE Vol. 8112 811206-13, San Diego, USA, 2011
- [6] Dietrich, S. et al, "Mechanical and thermo-mechanical assessment of encapsulated solar cells by finite-element-simulation", Proc. of SPIE Vol. 7773 77730F, San Diego, USA, 2010

(1) Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP, Halle (Saale)

Anzeige Inotherm