

MASTER

Analyse van het grensvlak tussen de metallisatie en een silicium zonnecel

van Bilzen, F.B.M.

Award date:
1995

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

ECN-DE Memo-95-29

**ANALYSE VAN HET GRENSVLAK TUSSEN
DE METALLISATIE EN EEN SILICIUM
ZONNECEL**

Frank van Bilsen

Keywords

Zonnecel

Frit

Loodglas

Contactweerstand

Metallisatie

INHOUD

LIJST VAN FIGUREN	5
SAMENVATTING	7
1. INLEIDING	9
1.1 De doelstelling van dit onderzoek.	11
2. DE ZONNECEL	14
2.1 De werking van een silicium zonnecel	15
2.2 De analyse van een silicium zonnecel	16
3. DE METALLISATIE AAN DE VOORZIJDE.	20
3.1 Het metallisatiepatroon aan de voorzijde.	20
3.2 Het aanbrengen van de metallisatie aan de voorzijde	21
3.3 De samenstelling van de metallisatiepasta.	24
3.4 De firing van het gezeefdrukte metallisatiepatroon.	25
3.5 De effecten van het loodglas tijdens firing.	26
3.6 De theorie van een metaal-halfgeleider contact.	28
3.7 Analyse van de contactweerstand aan de voorzijde van een sili- cium zonnecel	30
3.7.1 De vlakteweerstandmeting	30
3.7.2 De lijnweerstandmeting	30
3.7.3 De contactweerstandmeting	31
4. METINGEN EN RESULTATEN.	35
4.1 Een antireflectie coating van TiO ₂ tussen de metallisatie en een silicium wafer.	35
4.1.1 IV metingen.	37
4.1.2 R _C metingen.	43
4.1.3 SEM-analyse.	48
4.1.4 Stripping Hall metingen.	51
4.1.5 Discussie van het onderzoek aan een TiO ₂ -laag tussen de metallisatie en een silicium zonnecel	56
4.2 Modificatie van de metallisatiepasta door het toevoegen van fosfor.	57
4.2.1 IV metingen.	58
4.2.2 Berekening van de lijnweerstandverliezen.	60
4.2.3 R _C metingen.	64
4.2.4 Stripping Hall metingen	65
4.2.5 Conclusie	66
4.2.6 De reden van de verlaging van de contactweerstand door het toevoegen van fosfor aan de metallisatiepasta.	66
4.3 Ontleding van de metallisatiepasta.	67
5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	69
5.1 De pasta samenstelling.	69
5.2 De werking van de metallisatiepasta tijdens firing.	69
5.3 Een TiO ₂ -laag tussen de metallisatie en de silicium wafer.	69
5.4 Fosfor toevoeging aan de metallisatiepasta.	69
5.5 Toekomstig onderzoek aan de voorzijde metallisatie.	70

5.6 Aanbevelingen.	70
REFERENTIES	71
BIJLAGE A. LIJST VAN AFKORTINGEN EN DEFINITIEES.	75
BIJLAGE B. LIJST VAN SYMBOLEN.	77
BIJLAGE C. DE VERTROUWELIJKE GEGEVENS	78
C.1 De firingtemperatuur	78
C.2 De metallisatiepasta	78
C.3 SEM analyse van de metallisatiepasta	79

LIJST VAN FIGUREN

1.1	<i>Vermogen verlies aan de voorzijde van een silicium zonnecel.</i> . . .	12
2.1	<i>Dwarsdoorsnede van een zonnecel</i>	15
2.2	<i>Lading, elektrisch veld en potentiaal over het depletiegebied</i> . .	16
2.3	<i>De stroomspanningkarakteristiek van een zonnecel.</i>	17
2.4	<i>Het diode model als representatie van een zonnecel</i>	18
2.5	<i>Ladingsdragersprofiel gemeten met de Stripping Hall techniek. De bovenste curve is gemeten, de overige zijn verschoven.</i>	19
2.6	<i>Vlakteweerstand gemeten met de Stripping Hall techniek.</i>	19
3.1	<i>Het metallisatiepatroon aan de voorzijde.</i>	21
3.2	<i>De zeefdruktechniek</i>	22
3.3	<i>Uitvergroting van het contact</i>	23
3.4	<i>Een firingprofiel van de doorloopoven.</i>	25
3.5	<i>De werking van de metallisatiepasta tijdens firing.</i>	26
3.6	<i>Kristalvlakken van silicium</i>	28
3.7	<i>De contactweerstand van een metaal n-silicium contact.</i>	29
3.8	<i>De opstelling voor de vlakteweerstandsmeting</i>	30
3.9	<i>De opstelling voor de lijnweerstandmeting</i>	31
3.10	<i>De opstelling voor de contactweerstandmeting</i>	32
3.11	<i>Model ter bepaling van de contactweerstand voor laterale stromen.</i>	32
3.12	<i>Grafische uitzetting van de TLM meting.</i>	34
4.1	<i>De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 94352 (gemeten volgens de TLM methode). De parameters zijn firingtemperatuur, dikte TiO₂ en dikte SiO₂</i>	44
4.2	<i>De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 95050. De firingtemperatuur is 750 °C. De parameters zijn dikte SiO₂ en de locatie.</i>	46
4.3	<i>De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 95051. De parameters zijn antireflectie coating, dikte SiO₂ en locatie</i>	47
4.4	<i>Back scatter opname van een dwarsdoorsnede aan groep 94352 (een TiO₂-tussenlaag). Het sample is onder een kleine hoek ingebed zodat het beeld in verticale richting met ongeveer een factor 6 is uitgerekt.</i>	49

4.5	<i>Secundaire elektronen opname (SEM) van een dwarsdoorsnede aan groep 951503 (monokristallijne zonnecel).</i>	50
4.6	<i>Secundaire elektronen opname (SEM) van de dwarsdoorsnede van een zonnecel met een Si₃N₄ antireflectiecoating (groep 950517).</i>	51
4.7	<i>De zonnecelopbouw van experiment 95150 (monokristallijne zonnecellen voor de Stripping Hall meting).</i>	53
4.8	<i>De ladingsdragersconcentratie onder de metallisatie van een silicium zonnecel zonder antireflectie coating.</i>	53
4.9	<i>De vlakteweerstand onder de metallisatie van een silicium zonnecel zonder antireflectie coating.</i>	54
4.10	<i>De ladingsdragersconcentratie van een silicium zonnecel waarbij de Si₃N₄ antireflectie coating is weggeëitst.</i>	55
4.11	<i>De vlakteweerstand van een silicium zonnecel waarbij de Si₃N₄ antireflectie coating is weggeëitst.</i>	55
4.12	<i>Secundaire elektronen opname (SEM) van de standaard metallisatie na firing (groep 95051).</i>	60
4.13	<i>Secundaire elektronen opname (SEM) van de experimentele metallisatie (fosfor in pastavorm) na firing. (groep 95051).</i>	60
4.14	<i>Een eenheidscel van het huidige vingerpatroon.</i>	61
4.15	<i>De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 94463. De parameters zijn de firingtemperatuur en de locatie van de meting.</i>	65
C.1	<i>Een EDX analyse van de metallisatiepasta.</i>	80

SAMENVATTING

Tijdens dit onderzoek is het interface tussen de metallisatie en de voorzijde van een silicium zonnecel geanalyseerd. De voorzijde metallisatie wordt m.b.v. een zeefdruk proces aangebracht. Vervolgens wordt de metallisatie gefired in een bandoven bij een temperatuur van ± 700 °C . Om bij deze "lage" temperaturen goede contacten te maken is loodglas aan de metallisatie toegevoegd. Dit loodglas (samenstelling is onbekend) etst gedurende de firing een klein stukje in de zonnecel waardoor het contact wordt gevormd. Het onderzoek heeft zich gespitst op het analyseren van deze etswerking door een antireflectie-coating van TiO_2 .

M.b.v. SEM/SH metingen is aangetoond dat een TiO_2 -laag de etsende werking van het loodglas aan het grensvlak verhoogd. Bij emitters met een vlakteweerstand groter dan $70 \Omega/\square$ heeft een TiO_2 -laag tussen de metallisatie en de zonnecel een contactweerstand verlaging tot gevolg. Wordt een Si_3N_4 -tussenlaag gebruikt dan is de contactweerstand groot.

Bij gebruik van een TiO_2 -tussenlaag moet rekening worden gehouden met mogelijke diffusie van titaan in de silicium wafer. Deze diffusie wordt verminderd door het aanbrengen van een SiO_2 -laag tussen de wafer en de TiO_2 -laag. De beste zonnecel met een TiO_2 -tussenlaag heeft een rendement van 11.7 %. Deze zonnecel is gefired bij 750 °C en is voorzien van een standaard thermisch oxyde en een dikke TiO_2 -laag (80 nm).

Een tweede optie ter verbetering van de contactweerstand tussen de metallisatie en de zonnecel is het modificeren van de metallisatiepasta. Om dit te onderzoeken zijn metingen uitgevoerd met fosfor toevoegingen aan de metallisatiepasta. Deze optie biedt het beste perspectief aangezien lage contactweerstand zijn bereikt op emitters met een vlakteweerstand variërend van 90 tot $135 \Omega/\square$. Waarom het fosfor een positieve uitwerking heeft op de contactweerstand is nog onbekend. Als het fosfor zonder verlies van zilver aan de metallisatiepasta wordt toegevoegd wordt een rendement van 14 % verwacht.

Ten geleide

Dit verslag rapporteert over een afstudeerproject van 11 maanden. Ter afsluiting van mijn studie Technische Natuurkunde aan de Technische Universiteit Eindhoven heb ik mijn afstudeerwerkzaamheden verricht bij het Energieonderzoek Centrum Nederland te Petten in de unit Duurzame Energie.

Mijn werkzaamheden heb ik uitgevoerd binnen de werkeenheden zonneënergie in het kader van de projecten "Alternatieve Processen fase 1." en "Nieuwe Processen" gefinancierd door Novem (Nederlandse onderneming voor energie en milieu bv) respectievelijk het ECN programma ENGINE (Energy generation in the natural environment).

In deze periode heeft het onderzoek zich voornamelijk gericht op het analyseren van het grensvlak tussen de metallisatie en de silicium zonnecel. Met name bij zonnecellen met een hoogohmige emitter is sprake van vermogens verlies aan dit grensvlak. In nauwe samenwerking met R&S Renewable energy systems b.v. te Helmond is gekeken naar een aantal alternatieve contacteringsprocessen.

Gedurende het onderzoek is het cruciale belang van het loodglas (frit) in de metallisatiepasta gebleken. Deze toevoeging (< 5 gew. %) wordt door de pastaleverancier gekenmerkt als uiterst betrouwbaar. Kleine verschillen in de componenten en/of hoeveelheden van het loodglas maken het verschil uit tussen een goede en een slechte metallisatiepasta. De kennis omtrent deze toevoeging is bij ECN beperkt aanwezig. IMEC, een Belgisch onderzoekscentrum, verricht daarentegen al geruime tijd onderzoek naar allerlei aspecten die met het loodglas samenhangen. De literatuur afkomstig van IMEC heeft dan ook een eerste aanzet gegeven in de goede richting.

Bij deze wil ik mijn begeleider Dr. Drs. A.W. Weeber bedanken voor de goede begeleiding en de prettige samenwerking tijdens mijn afstudeerperiode. Tevens wil ik alle zonnegroep medewerkers bij ECN bedanken voor het mogelijk maken van de verschillende experimenten, voor de nuttige informatie en de gezellige collegiale onderonsjes. R&S wil ik op deze plaats bedanken voor het ter beschikking stellen van de kennis en de apparatuur.

Vanwege de vertrouwelijke aard, zijn concurrentie gevoelige gegevens in de bijlages van dit rapport vermeld. Een exemplaar van dit rapport kan bij de universiteit worden opgeslagen terwijl de bijlages na het afstuderen worden ingenomen door ECN.

1. INLEIDING

In dit hoofdstuk wordt in vogelvlucht zonneënergie geïntroduceerd. Naast het belang van deze duurzame energiebron worden een aantal specifieke getallen m.b.t. zonneënergie gegeven. Als laatste wordt het doel van het onderzoek toegelicht.

De hoeveelheid zonneënergie die de aarde per jaar bereikt is ruim 10.000 maal groter dan de totale jaarlijkse wereldconsumptie [1]. Vandaar de grote aandacht voor fotovoltaïsche (PV) systemen. PV is een verzamelnaam voor alle systemen die zonlicht gebruiken voor de productie van elektrische energie. PV is nu onbelangrijk maar heeft veel potentie. Dit heeft zich vertaald in de oprichting van een aantal industriële bedrijven (voorbeelden: R&S in Nederland, Siemens in Duitsland, Photowatt in Frankrijk, Astropower in Amerika en Eurosolare gehuisvest in Italië [2]).

De zonnecel is een van de meest bekende PV-systemen en kenmerkt zich door de directe omzetting van zonneënergie in elektrische energie. Een aantal karakteristieke eigenschappen van zonnecellen zijn:

- Een hoge bedrijfszekerheid.
- Een lange levensduur (± 20 jaar).
- Weinig afvalprodukten.
- Er is weinig tot geen onderhoud aan zonnecelsystemen.
- De benodigde hoeveelheid basismateriaal is klein.
- Het basismateriaal is herbruikbaar.
- Een zonnecelsysteem is modulair op te schalen.
- Er zijn geen bewegende onderdelen die aan slijtage onderhevig zijn.

Duidelijk is dus dat zonneënergie veel voordelen biedt ten opzichte van conventionele energiebronnen. Mede daardoor heeft de Nederlandse overheid als doelstelling om in 2010 minimaal 250 MW_p aan PV-systemen te hebben geïnstalleerd. Deze doelstelling is natuurlijk slechts een bescheiden start gezien het theoretisch potentieel aan PV in Nederland (meerdere tientallen GW_p). In tabel 1.1 zijn alle Nederlandse netgekoppelde PV-projecten aangegeven die op dit moment gerealiseerd zijn. Het totaal geïnstalleerd vermogen aan autonome systemen bedraagt ongeveer 1.8 MW_p

Tabel 1.1 *Het netgekoppeld vermogen aan PV geïnstalleerd in Nederland*

<i>Nederland in kW_p¹</i>	
Petten	10
Petten	1
Heerhugowaard	25
Alkmaar	3
Heilo	1
Zandvoort	3
Leiden	12,5
Schiedam	10
Woubrugge	3
Lekkerkerk	3
De Wijk (Drente)	7,5
Amsterdam	250
Amersfoort	110
geluidswal op de A27	55
Terschelling	50
totaal	444 kW _p

In 1990 is bij ECN de werkgroep zonneënergie gevormd onder leiding van prof. dr. W.C. Sinke. In samenwerking met R&S Renewable Energy Systems B.V. te Helmond, behaalde deze groep in 1994 een record geëncapsuleerde cel efficiëntie van 16% met multikristallijne silicium zonnecellen [3]. Om deze efficiëntie verder te verhogen richt het huidige onderzoek bij ECN zich met name op:

- Karakterisering van zonnecellen en zonnecelmaterialen.
- Modelberekeningen voor hoog-efficiënte zonnecellen.
- Productieproces-ontwikkeling voor zonnecellen en zonnepanelen.
- Ontwikkelen van inverters voor netkoppeling.
- Toepassing van PV in de gebouwde omgeving.

Volgens Sinke [4] bedraagt de globale omzet momenteel ± 60 MW_p/jaar. Dit komt overeen met een oppervlak van ongeveer 600.000 m². Ongeveer 1% van deze omzet neemt Nederland voor haar rekening. Het overgrote deel van de markt is weggelegd voor mono- en multi-kristallijne silicium zonnecellen, de resterende hoeveelheid wordt opgevuld door amorf silicium en GaAs zonnecellen. Buiten deze bekendere type zonnecellen zijn er nog een groot aantal andere typen: Organische -, Schottky-, Cu₂S / Cd S, CdTe, CuInSe₂ enz.

Bij de encapsulatie tot paneel worden afhankelijk van de leverancier en het type paneel 20 tot 40 silicium zonnecellen gebruikt. Deze geven gezamenlijk een openklemspanning van 12 respectievelijk 24 Volt. Een gangbaar type paneel dat bij R&S vervaardigd wordt bestaat uit 36 multikristallijne silicium zonnecellen met een oppervlak van 0.4 - 0.5 m². Onder standaard condities (1000 W/m², 25 °C, AM 1.5) levert dit paneel een spanning van ± 17 Volt en een stroom van 3 Ampère.

Een groot obstakel voor grootschalige introductie van PV-systemen zijn de hoge investeringskosten. Vanwege de hoge aanschafprijs worden PV-systemen voorna-

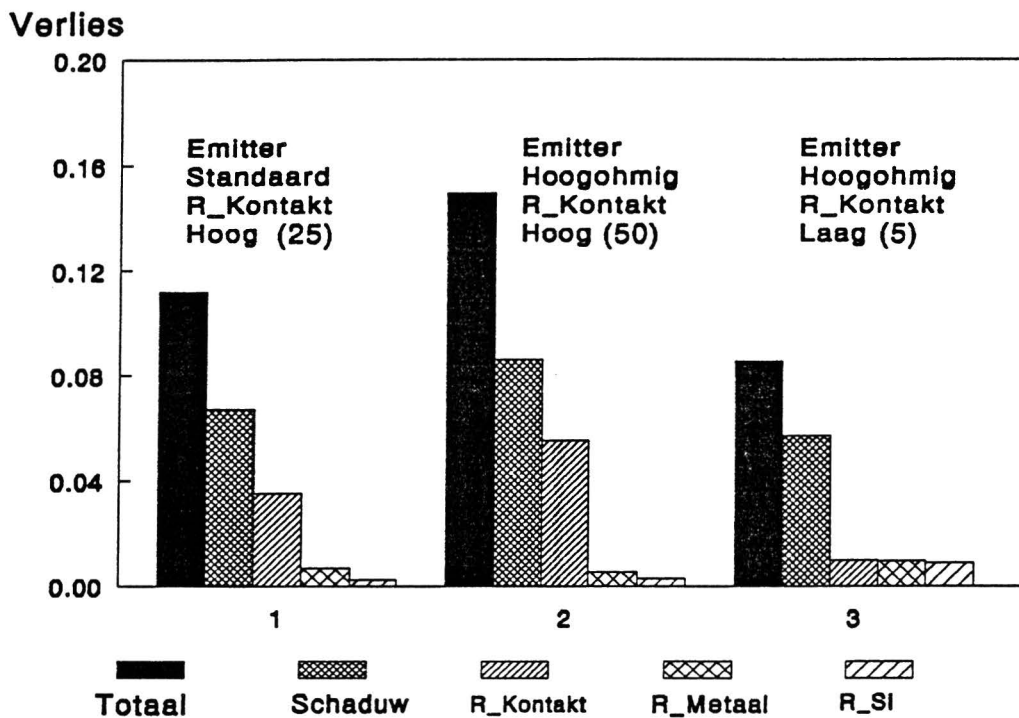
¹Bron: [1]

melijk toegepast op plaatsen waar een schone, geluidarme en betrouwbare generator gewenst is. Dit is bijvoorbeeld het geval bij telecommunicatie, waterpomp systemen, recreatiegebieden en in gebieden met een slecht elektriciteitsnet. Om tegen concurrerende prijzen zonneënergie te produceren wordt wereldwijd veel onderzoek verricht om de prijs/prestatie verhouding te verbeteren. In Nederland is de huidige doelstelling een prijs/prestatie verhouding op module niveau van 5 - 7 NGL/W_p [3]. Hierbij wordt op termijn een waarde kleiner dan 1 \$/W_p nagestreefd.

Op laboratoriumschaal is m.b.v. een 50 produktiestappen concept een record rendement van 24% gerealiseerd [5] met een 4 cm² monokristallijne silicium zonnecel. Dit benadert de theoretische limiet maar is vanwege het groot aantal stappen economisch niet haalbaar. Het huidige productie concept van R&S omvat 15 produktiestappen waarmee een paneel rendement van 16% is behaald [3] met multikristallijne silicium zonnecellen van 100 cm². Momenteel richt het onderzoek zich voornamelijk op het verbeteren van de zonnecel- en module-efficiëntie en het verlagen van de produktiekosten. De kosten van de afzonderlijke zonnecellen bedragen $\pm \frac{2}{3}$ van de kosten van een PV module [1].

1.1 De doelstelling van dit onderzoek.

Mijn onderzoek is uitgevoerd in het kader van de verbetering van het zonnecelrendement. Op dit moment wordt getracht zonnecellen met een dunnere emitter te maken. Als de emitter dunner wordt gemaakt, kan met name de blauwrespons, de bijdrage van het blauwe licht aan de totale stroom door de zonnecel, toenemen. Doordat er efficiënter met een gedeelte van het zonne-spectrum wordt omgegaan, kan een relatieve stroomwinst van $\pm 5\%$ worden behaald. Dit betekent op zonnecelniveau een verbetering van enkele tienden van procenten absoluut. Een dunnere emitter zorgt echter ook voor een hogere vlakteweerstand, men spreekt dan van een hoogohmige emitter. Experimenten hebben uitgewezen dat de rendementwinst met hoogohmige emitters teniet wordt gedaan door een verhoogde contactweerstand tussen de metallisatie en de zonnecel. Om dit te verduidelijken is in figuur 1.1 het vermogensverlies weergegeven van van drie scenario's.



Figuur 1.1 Vermogen verlies aan de voorzijde van een silicium zonnecel.

Scenario 1: Uitgaande van een zonnecel met een standaard emitter ($40\text{-}50 \Omega/\square$) en een contactweerstand van $25 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bedraagt het totale verlies aan de voorzijde ongeveer 11% van het ingestraalde vermogen. 0.25% wordt gedissipeerd in de emitter van de zonnecel. 0.75% gaat verloren door de elektrische weerstand van de metallisatie. 3% wordt gedissipeerd door de contactweerstand tussen het silicium en het metaal. 7% gaat verloren door schaduwverliezen.

Scenario 2: Door het dunner maken van de emitter kan de kortsluitstroom van de zonnecel verhoogd worden met ongeveer 5%. In de praktijk wordt deze winst teniet gedaan door een verhoging van de contactweerstand. Een verhoging van de contactweerstand resulteert in een verandering van het optimale metallisatiepatroon. De metallisatie zal een groter gedeelte van het oppervlak bedekken. In figuur 1.1 (b) zijn de verliezen voor dit scenario weergegeven.

Scenario 3: Door het verlagen van de contactweerstand op een hoogohmige emitter kunnen de verliezen beperkt worden met behoud van de stroomwinst.

Tijdens de 11^{de} Europese Fotovoltaïsche Zonneënergie Conferentie heeft Boyeaux [6] een techniek gepresenteerd waarmee een antireflectie coating van TiO_2 voor de metallisatie kan worden aangebracht met behoud van een lage contactweerstand. Tijdens de metallisatiestap wordt het gezeefdrukte metallisatiepatroon verwarmd tot $\pm 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (ge-fired) waardoor de metallisatie door de TiO_2 -laag etst. Boyeaux heeft aangetoond dat het mogelijk is om lage contactweerstand (1 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) op emitters met een valkteweerstand van 20 - 30 Ω/\square te bereiken als de metallisatie tegelijkertijd door zowel een TiO_2 -laag (70 nm) als een SiO_2 -laag (10 nm) wordt gefired. Sharp heeft met een soort gelijke techniek een rendement van 17.2% gehaald op een TiO_2 -laag van 50 nm en een SiO_2 -laag van 20 nm. Details ontbreken echter.

Mijn afstudeerwerk heeft zich gericht op het begrip van de metallisatieprocessen die hierbij een rol spelen. Met behulp van een literatuuronderzoek en allerlei analysetechnieken is inzicht verworven in de contactvorming.

Een alternatief voor het maken van lage contactweerstand op hoogohmige emitters is het verhogen van de doteringsgraad in de emitter onder de metallisatie. De theorie van het metaal-halfgeleider contact voorspelt een verlaging van de contactweerstand bij verhoging van de halfgeleiderdotering. Om dit te onderzoeken is fosfor aan de metallisatiepasta toegevoegd.

2. DE ZONNECEL

Dit hoofdstuk behandelt slechts een beperkt gedeelte van de kennis over de zonnecel. De geïnteresseerde lezer verwijs ik naar het standaardwerk van Green uit 1982 [5].

Een p-type silicium wafer is het meest gebruikte basismateriaal ter bereiding van een zonnecel. Bij het Czochralski proces wordt borium aan gesmolten silicium toegevoegd. Uit dit smeltbad wordt met lage snelheid een ent-kristal getrokken. Hierbij kristalliseert de smelt in een cilindervorm. Van deze cilinder worden dunne plakken, zogenaamde wafers, gezaagd (dikte 350 μm). Afhankelijk van de snelheid waarmee het ent-kristal uit het smeltbad getrokken wordt, kunnen mono- of multi- kristallijne wafers geproduceerd worden. Tijdens het onderzoek is met verschillende maten multi- en mono-kristallijne wafers gewerkt. Het meest gangbare formaat is een $100 \times 100 \times 0.35 \text{ mm}^3$ ($l \times b \times h$) multikristallijne silicium wafer.

Vervolgens ondergaan de wafers een aantal behandelingen om er zonnecellen van te maken. In tabel (2.1) zijn de belangrijkste stappen aangegeven¹.

Tabel 2.1 De belangrijkste produktiestappen

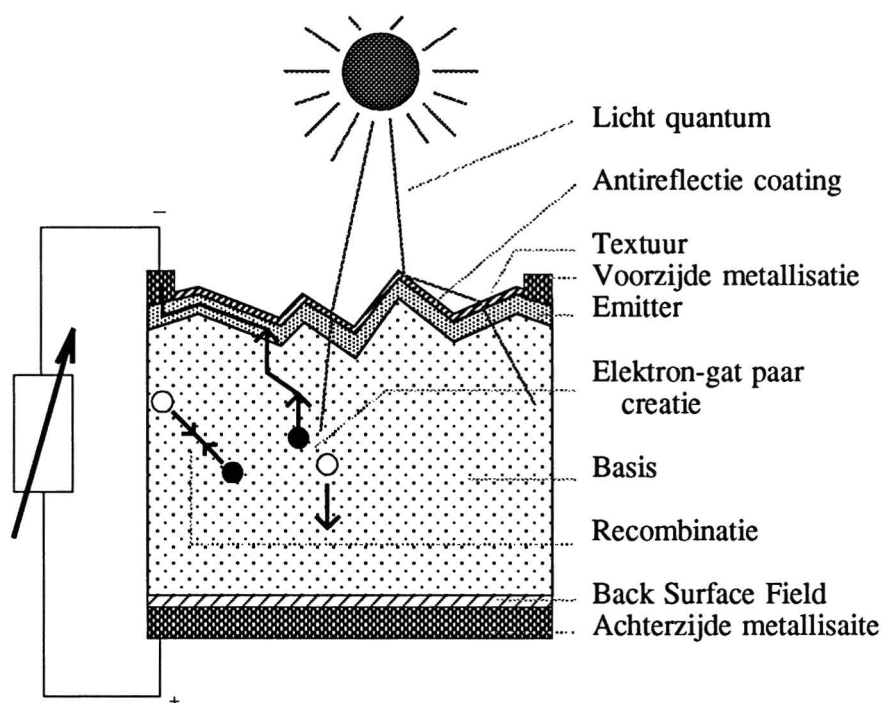
1	NaOH	Zaagschade ets, tegelijkertijd wordt de textuur aangebracht
2	P diffusie	Aanbrengen van de emitter
3	Al alloy / HCl	Back surface field aanbrengen
4	anneal	Getteren van onzuiverheden
5	HF(1:1)	Wegetsen van oxydes
6	PECVD 2	H-passivering
7	PECVD 1	Aanbrengen van de antireflectie coating
8	Met. achter	Aanbrengen van de achterzijde metallisatie
9	Met. voor	Aanbrengen van de voorzijde metallisatie

- 1 Tijdens de NaOH ets-stap wordt de zaagschade verwijderd die tijdens het zagen van de afzonderlijke wafers ontstaat. Gedurende deze etsstap wordt $\pm 25 - 50 \mu\text{m}$ weggeëtsd [1]. Vanwege de preferentiële etswerking van het NaOH ontstaan piramidestructuren. Wanneer het licht op deze structuren (5 μm) valt ontstaan andere reflectierichtingen dan bij een vlak oppervlak. Dit heeft als voordeel dat een gedeelte van het gereflecteerde licht alsnog in de zonnecel kan worden geabsorbeerd (zie figuur 2.1)
- 2 De n-p overgang wordt aangebracht via een diffusieproces. Fosfor diffundeert vanaf de voorzijde in de wafer [5].
- 3 Aan de achterzijde van de zonnecel wordt vervolgens het Back Surface Field aangebracht. Dit veld wordt gemaakt door een extra p-type dotering (aluminium) aan te brengen (indringdiepte $\approx 2 - 6 \mu\text{m}$). Dit BSF wordt aangebracht om de recombinatie aan het achterzijde-oppervlak te verminderen. Na het alloyen wordt het aluminium verwijderd met HCl [5].
- 4 Tijdens het getteren worden onzuiverheden aan elkaar gebonden en/of ver-

¹De volgorde van de verschillende produktiestappen wordt soms gevarieerd.

- plaatst naar gebieden waar ze minder effect hebben. Hierdoor zal de negatieve invloed van de onzuiverheden op het elektrisch gedrag van de zonnecel worden gereduceerd. Op deze manier wordt de bulkkwaliteit van de wafer verbeterd.
- 5 Het weetsen van oxydes.
 - 6 Tijdens de passiveringstap worden roosterfouten en onzuiverheden, welke zeer effectieve recombinatie centra zijn, minder effectief. Dit resulteert in een hoger zonnecelrendement.
 - 7 De zonnecel wordt voorzien van een antireflectie coating (AR). De reflectiecoëfficiënt aan de voorzijde van de zonnecel zal hierdoor afnemen. Er zal meer licht worden omgezet in elektron-gat paren, resulterend in een hoger rendement [5].
 - 8 Het achterzijdemetallisatiepatroon wordt aangebracht.
 - 9 Het voorzijdemetallisatiepatroon wordt aangebracht.

In figuur 2.1 is een dwarsdoorsnede gegeven na de verschillende processtappen. Hierin is het bovenste gedeelte van de zonnecel overdreven weergegeven.



Figuur 2.1 Dwarsdoorsnede van een zonnecel

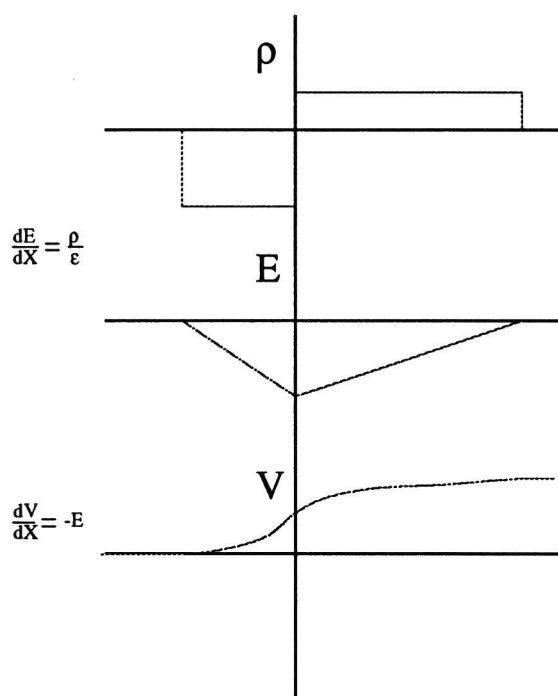
2.1 De werking van een silicium zonnecel

De zonnecel is ontworpen om licht binnen een golflengtegebied van 300 - 1200 nm te absorberen en om te zetten in elektrisch vermogen. Tijdens de absorptie van het licht worden elektron-gat paren gecreëerd, welke worden gescheiden d.m.v. het E-veld in het depletiegebied. De vrij gemaakte ladingsdragers moeten het depletiegebied bereiken voordat ze recombineren. Dit recombineren kan via verschillende processen verlopen (Auger, Straling en Shockley Reed Hall recombinatie).

Silicium heeft een golflengte afhankelijke absorptiecoëfficiënt. Hierdoor zal het blauwe licht (300-600 nm) in de emitter worden geabsorbeerd. Door de hoge dotering in de emitter is de kans op recombinatie groot. Licht met een golflengte

groter dan 800 nm wordt in de basis van de zonnecel geabsorbeerd [8], [10]. Hier is de kans op recombinatie kleiner.

Het scheiden van de elektron-gat paren gebeurt d.m.v. het elektrisch veld in het depletiegebied. Als een n-type materiaal in contact wordt gebracht met een p-type materiaal ontstaat over het contact een concentratiegradiënt aan vrij beweegbare elektrische ladingsdragers. Hierdoor ontstaat een diffusiestroom van vrije ladingsdragers. Elektronen vloeien van het n-type materiaal naar het p-type materiaal. Tegelijkertijd vloeien gaten van het p-type materiaal naar het n-type materiaal. Door deze ladingsverplaatsing zal het n-type materiaal positief geladen worden en het p-type negatief. Deze oplading aan weerszijde van het grensvlak heeft een elektrisch veld tot gevolg welke de diffusie tegenwerkt. Uiteindelijk zal een evenwichtssituatie ontstaan tussen ladingsverplaatsing t.g.v. diffusie en het elektrisch veld. In figuur 2.2 wordt schematisch de lading, het elektrisch veld en de potentiaal weergegeven. Het gebied rond de n-p overgang wordt het depletiegebied genoemd omdat hier geen vrije ladingsdragers zijn.



Figuur 2.2 Lading, elektrisch veld en potentiaal over het depletiegebied

2.2 De analyse van een silicium zonnecel

Bij bepaalde aannames kan een zonnecel worden beschreven met de stroomspanningskarakteristiek van een elektrische diode (Sze [7] en Green [5]). De belangrijkste aannames voor dit 1 dimensionaal zonnecel model zijn:

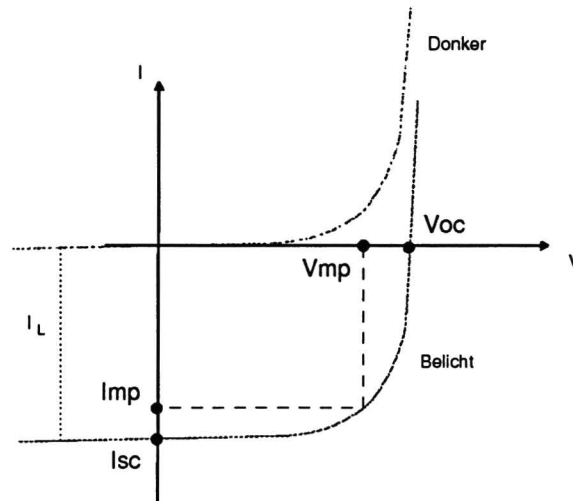
- De emitter en de basis hebben een constante doteringsconcentratie.
- De zonnecel is altijd in thermisch evenwicht.
- Het fermi niveau is over de zonnecel vlak behalve bij de n-p overgang. Hier is het niveau verschoven met qV (elementaire lading \times de potentiaal).
- Er heerst geen elektrisch veld in de emitter noch in de basis

- Er zijn geen recombinaties mogelijk in het depletiegebied vanwege het hoge E-veld.

Dit 1 dimensionaal zonnecel geeft de volgende stroomspanningkarakteristiek:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_L \quad (2.1)$$

Met I_0 de donkerstroom en I_L de door het licht gegenereerde stroom.



Figuur 2.3 De stroomspanningkarakteristiek van een zonnecel.

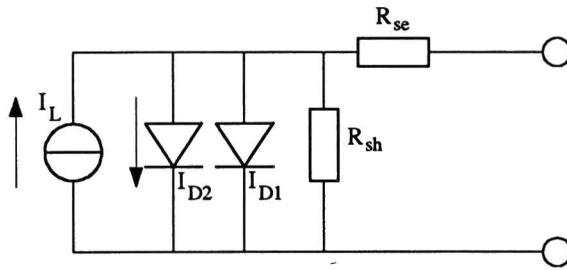
In figuur 2.3 zijn de 3 belangrijkste zonnecelparameters duidelijk zichtbaar:

- V_{oc} De open klemspanning ($I = 0$).
- I_{sc} De kortsluitstroom ($V = 0$).
- FF De vulfactor.

Deze kengetallen zijn gelijk aan (zie vergelijking 2.1):

$$\begin{aligned} V_{oc} &= \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \\ I_{sc} &= I_L \\ FF &= \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Figuur 2.4 geeft het elektronisch vervangingschema weer van dit 1 dimensionale zonnecelmodel. Dit schema bevat een stroombron, seriële weerstand, shuntweerstand en een diode. Om de empirische karakteristiek van een zonnecel te fitten wordt een tweede diode geïntroduceerd.



Figuur 2.4 Het diode model als representatie van een zonnecel

ECN heeft een aantal meetopstellingen ontwikkeld ten behoeve van de zonnecel-karakterisering [11]. De zonsimulator en Stripping Hall opstelling zijn tijdens dit onderzoek gebruikt.

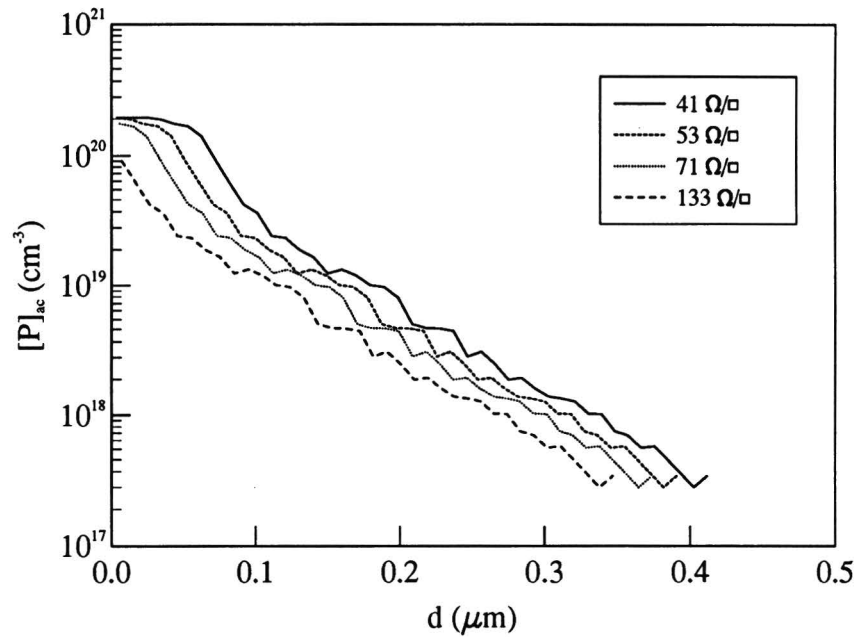
- Zonsimulator

De zonsimulator meet de stroomspanningkarakteristiek van een zonnecel. Dit geeft informatie over rendement, open klemspanning, kortsluitstroom en vulfactor. Tijdens de metingen wordt de zonnecel bij $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ met een constante hoeveelheid licht bestraald (1000 W/m^2) volgens de AM 1.5 norm.

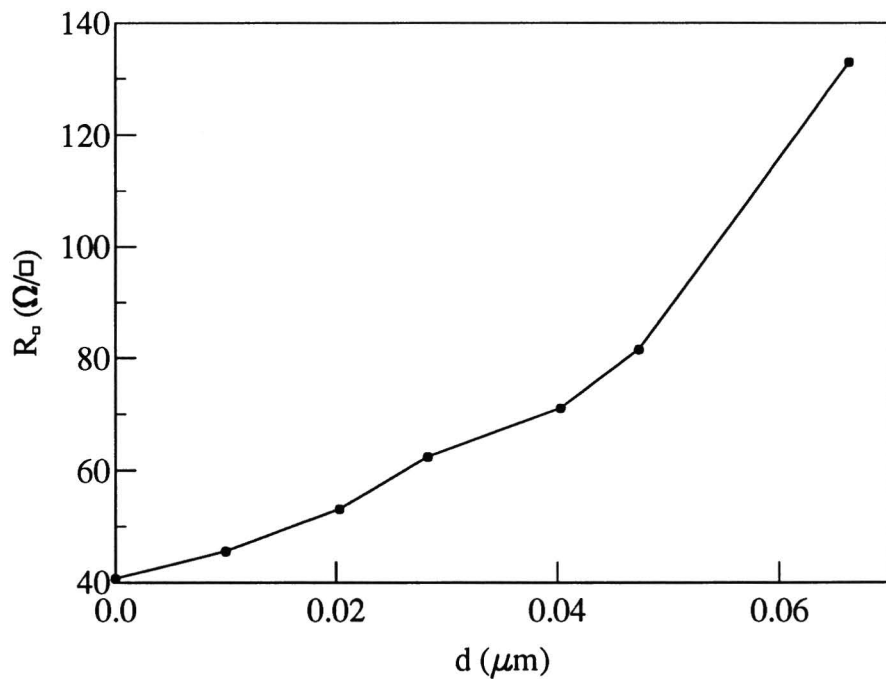
- Stripping Hall

Met de Stripping Hall opstelling (Bio Rad HL 5900+) wordt zowel de vlakteweerstand als de concentratie aan meerderheidladingsdragers als functie van de emitterdiepte gemeten. Eerst wordt de vlakteweerstand en de Hall-coëfficiënt gemeten. Vervolgens wordt een dunne laag (3 tot 30 nm) van het preparaat weggeëtst. De elektroden en een gedeelte van het sampleoppervlak worden voor het etsen afgeschermd. Deze cyclus wordt voor elk meetpunt herhaald. Uit de etsdiepte en het verschil tussen de Hall-coëfficiënt voor en na de etsstap kan de ladingsdragersconcentratie berekend worden.

De som van alle afzonderlijke etsdieptes moet gecontroleerd worden. Als bij deze controle de etsdiepte niet overeenkomt met de Stripping Hall meting wordt zowel de etsdiepte als de ladingsdragersconcentratie gecorrigeerd. De vlakteweerstandmeting is geen differentiële meting en behoeft geen correctie.



Figuur 2.5 Ladingsdragersprofiel gemeten met de Stripping Hall techniek. De bovenste curve is gemeten, de overige zijn verschoven.



Figuur 2.6 Vlakweerstand gemeten met de Stripping Hall techniek.

In de figuren 2.5 en 2.6 is een voorbeeld van de Stripping Hall metingen weergegeven. In figuur 2.5 is de negatieve ladingsdragersconcentratie van de emitter uitgezet tegen de etsdiepte. In de praktijk wordt de emitter via een diffusie proces aangebracht waardoor de ladingsdragersconcentratie geleidelijk afneemt. In figuur 2.6 is de vlakweerstand van de emitter uitgezet tegen de etsdiepte. Aangezien de emitter dunner wordt bij het wegetsen van de emitter, stijgt de vlakweerstand bij olopende etsdiepte.

3. DE METALLISATIE AAN DE VOORZIJDDE.

*Dit hoofdstuk rapporteert over de aspecten die belangrijk zijn bij het interpreteren van de contactweerstand aan de voorzijde. In hoofdstuk 1 is reeds het belang van de verbetering van de contactweerstand aan de voorzijde aangegeven. Door gebruik te maken van een dunnere emitter verbetert de blauwrespons. Door deze verbetering wordt het rendement van de zonnecel verhoogd met enkele tienden van procenten. In de praktijk wordt deze winst teniet gedaan door een verhoging van de contactweerstand (van 5 naar 50 $m\Omega/cm^2$). Hierdoor daalt de vulfactor (van 75 naar 70 %) waardoor er verlies i.p.v. winst wordt geboekt. Omdat veel van de huidige kennis op dit gebied in de afgelopen periode door een literatuurstudie boven water is gekomen, zal in dit gedeelte van het verslag veel gerefereerd worden naar een grote diversiteit aan artikelen. In de meeste artikelen wordt de **trial and error** methode toegepast ter verbetering van de resultaten. In dit onderzoek is met een fundamentele blik naar de contacten gekeken.*

*Vanwege de geheimhouding die ECN in de samenwerking met R&S betracht omtrent dit onderwerp, zal aan de hand van in artikelen omschreven procesparameters de theorie worden toegelicht. Als dit van toepassing is, zal m.b.v. de nu volgende nomenclatuur ^[Bijlage C] worden gerefereerd naar een vertrouwelijke bijlage met de ECN / R&S details. Gegevens over de metallisatiepasta zijn vervangen door informatie uit het artikel van K. Firor & H.Hogan [19]: **Effects of processing parameters on thick film inks used for solar cell front metallization.***

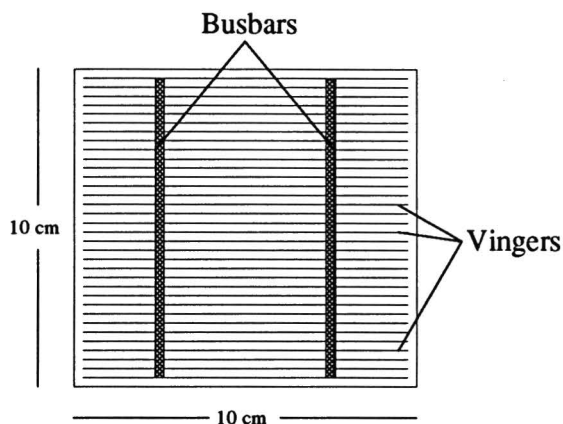
3.1 Het metallisatiepatroon aan de voorzijde.

Een metallisatiepatroon aan de voorzijde van de zonnecel moet aan twee tegenstrijdige eisen voldoen:

1. Het metallisatiepatroon moet zorgen voor het afvoeren van de elektronen uit de emitter. Om de weerstandsverliezen te minimaliseren is het zaak om een zo groot mogelijk contactoppervlak te gebruiken.
2. Voor een maximale lichtinvangst moet het oppervlak metallisatie vrij zijn. De metallisatie veroorzaakt schaduwverliezen.

↪ In de praktijk bedekt het contact $\pm 10\%$ van het zonneceloppervlak.

Burgers [13] bepaalde aan de hand van modelberekeningen het optimale metallisatiepatroon voor de voorzijde. Voor het meest frequent toegepaste R&S zonnecel formaat ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) betekent dit het welbekende H-patroon, zie figuur 3.1. Het H-patroon bestaat uit twee busbars over de gehele lengte op 1/4 en 3/4 van de cel met een breedte van 2 mm. Loodrecht op de busbars zijn over de gehele breedte van de cel 50 dunne vingers van 100 μm breedte aangebracht.



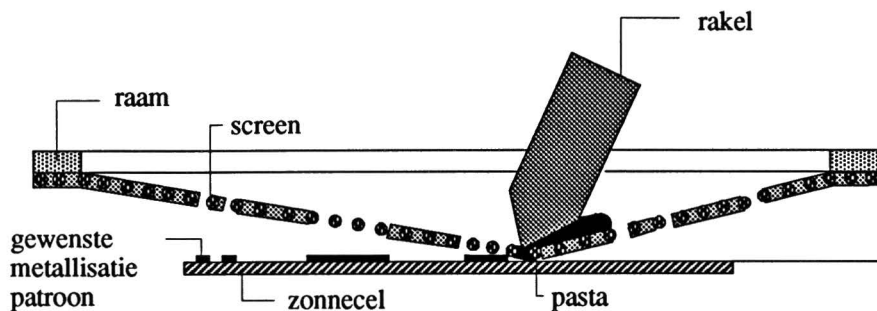
Figuur 3.1 Het metallisatiepatroon aan de voorzijde.

Het huidige onderzoekprogramma concentreert zich wat betreft de "voorzijde" van de zonnecel op de volgende zaken:

- Het produceren van hoge smalle metallisatielijnen.
Hierdoor zal de lage lijnweerstand gewaarborgd blijven terwijl de schaduwverliezen worden gereduceerd.
- Verlaging van de contactweerstand met name op hoogohmige emitters.
- Verdere fine tuning van het oppervlaktepassiveringscenario.
- Het reduceren van het aantal processtappen met behoud van kwaliteit. Bijvoorbeeld het firen van de voor- en achterzijde metallisatie in 1 stap.
- Het verwisselen van de procesvolgorde.

3.2 Het aanbrengen van de metallisatie aan de voorzijde

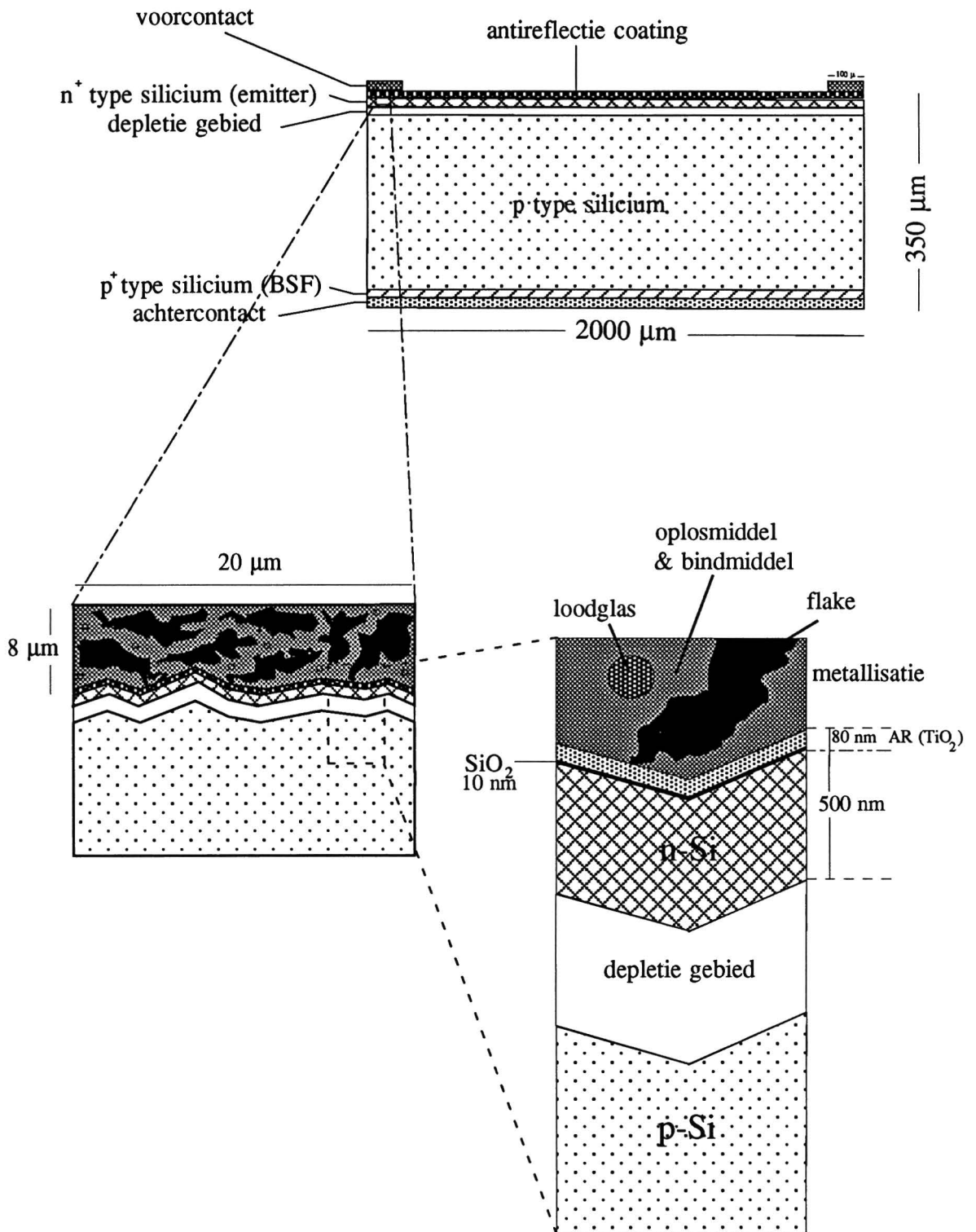
Er zijn volgens Dziedzic [14] drie technieken om de **low budget** voorzijdemetallisatie te produceren: stencilprinten, zeefdrukken en dispensietechnieken. Andere technieken, zoals bijvoorbeeld de opdamptechniek toegepast in de GaAs zonnecel technologie, vervallen vanwege de hoge kostprijs, hoge behandelings-temperatuur en/of lange bewerkingstijd. TCO (Transparant Conductive Oxyde) is een optie afkomstig vanuit de amorfe zonneceltechnologie en heeft deze nadelen niet. Doch vanwege de relatief hoge elektrische weerstanden die hiermee worden geïntroduceerd en de relatief hoge lichtabsorptie (ca 15%) is dit geen goed alternatief. Vanwege de zeer goede prijs/prestatie verhouding, zie Van Overstraeten [15] en Taylor [16], wordt op dit moment gewerkt met het zeefdrukproces.



Figuur 3.2 De zeefdruktechniek

Bij dit proces wordt een metallisatiepasta door een selectief geopend screen geperst. Met behulp van een selectief geopend screen kan elk gewenst metallisatiepatroon worden aangebracht. Vervolgens wordt het gezeefdrukte contact in een doorloopoven gefired. De samenstelling van de metallisatiepasta komt verderop in dit verslag nog uitgebreid aan de orde.

De reologische eigenschappen van de metallisatiepasta zijn van groot belang voor de print-kwaliteit (homogeniteit van de lijnen en het aantal onderbrekingen in een lijn). Met name de deeltjesgrootte en deeltjesvorm hebben een grote invloed op de reologie. Vandaar dat de metallisatiedeeltjes variëren in grootte (1 tot 10 μm) en vorm (sferisch/flakes). Voor het loodglas wordt vaak de sferische vorm gekozen vanwege betere resultaten [18].



Figuur 3.3 Uitvergroting van het contact

De opbouw van het contact is in figuur 3.3 schematisch weergegeven. In de eerste uitvergroting wordt de ondergrond structuur van de metallisatiepasta schematisch weergegeven terwijl in de tweede uitvergroting details worden aangegeven.

3.3 De samenstelling van de metallisatiepasta.

Aangezien de samenstelling van de metallisatiepasta van cruciaal belang is voor de printkwaliteit wordt dit niet door de pastafabrikanten openbaar gemaakt. Om toch inzicht te krijgen in de samenstelling is met de elektronen microscoop een EDX-analyse gemaakt van de gebruikte metallisatiepasta (tabel 3.1) ^[Bijlage C].

Tabel 3.1 Bestanddelen van de metallisatiepasta

	Pasta bestanddeel	gew. - %-
1	Zilver	75.7
2	Organisch	20.1
3	Loodcomponenten	4.2

Zilver (1) wordt in de vorm van flakes (grootte 1 tot 10 μm) gemengd in een organisch oplosmiddel (2). Aan deze laag viskeuze pasta wordt een organisch bindmiddel toegevoegd. Hierdoor wordt voorkomen dat hoge smalle metallisatielijnen uitvloeien tot lage brede metallisatielijnen voordat ze worden gefired.

Het kwaliteitverschil tussen metallisatielijnen is meestal het gevolg van minimale veranderingen in de loodcomponenten en/of -hoeveelheden. Gegevens over de loodcomponenten (3) worden dan ook uiterst vertrouwelijk behandeld en omschreven als loodglas of frit. Het loodglas heeft een amorfe structuur en is elektrisch isolerend [17]. In het algemeen geldt volgens Cheek [18] dat loodglashoudende pasta's moeten voldoen aan de volgende eisen:

- Het loodglas moet zorgen voor een sterke mechanische hechting van de zilverdeeltjes aan de wafer.
- Het loodglas moet zorgen voor een goede geleiding tussen de flakes onderling.
- Na firing moet het loodglas een goed contact met een lage elektrische weerstand vormen.
- Het loodglas mag de soldeerbaarheid van het metallisatiepatroon niet verminderen.
- Het loodglas moet zilverpenetratie in de silicium wafer tegengaan.

In tabel 3.2 staat de samenstelling van het gebruikte loodglas (smeltpunt: 650 °C) ^[Bijlage C].

Tabel 3.2 Bestanddelen van het loodglas

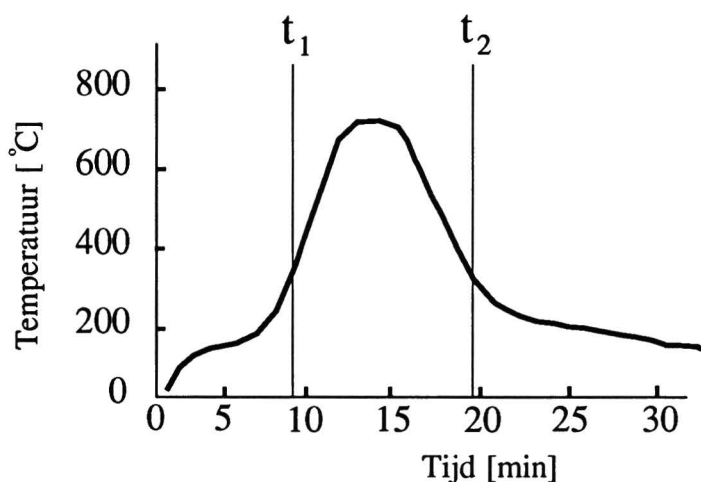
loodglas bestanddeel	gew. - %-
Al ₂ O ₃	14.6
B ₂ O ₃	2.1
CdO	0.6
CaO	0.2
CuO	0.6
P ₂ O ₅	4.4
PbO	51.8
SiO ₂	25.0
ZnO	0.8

3.4 De firing van het gezeefdrukte metallisatiepatroon.

De firing van de metallisatie geschiedt op dit moment bij onze industriële partner R&S. De reden hiervoor is dat de firing condities moeten voldoen aan zeer nauwe, empirisch bepaalde, criteria. Bij R&S is in de loop der jaren een geoptimaliseerd firingprofiel voor hun doorloopoven ontwikkeld (figuur 3.4)². Voor een optimaal firingprofiel is de piektemperatuur en de temperatuur belasting van belang:

$$\int_{t_1}^{t_2} T(t)dt \quad (3.1)$$

Omwille van experimenten worden regelmatig kleine afwijkingen in dit profiel aangebracht, voor grotere variaties is men echter huiverig. Men is er niet zeker van dat na grote temperatuurveranderingen het oorspronkelijke temperatuurprofiel weer wordt bereikt. Hoewel de oorspronkelijke settings worden ingesteld, worden er uit ervaring ongewenste variaties voorspeld.

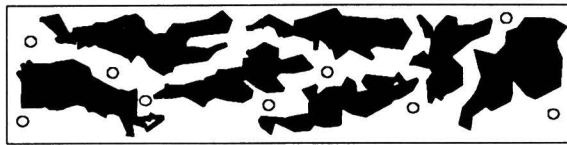


Figuur 3.4 Een firingprofiel van de doorloopoven.

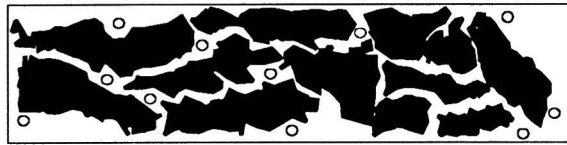
Het firingprofiel kan worden onderverdeeld in verschillende fasen:

1. Het drogen van de metallisatiepasta bij een temperatuur van 100 - 150 °C . De vluchtige organische componenten (oplosmiddelen) verdampen uit de pasta. In figuur 3.5 (a) is de metallisatie voor het drogen weergegeven. Tijdens het drogen worden de metallisatie-deeltjes dichter bij elkaar gebracht (3.5 (b)).
2. Burnout van de bindmiddelen:
Verbranding van de bindmiddelen bij een temperatuur van 300 - 400 °C .
3. Bij de piektemperatuur (600 - 800 °C) smelt het loodglas.
4. De afkoelfase. Tijdens deze fase wordt zowel het uiteindelijke mechanische als het elektrische contact gevormd (figuur 3.5 (c)).

²Gegevens over het exacte firingprofiel dat gebruikt wordt bij R&S wordt niet aan medewerkers van ECN verschaft en zijn dus niet opgenomen in dit verslag.



(a)



(b)



(c)

Figuur 3.5 De werking van de metallisatiepasta tijdens firing.

3.5 De effecten van het loodglas tijdens firing.

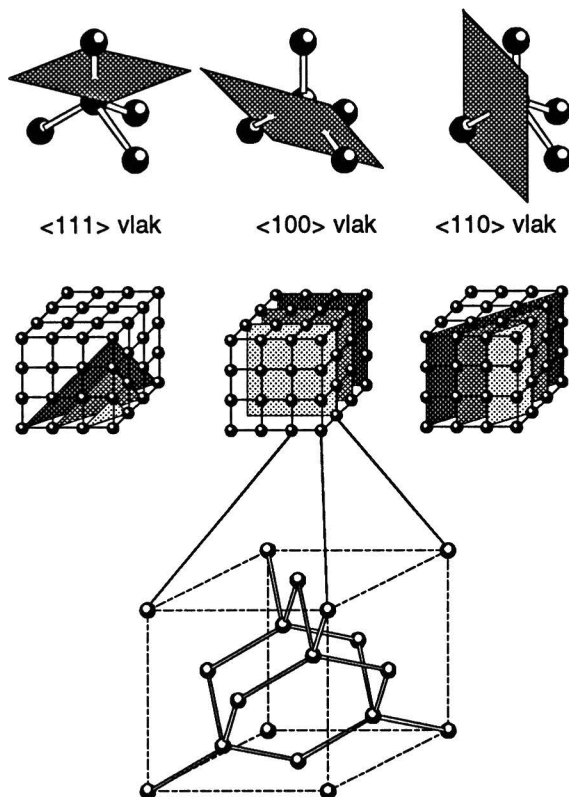
Aangezien de exacte samenstelling van de metallisatiepasta en met name de samenstelling van het loodglas onbekend is, kunnen geen uitspraken worden gedaan over de chemische reacties die tijdens de firing optreden. Cheek [18], Lillington[21], Brunelli[22] en Mertens [23] beschrijven het firen als volgt:

1. Bij de piektemperatuur smelt het loodglas.
2. Het gesmolten loodglas vloeit tussen de zilveren flakes en zorgt voor een vloeistoffase sinteringproces. Er zal een dun laagje zilver smelten en oplossen in het loodglas, totdat het loodglas verzadigd is met Ag. Tijdens de firingstap zal er een dunne vloeistof film over/tussen de afzonderlijke flakes zitten. Als deze vloeistof film gaat stollen zullen de afzonderlijke flakes aan elkaar hechten waardoor een goed contact ontstaat, zie figuur 3.5. Het sinteringproces is in 1975 omschreven door Vink [24].
3. Het gesmolten loodglas etst door de antireflectie coating (TiO_2) waarna ook de silicium wafer wordt aantast. Doordat het TiO_2 veel makkelijker geëtsd wordt dan het SiO_2 zal de TiO_2 -laag zorgen voor een goede bevochtiging. Tijdens dit proces ontstaat een complexe glasachtige fase van reactieproducten afkomstig van het loodglas, zilver, antireflectie coating en silicium. Volgens Cheek [18] kan een pasta met 2-10 % loodglas een etsdiepte bereiken van 0.1 tot 0.8 μm terwijl puur loodglas 3 - 4 μm diepte kan bereiken.
4. Tijdens de afkoelfase zal de gesmolten laag epitaxiaal kristalliseren. Tijdens het kristalliseren zal de samenstelling geleidelijk van de silicium wafer naar de metallisatie overgaan. Deze gekristalliseerde laag bevat een grote hoeveelheid onzuiverheden.

5. De afzonderlijke flakes vormen een sponsachtige structuur na afkoeling (figuur 3.5).

De stappenreeks waarmee de firingprocedure is omschreven komt goed overeen met onze experimentele gegevens. De nu volgende punten komen sporadisch in artikelen voor en moeten met voorzichtigheid betracht worden.

- Volgens Cheek [18] en Mertens [23] zal een contact gemaakt op een zonnecel zonder TiO_2 antireflectie coating een verhoogde contactweerstand vertonen. De reden die hiervoor wordt aangevoerd is dat het loodglas niet goed wordt verdeeld over het oppervlak waardoor pinhole contacten ontstaan.
- Volgens R&S [25] ontstaan de volgende problemen bij een verkeerd firingprofiel. Bij een langdurige firing zal het loodglas te veel geactiveerd worden waardoor een hoge contactweerstand ontstaat. Bij een hoge firingtemperatuur zal er diffusie optreden vanuit de pasta en/of antireflectie coating in het silicium waardoor verslechtering van de junctie optreedt (lage V_{oc} en lage FF). Bij een te hoge firingtemperatuur neemt de glaslaag dikte tussen de metallisatie en de silicium wafer toe waardoor de contactweerstand stijgt.
- Cheek [18] geeft aan dat een zuurstofrijke firingomgeving van essentieel belang is. Er wordt geen mechanische hechting geconstateerd als de firing uitgevoerd wordt in een H-omgeving. Als reden wordt geopperd dat het loodglas een effectieve oxyde-etsers is. Het zuurstof uit de omgeving wordt gebruikt voor de oxydatie van een dunne silicium laag. Vervolgens etst het loodglas door deze laag en begint de cyclus opnieuw.
- Door toevoegen van Ge, Bi, Pb, Li Cd, In en Zn zal het loodglas minder effectief over het silicium vloeien waardoor pinhole contacten ontstaan. Hierdoor ontstaan lagere contactweerstand (Cheek [18], Nijs [26] en Mertens [23]) In hetzelfde artikel verteld Cheek [18] (zie een eerder punt) dat pinhole contacten zorgen voor hogere contactweerstand.
- Als er weinig loodglas aanwezig is, zal de loodglas laag tussen de metallisatie en de antireflectie coating dunner zijn. Dit resulteert in een lagere contactweerstand.
- Zoals in figuur 3.6 te zien is heeft het $\langle 100 \rangle$ Si-vlak 2 vrije bindingen en het $\langle 111 \rangle$ Si-vlak slechts 1. Volgens Cheek [18] en Mertens [23] zal hierdoor het $\langle 111 \rangle$ Si-vlak makkelijker oxyderen. Het gevolg is dat het loodglas ook makkelijker in het $\langle 111 \rangle$ Si-vlak etst (verhouding in etssnelheden is ongeveer 1 : 3).



Figuur 3.6 Kristalvlakken van silicium

- Het is bekend dat korrelgrenzen veel onzuiverheden bevatten die zich ophopen tijdens een firingstap. De etsende pasta is op de kristalgrenzen effectiever dan op het silicium kristal. De onzuiverheden gaan in de vloeistoffase en hinderen de kristallisatie. Vanwege deze reden moet volgens Cheek [18] en Lillington [21] voor multikristallijne zonnecellen gekozen worden voor een minder agressieve pasta (een lagere loodglas activiteit). Omdat er minder loodglas gebruikt wordt, moet het contact ter compensatie met een hogere temperatuur worden gefired.
- Een HF-dip na het firen van de metallisatie heeft een verlaging van de contactweerstand tot gevolg. Echter een HF behandeld contact verslechtert in de tijd. Hiervoor zijn 2 oorzaken aan te voeren:
 - (a) Er ontstaan elektrolyten op de grenslaag welke langzaam verdampen.
 - (b) Volgens Firor [27] zal een klein gedeelte van van de tussenlaag worden weggeëtsd (overgang van silicium naar metallisatie). Hierdoor komt ruimte vrij tussen het silicium oppervlak en de metallisatie. Vanwege opgehoopte spanning in de metallisatie zal deze vervormen waardoor er een direct contact tussen metallisatie en siliciumoppervlak ontstaat.

3.6 De theorie van een metaal-halfgeleider contact.

Sze [12] behandelt de contactweerstand van een metaal-halfgeleider grensvlak. Afhankelijk van het metaal, halfgeleider en doteringsgraad aan het oppervlak van de halfgeleider ontstaat een potentiaal barrière (ϕ_B). Aan de hand van deze potentiaal barrière kan de elektrische weerstand bepaald worden. De stroom door het grensvlak van een metaal en een n-type silicium halfgeleider is afhankelijk

van de halfgeleider dotering (N_D).

- $N_D < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

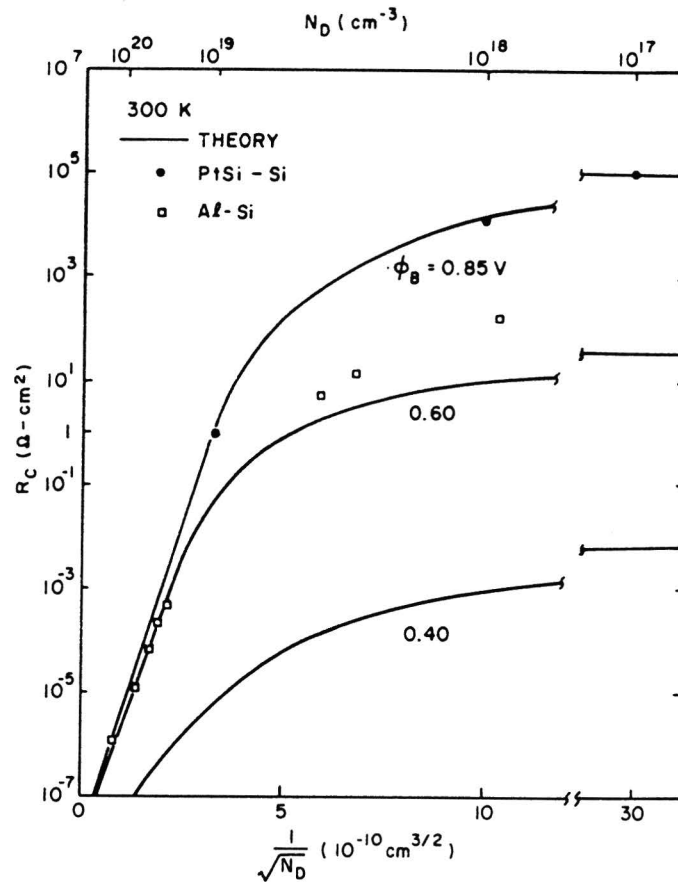
De stroom door het contact verplaatst zich voornamelijk door thermische emissie. De contactweerstand voldoet dan aan vergelijking 3.2

$$\rho_c = \frac{k}{A^*qT} \exp \frac{q\phi_B}{kT} \quad (3.2)$$

- $N_D > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

De elektronen tunnelen door de potentiaal barrière.

$$\rho_c \propto \exp \frac{1}{\sqrt{N_D}} \quad (3.3)$$



Figuur 3.7 De contactweerstand van een metaal n-silicium contact.

In figuur 3.7 is de contactweerstand uitgezet tegen de dotering van een n-type silicium halfgeleider. Een zilver contact op een silicium emitter met een dotering van 10^{20} cm^{-3} heeft een contactweerstand van $\approx 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$. De gezeefdrukte contacten hebben een weerstand van ongeveer $10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$. De theorie beschreven door Sze is dus niet toepasbaar voor de gezeefdrukte metallisatie op silicium zonnecellen.

Het verschil tussen de theorie en de gezeefdrukte contacten wordt bij ECN toegeschreven aan de loodglas tussen de metallisatie en de silicium wafer. Deze loodglas laag bestaat uit geoxydeerde metaal-atomen. De metallisatie wordt door deze isolerende laag gescheiden van de silicium wafer. De isolerende laag is niet

homogeen zodat er lokaal puntcontacten bestaan tussen de metallisatie en de silicium wafer. Deze puntcontacten zijn bij gezeefdrukte contacten verantwoordelijk voor het stroomtransport.

De contactweerstand kan volgens Sze op twee manieren gereduceerd worden:

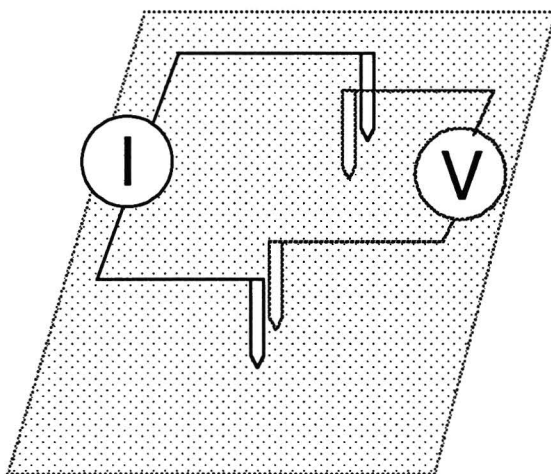
1. Het verhogen van de dotering.
Een verhoogde dotering in de toplaag van de halfgeleider (100 Å) is voldoende.
2. Het verlagen van de potentiaal barrière.
 ϕ_B (Ag-Si) = 0.78, ϕ_B (TiSi₂-Si) = 0.6 en ϕ_B (Ti-Si) = 0.5

3.7 Analyse van de contactweerstand aan de voorzijde van een silicium zonnecel

Bij ECN zijn een aantal meetopstellingen ontwikkeld en geoptimaliseerd t.b.v. de contactweerstandanalyse. Voor een goede analyse van de voorzijdemetallisatie is het tevens van belang om de vlakke- en de lijnweerstand te bepalen. In deze paragraaf worden deze meetopstellingen besproken.

3.7.1 De vlakweerstandmeting

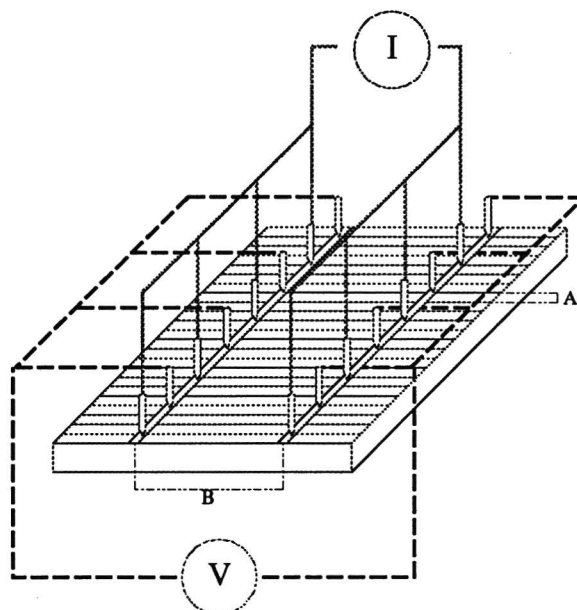
Om de vlakweerstand van een zonnecel te meten wordt de spanning over een klein stukje van een silicium wafer bij een constante stroom gemeten. De spanning is een maat voor de vlakweerstand en wordt bepaald met een Magne-tron Instruments M 800.



Figuur 3.8 De opstelling voor de vlakweerstandsmeting

3.7.2 De lijnweerstandmeting

Figuur 3.9 geeft schematisch de opstelling weer voor het bepalen van de lijnweerstand. De busbar tot busbar weerstand wordt bepaald door de spanning over de busbars te meten bij een constante stroom .



Figuur 3.9 De opstelling voor de lijnweerstandmeting

Bij deze meting gaat men uit van de volgende aannames:

- De stroom loopt door de metallisatie vingers en niet door de emitter.

Rekenvoorbeeld:

De weerstand van één vinger bedraagt $\pm 5 \Omega$. Een parallel schakeling van 50 vingers geeft dus een vingerweerstand van $\pm 0.1 \Omega$. De vlakteweerstand van de emitter = $\pm 40 - 50 \Omega/\square$. Vanwege het gebruikte oppervlak ondervind een stroom door de emitter een weerstand van $\pm 20-25 \Omega$. De aanname is dus gegronnd.

- De busbars zijn equipotentiaal vlakken. De busbar is vele malen breder dan de vingers waardoor deze aanname gegronnd is.

Met deze 2 aannames kan de lijnweerstand eenvoudig worden berekend:

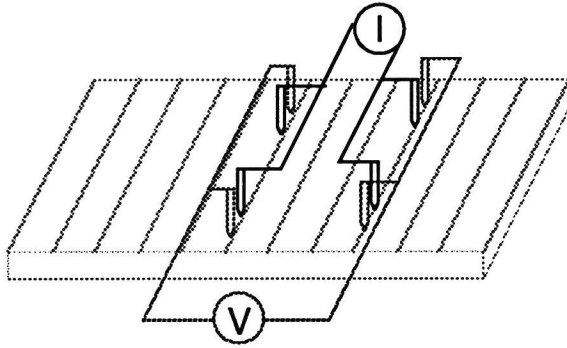
$$\rho_{\text{lijn}} = \frac{V}{I \times B} \times A \quad (3.4)$$

$A \equiv$ Aantal vingers

$B \equiv$ Afstand tussen de busbars.

3.7.3 De contactweerstandmeting

Voor de contactweerstandmeting wordt gebruikt gemaakt van de TLM methode (Transmission Line Methode) zoals beschreven door Harrison, [32] Berger [33] en Reeves [34]. Een gedeelte van de zonnecel met vingers wordt uitgesneden. Over 2 vingers wordt bij constante stroom de spanning gemeten. M.b.v. de T.L.M. is uit deze meting de contactweerstand en de vlakteweerstand te bepalen. De meetopstelling wordt schematisch weergegeven in figuur 3.10.



Figuur 3.10 De opstelling voor de contactweerstandmeting

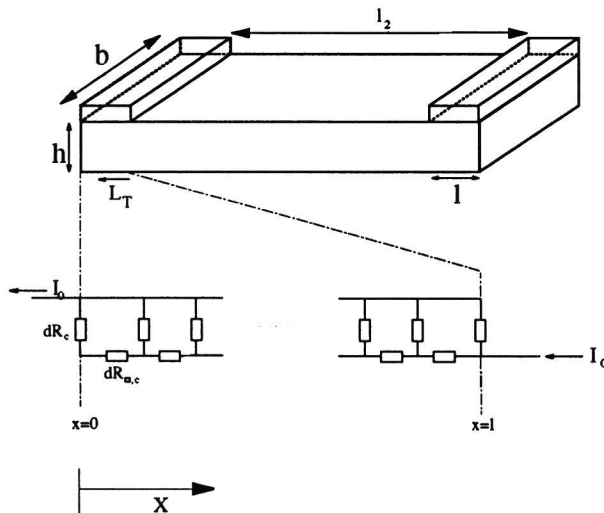
Het is niet correct om de contactweerstand te berekenen volgens de alom bekende formule:

$$R_{contact} = \frac{\rho_c}{\text{oppervlak}} \quad (3.5)$$

Formule (3.5) is niet correct voor laterale stromen aangezien er dan sprake is van een effectief oppervlak i.p.v. het totale contact oppervlak. Om het effectieve oppervlak te verdisconteren is het kengetal transferlengte (L_T) ingevoerd. De transferlengte is te berekenen als in vergelijking (3.5) de vlnktweerstand (R_{\square}) wordt meegenomen en het oppervlak gelijk aan L_T^2 wordt genomen:

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{\square}}}$$

Is L_T klein, dan zal het overgrote gedeelte van de stroom door de rand van het metaal contact lopen. Is L_T groot dan verspreidt de stroom zich over het hele contactoppervlak.



Figuur 3.11 Model ter bepaling van de contactweerstand voor laterale stromen.

- $dR_{\square,c}$: Een infinitesimale elektrische weerstand in horizontale richting onder contact.
- dR_c : Een infinitesimale elektrische weerstand in verticale richting.

- $R_{\square,bulk}$: De vlakteweerstand van de emitter tussen de vingers.
 b : De breedte van het contact.
 $I(x)$: De stroom op de plaats x .
 l : De lengte van het contact in horizontale richting.
 l_2 : De afstand tussen de meetprobes.
 dx : Een infinitesimale afstand in horizontale richting.

- De aannames:*
 - 1 Voor $x > l$ is de stroom homogeen verdeeld over de emitter.
 - 2 Het metaal is een equipotentiaal vlak.

Er is onderscheid gemaakt tussen de vlakteweerstand onder de metallisatie en tussen de vingers. Het is niet vanzelfsprekend dat de vlakteweerstand onder het contact gelijk is aan de vlakteweerstand tussen de vingers.

Met deze aannames zal de stroom zich verplaatsen via het volgende model:

Het stroomgedeelte in horizontale richting.

$$dR = \frac{1}{R_{\square,c}b} dx \quad (3.6)$$

$$dV(x) = I(x)R_{\square,c}\frac{dx}{b} \quad (3.7)$$

Het stroomgedeelte in verticale richting.

$$dR_c = \frac{\rho_c}{b} \frac{dx}{dx}$$

$$V(x) = dI(x)\frac{\rho_c}{b} \frac{dx}{dx} \quad (3.8)$$

Invullen van (3.7) in (3.8) geeft:

$$\frac{d^2 I(x)}{dx^2} = \frac{R_{\square,c}}{\rho_c} I(x) = \frac{I(x)}{L_T^2} \quad (3.9)$$

Met als particuliere oplossing:

$$I(x) = A \exp^{\frac{x}{L_T}} + B \exp^{-\frac{x}{L_T}} \quad (3.10)$$

RVW 1: $I(x = 0) = 0$

RVW 2: $I(x = l) = I_0$

Oplossing:

$$I(x) = I_0 \frac{\sinh(\frac{x}{L_T})}{\sinh(\frac{l}{L_T})} \quad (3.11)$$

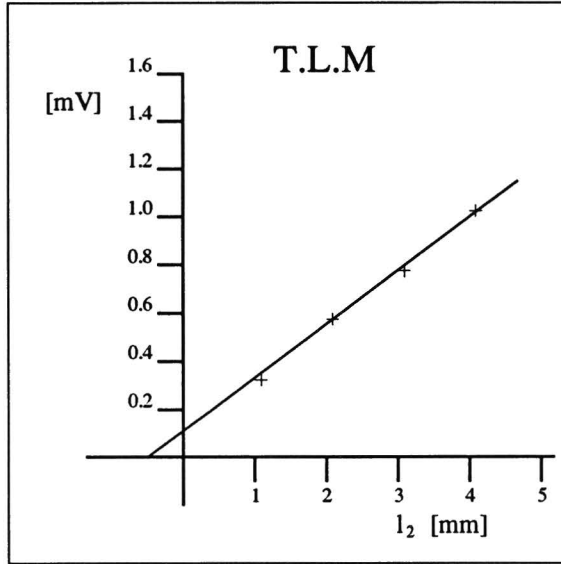
$$V(x) = I_0 \frac{\sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{b} \frac{\cosh(\frac{x}{L_T})}{\sinh(\frac{l}{L_T})} \quad (3.12)$$

Als we nu de contactweerstand definiëren als $R_c = \frac{V(x)}{I(x)} \Big|_{x=l}$ dan geldt voor de contactweerstand:

$$R_c = \frac{\sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{b} \times \coth\left(\frac{l}{L_T}\right) \quad (3.13)$$

$$R_{Totaal} = \frac{2\sqrt{\rho_c R_{\square,c}}}{b} \times \coth\left(\frac{l}{L_T}\right) + \frac{l_2}{b} \times R_{\square,bulk} \quad (3.14)$$

M.b.v. vergelijking 3.14 kan de totale weerstand worden berekend.



Figuur 3.12 Grafische uitzetting van de TLM meting.

Om de fout in de meting te bepalen worden alle mogelijke combinaties van 5 vingers gemeten. Als alle meetpunten verzameld zijn worden ze uitgezet in een spanning-plaats grafiek (figuur 3.12). Bij de aanname dat $R_{\square,c} = R_{\square,bulk} = R_{\square}$ zijn de contactweerstand en de vlakteweerstand uit de asafsnijdning en de richtingscoëfficiënt van de lijn te berekenen:

M \equiv richtingscoëfficiënt van de lijn.

A \equiv De asafsnijdning van de lijn.

$$R_{\square} = \frac{b \times M}{I} \quad (3.15)$$

$$\rho_c = \left(\frac{b \times A}{2I \coth\left(\frac{l}{L_T}\right)} \right)^2 \frac{1}{R_{\square}} \quad (3.16)$$

Bij de huidige contactweerstandmetingen wordt aangenomen dat de stroom over het gehele contact in de silicium wafer zal stromen. Bij deze aanname gaat vergelijking 3.16 over in:

$$\rho_c = \frac{b \times l \times A}{2 \times I} \quad (3.17)$$

4. METINGEN EN RESULTATEN.

In dit hoofdstuk worden de metingen en de resultaten behandeld. Iedere sectie van dit hoofdstuk rapporteert over één experiment. Er zijn twee scenario's getest om op hoogohmige emitters goede contacten te maken. Bij gebruik van hoogohmige emitters kan de al eerder omschreven blauwrespons verbeteren. Er zijn experimenten uitgevoerd met een TiO₂ antireflectie coating tussen de silicium wafer en de metallisatie volgens het Boyeaux-scenario. Voor de tweede optie is de voorzijde-metallisatiepasta gemodificeerd. Er is extra fosfor in de metallisatiepasta gebracht met als doel de doteringsgraad in de emitter lokaal te verhogen. Door het toevoegen van extra dotering-atomen kan volgens de theorie van het metaal-halfgeleider contact een lagere contactweerstand worden bereikt.

De vertrouwelijke procesgegevens die van toepassing zijn in dit hoofdstuk zijn verplaatst naar bijlage C. In dit hoofdstuk zijn in plaats van de vertrouwelijke gegevens indicatiewaarden opgenomen. Zo is voor de standaard firingtemperatuur 700 °C gekozen. Voor een kleine verhoging van de standaard firingtemperatuur is als indicatie 735 °C gekozen en voor een grote verhoging is de indicatie temperatuur 750 °C .

4.1 Een antireflectie coating van TiO₂ tussen de metallisatie en een silicium wafer.

Deze techniek, voor het eerst omschreven door Boyeaux in 1992 [6] en reeds toegepast door Sharp, heeft de aandacht gewekt in de zonnecelwereld vanwege een viertal redenen:

1. Een homogene TiO₂-laag kan worden toegepast als antireflectie coating.
2. Een TiO₂-laag tussen de metallisatie en de silicium wafer heeft een verlaging van de contactweerstand tot gevolg.
3. In het huidige scenario wordt de antireflectie coating aangebracht na de metallisering. Hierdoor wordt een dunne laag geïntroduceerd tussen de metallisatie en de tab. Deze antireflectie coating moet manueel via een borstelproces worden verwijderd voordat de tab op de metallisatie kan worden gesoldeerd.
4. Een antireflectie coating van TiO₂ kan met APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition) aangebracht worden maar ook als pasta m.b.v. de zeefdruk technologie. In tegenstelling tot de PECVD aangebrachte Si₃N₄ antireflectie coating resulteert dit in een kosten/tijd reductie.

In de afgelopen periode zijn een 3-tal experimenten uitgevoerd om de door Boyeaux gepubliceerde resultaten te reproduceren gebruik makend van zonnecellen met hoogohmige emitters. Bij deze experimenten zijn twee scenario's toegepast:

Het AM scenario (antireflectie coating - metallisatie):

Eerst wordt de antireflectie coating aangebracht. Vervolgens wordt de metallisatie aangebracht. De metallisatie etst tijdens het firen door de antireflectie coating.

Het MA-scenario (metallisatie - antireflectie coating):

Eerst wordt de metallisatie aangebracht en gefired. Vervolgens wordt de antireflectie coating aangebracht.

Bij experiment 94352 met multikristallijne zonnecellen en een gezeefdrukte TiO₂ antireflectie coating is de invloed van een TiO₂-laag tussen de metallisatie en de silicium wafer bestudeerd. Bij dit experiment zijn als parameters de vlaktereerstand van de emitter, de dikte van het SiO₂, de firingtemperatuur en de dikte van het TiO₂ gevarieerd (zie tabel 4.1). De SiO₂-laag is aangebracht om de oppervlaktere recombinatie-snelheid te reduceren. Aan het oppervlak van een silicium wafer is de kans op recombinatie groot. Door het thermisch groeien van een SiO₂-laag aan dit oppervlak wordt deze kans gereduceerd (oppervlaktere passivatie). Het gevolg van een goed gepassiveerd oppervlak is een verhoging van zowel de kortsluitstroom als de open klemspanning. De dikte van de aangebrachte SiO₂-laag is niet bepaald. Alle SiO₂-lagen hebben een dikte van ± 10 nm. Groep 25 heeft een dikkere SiO₂-laag door het verlengen van de oxydatietijd. Groep 26 is als referentiegroep volgens hetzelfde scenario geprocessed. Deze groep is voorzien van een Si₃N₄ i.p.v. een TiO₂ antireflectie coating.

Tabel 4.1 Experimentele matrix van experiment 94352 (multikristallijne zonnecellen).

Groep	AR	Emitter (Ω/□)	SiO ₂	T _{firing} (°C)	Dikte TiO ₂ (nm)
20	TiO ₂	61	standaard	700	88
21	TiO ₂	79	standaard	750	88
22	TiO ₂	82	standaard	750	88
23	TiO ₂	82	standaard	750	68
24	TiO ₂	82	geen	700	68
25	TiO ₂	81	dik	750	88
26	Si ₃ N ₄	68	standaard	700	-
27	TiO ₂	56	standaard	700	88

Constance parameter: Scenario AM.

De vlaktereerstand in tabel 4.1 is met de vierpuntmeter gemeten nadat de emitter is teruggeëtst. Vervolgens is de antireflectie coating en de metallisatie aangebracht (AM-scenario). Vanwege de inhomogeniteit van de gezeefdrukte TiO₂ antireflectie coating is de TiO₂-laag bij de vervolg experimenten (95050 en 95051) aangebracht met de APCVD techniek. Bij experiment 95050 is de invloed van een homogene TiO₂-laag bestudeerd op multikristallijne silicium zonnecellen. Bij dit experiment zijn als parameter de vlaktereerstand van de emitter en het thermisch oxyde gevarieerd. De metallisatie van een aantal zonnecellen uit experiment 95050 is aangebracht door IMEC. Dit instituut, verbonden aan de universiteit in Leuven, beweert betere contacten te kunnen maken met een andere parameters. Tevens is met dit experiment onderzocht wat het effect is van een Si₃N₄-tussenlaag op een niet teruggeëtste emitter.

Tabel 4.2 Experimentele matrix van experiment 95050 (multikristallijne zonnecellen).

Groep	AR	Emitter (Ω/\square)	SiO ₂	Scenario	Commentaar
00	TiO ₂	56	standaard	AM	
01	TiO ₂	64	geen	AM	
02	TiO ₂	66	standaard	AM	
03	TiO ₂	56	standaard	AM	IMEC metaal
04	TiO ₂	68	standaard	AM	IMEC metaal
08	Si ₃ N ₄	50	standaard	AM	
09	Si ₃ N ₄	49	geen	MA	

Constante parameters: Firingtemperatuur 700 °C voor Si₃N₄ 750 °C voor TiO₂, dikte TiO₂-laag ± 80 nm.

Groepen 05 t/m 07 zijn niet opgenomen in dit verslag omdat bij deze zonnecellen andere procesparameters zijn gevarieerd.

De invloed van een TiO₂ laag tussen de metallisatie en een monokristallijne silicium wafer is bestudeerd bij experiment 95051. Bij dit experiment is de vlakte weerstand van de emitter en de SiO₂-laag gevarieerd. Bij dit experiment is tevens de invloed van een Si₃N₄-tussenlaag bestudeerd.

Tabel 4.3 Experimentele matrix van experiment 95051 (monokristallijne zonnecellen).

Groep	AR	Emitter (Ω/\square)	SiO ₂	Scenario
10	TiO ₂	67	standaard	AM
11	TiO ₂	76	geen	AM
12	TiO ₂	75	standaard	AM
13	TiO ₂	78	dik	AM
17	Si ₃ N ₄	68	standaard	AM
18	Si ₃ N ₄	76	standaard	AM

Constante parameters: Firingtemperatuur 700 °C voor Si₃N₄ 750 °C voor TiO₂, dikte TiO₂-laag ± 80 nm.

Groepen 14 t/m 16 zijn niet opgenomen in dit verslag omdat deze niet tot complete zonnecel zijn verwerkt.

Om de contacten te analyseren is gebruik gemaakt van de volgende technieken:

- IV metingen.
- R_C metingen.
- S.E.M.-E.D.X.
(Scanning electron Microscopy - Energie Dispensieve Analyse).
SEM: Jeol JXA-840.
EDX: Tracor Northern TN 5500.
- Stripping Hall.

4.1.1 IV metingen.

De I-V metingen van experiment 94352 zijn verricht bij ECN de andere I-V metingen (95050 en 95051) zijn verricht bij R&S. Celparameters gemeten bij R&S zijn niet gelijk aan celparameters gemeten bij ECN door kleine verschillen in de IV opstelling. Vanwege verschillen in basismateriaal, firingcondities, emitter profielen en dergelijke is het niet mogelijk om conclusies te trekken uit kleine

verschillen tussen experimenten onderling. Conclusies kunnen alleen getrokken worden uit verschillen tussen zonnecellen uit één experiment.

Tabel 4.4 Celparameters van experiment 94352 (multikristallijne zonnecellen).

Groep	V_{oc} (mV)	I_{sc} (A)	FF (%)	Eff (%)
20	596	2.48	54	8.0
21	582	2.67	65	10.2
22	554	2.67	53	7.8
23	553	2.50	60	8.3
24	582	2.49	59	8.6
25	588	2.70	67	10.6
26	603	3.05	55	10.0
27	595	2.68	54	8.5
Stand. dev.	4	0.06	1.5	0.35

Bij experiment 94352 zijn 12 cellen per groep gemeten. Vanwege de overzichtelijkheid van de tabel is alleen de gemiddelde standaard deviatie van de experimenten weergegeven. Op het oppervlak van de zonnecellen zijn kleurverschillen zichtbaar. Deze inhomogeniteit (variatie is de TiO_2 -laagdikte) zorgt voor een ongewenste variatie in de lichtinkoppeling. Hierdoor is het niet mogelijk om de gemeten verschillen in kortsluitstroom en rendement toe te schrijven aan de gevarieerde parameters. Er wordt dus naar V_{oc} en FF gekeken.

Vergelijk van groep 20 en 21 leert dat een verhoging van de firingtemperatuur ($700 \rightarrow 750 \text{ }^\circ\text{C}$) resulteert in een verlaging van de open klemspanning ($596 \rightarrow 582 \text{ mV}$) en een verhoging van de vulfactor ($54 \rightarrow 65 \%$). Het langer afetsen van de emitter (vergelijk groep 21 en 22) verlaagt zowel de V_{oc} ($582 \rightarrow 554 \text{ mV}$) als de vulfactor ($65 \rightarrow 53 \%$). Als een dünnere TiO_2 -laag wordt gebruikt ($68 \text{ i.p.v. } 88 \text{ nm}$) stijgt de vulfactor ($53 \rightarrow 60 \%$) en blijft de open klemspanning ongewijzigd (vergelijk groep 22 en 23). Vergelijk van groep 22 met 25 leert dat een dikker thermisch oxyde en firing bij $750 \text{ }^\circ\text{C}$ resulteert in een verhoging van zowel de open klemspanning ($554 \rightarrow 588 \text{ mV}$) als de vulfactor ($53 \rightarrow 67\%$). Een zonnecel met een vlakteweerstand van $56 \text{ } \Omega/\square$ heeft dezelfde celparameters als een zonnecel met een vlakteweerstand van $61 \text{ } \Omega/\square$ (zie groep 20 en 27). Wordt groep 23 vergeleken met groep 24 dan blijkt dat de vulfactor gelijk blijft als zowel de firingtemperatuur wordt verhoogd ($700 \rightarrow 750 \text{ }^\circ\text{C}$) en er tevens een thermisch oxyde wordt aangebracht. De open klemspanning daalt dan van 582 naar 553 mV . Als de referentiegroep 26 vergeleken wordt met de TiO_2 groepen dan blijkt de referentiegroep de hoogste V_{oc} (603 mV) te hebben. FF is echter laag.

Tabel 4.5 Celparameters van experiment 95050 (multikristallijne zonnecellen).

Groep	V_{oc} (mV)	I_{sc} (A)	FF (%)	Eff (%)
00	599	2.83	69	11.7
01	564	2.81	58	9.1
02	582	2.84	58	9.5
03	597	2.78	65	10.7
04	579	2.77	55	8.8
08	604	2.92	74	13.0
09	597	2.85	74	12.6
Stand. dev.	5	0.03	1.2	0.4

De metallisatie van de TiO_2 groepen van de experimenten 95050 en 95051 zijn bij 750 °C gefired. De Si_3N_4 groepen zijn gefired bij 700 °C. Bij experiment 95051 zijn 40 cellen per groep gemeten bij R&S. Er zijn verschillen in laagdikte van de verschillende groepen. Ellipsometrie metingen hebben bij experiment 95051 een variatie in de brekingsindex (1.46 t/m 2.51) aangetoond (target TiO_2 -laagdikte van 70 nm). T.o.v. experiment 94352 is de variatie in laagdikte op een cel sterk gereduceerd.

Vergelijk van groep 00 en 02 leert dat het terugetsen van de emitter resulteert in een verlaging van zowel de V_{oc} (599 → 582 mV) als de vulfactor (69 → 58 %). In het scenario zonder thermisch oxyde daalt de V_{oc} van 582 naar 564 mV, terwijl de vulfactor niet verandert (vergelijk groep 02 en 01). Bij vergelijking van de groepen 00 met 03 valt het op dat alle celparameters van de zonnecellen geprint bij IMEC (groep 03) slechter zijn dan de celparameters van de bij R&S geprinte zonnecellen. Dit is ook het geval bij een teruggeëtste emitter van 66 Ω/\square (vergelijk groep 02 met 04). Voor de resultaten van een Si_3N_4 -laag tussen een niet teruggeëtste silicium wafer en de metallisatie moeten de groepen 08 en 09 met elkaar worden vergeleken. Als i.p.v. het MA-scenario zonder thermisch oxyde het AM-scenario met thermisch oxyde wordt toegepast stijgt zowel de V_{oc} (597 → 604 mV) als de I_{sc} (2.85 → 2.92 A). De vulfactor is in beide gevallen goed (74%).

Tabel 4.6 Celparameters van experiment 95051 (monokristallijne zonnecellen).

Groep	V_{oc} (mV)	I_{sc} (A)	FF (%)	Eff (%)
10	592	2.85	70	11.7
11	548	2.86	58	9.2
12	571	2.80	64	10.2
13	576	2.78	66	10.5
17	594	2.91	60	10.3
18	577	2.33	34	4.6
Stand. dev.	4	0.04	2	1.3

Bij experiment 95051 zijn 4 cellen per groep gemeten bij R&S. De waarde bij I_{sc} geeft de waarde weer indien de zonnecel een oppervlak van 100 cm^2 zou hebben. Bij het terugetsen van de emitter (groep 10 → 12) van 67 naar 75 Ω/\square daalt zowel de V_{oc} (592 → 571 mV), als de FF (70 → 64 %). Bij een dikkere SiO_2 -laag (groep 11 → 12 → 13) stijgt zowel de vulfactor (58 → 64 → 66 %) als de open klemspanning (548 → 571 → 576 mV). Vergelijk van groep 10 met 17 leert dat

het gebruik van een TiO_2 -laag op een $67 \Omega/\square$ i.p.v. Si_3N_4 -laag positief is voor het rendement van de zonnecel (11.7 i.p.v. 10.3 %). De open klemspanning daalt (594 \rightarrow 592 mV) maar de vulfactor neemt toe (60 \rightarrow 70 %). Groep 18 leert ons dat het gebruik van het AM-scenario met een Si_3N_4 -laag op een emitter van $76 \Omega/\square$ resulteert in slechte zonnecellen.

Hieronder zijn de resultaten van deze drie experimenten samengevat. In de kaders zijn de groepen weergegeven waarop de conclusies zijn gebaseerd. Bij de groepen links en rechts van het || teken is één parameter gevarieerd.

1. TiO_2 i.p.v. Si_3N_4

- Een TiO_2 -tussenlaag verhoogt de vulfactor en het rendement van de zonnecel bij een vlakteweerstand $\geq 65 \Omega/\square$ in vergelijking met een Si_3N_4 -tussenlaag.

943521 ,943523 en 943526 950510		943527 950517
------------------------------------	--	------------------

- Het gebruik van een TiO_2 i.p.v. Si_3N_4 antireflectie coating tussen de metallisatie en de silicium wafer geeft een daling van de open klemspanning.

943526 950509 950517 950518		943520 t/m 943525 en 943527 950501 t/m 950504 950510 950512
--------------------------------------	--	--

(Groep 950509 heeft een iets lagere V_{OC} dan groep 950500 ondanks de TiO_2 tussenlaag. Dit kan verklaard worden door het ontbreken van het thermisch oxyde.)

- De vulfactor is bij de zonnecellen met een TiO_2 -tussenlaag te gering om goede zonnecellen te maken. Goede zonnecellen hebben een vulfactor van $\pm 75 \%$.

2. De dikte van de TiO_2 -tussenlaag.

- De dikte van de TiO_2 -laag heeft geen invloed op de V_{OC} .

943522		943523
--------	--	--------

- De vulfactor van een 68 nm TiO_2 -laag is groter dan een 88 nm laag. Dit resulteert niet in hogere zonnecel rendementen door de slechte lichtinkoppeling.

943522		943523
--------	--	--------

- Het is nog niet gelukt om een homogene TiO_2 -laag aan te brengen.

3. Een thermisch oxyde tussen de silicium wafer en de TiO_2 -laag.

- Een SiO_2 -laag reduceert het V_{OC} -verlies.

943524 950502 950508 950511		943520 en 943527 950501 950509 950512
--------------------------------------	--	--

4. De dikte van het thermisch oxyde.

- Een dikkere SiO₂-laag is effectiever in het reduceren van het V_{OC} -verlies.

943525	943522 en 943523
950513	950512

5. De invloed van de firingtemperatuur op zonnecellen met een TiO₂-tussenlaag.

- Een verhoging van de firingtemperatuur zorgt voor een hogere vulfactor.

943520	943521 en 943527
--------	------------------

- Een verhoging van de firingtemperatuur zorgt voor een lagere open klemspanning.

943520	943521 en 943527
--------	------------------

- Als gefired wordt met de hoge temperatuur, wordt het beste resultaat bereikt met een dikke (88 nm) TiO₂ antireflectie coating op een dikke SiO₂-laag (20 nm), groep 943525.

- Bij een lagere temperatuur zorgt een dunnere TiO₂-laag voor de hoogste vulfactor.

943524	943520 en 943527
--------	------------------

6. De invloed van de vakteweerstand op zonnecellen met een TiO₂-tussenlaag.

- Het gebruik van een hoogohmige emitter zorgt voor een verlaging van zowel de V_{OC} als de *FF*.

943521	943522
950500 en 950503	950501, 950502 en 950504
950510	950512

7. Mono- i.p.v. multi-kristallijne zonnecellen.

- De daling van de V_{OC} veroorzaakt door het gebruik van een TiO₂- i.p.v. een Si₃N₄-laag is lager bij multikristallijne zonnecellen dan bij monokristallijne zonnecellen.

950518	950512
950517	950510
950508 en 950509	950500 en 950503

Discussie

Vanwege de grote hoeveelheid metingen wordt elk type meting afgesloten met een discussie. Aan het eind van deze paragraaf worden de discussie's samengevoegd in de conclusie.

Reden van de V_{OC} daling bij een TiO₂ antireflectie coating tussen de metallisatie en de silicium zonnecel is waarschijnlijk diffusie van onzuiverheden in de silicium wafer vanuit de TiO₂-laag. Deze V_{OC} verlaging wordt niet geconstateerd bij een

Si₃N₄-tussenlaag.

Als er onzuiverheden de silicium wafer indiffunderen zal de recombinatiesnelheid toenemen. Hierdoor wordt de V_{OC} verlaagd. Voor details zie Green [5] pp 80 t/m 82 en Leguijt [9] pp 13 t/m 18.

Ook bij de experimenten 95050 en 95051 worden verlagingen van de V_{OC} gemeten. Aangezien APCVD een "schoon" proces is moet uit deze experimenten geconcludeerd worden dat de V_{OC} daling waarschijnlijk veroorzaakt wordt doordat titaan vanuit de antireflectie coating in de silicium wafer diffundeert.

Aangezien de V_{OC} minder daalt bij een SiO₂-laag moet geconcludeerd worden dat SiO₂ een diffusiebarrière vormt voor titaan.

Door de inhomogeniteit van de TiO₂-laagdikte is de kortsluitstroom bij de TiO₂ groepen van experiment 94352 laag. Bij de experimenten 95050 en 95051 is een brekingsindex verschil tussen de groepen. Tevens kan de oppervlaktepassiverende werking van een TiO₂-laag minder effectief zijn dan van een Si₃N₄-laag. Met als gevolg dat de oppervlaktere recombinatiesnelheid bij een TiO₂-laag hoger is dan bij een Si₃N₄-antireflectie coating. Positieve lading opgeslagen in de antireflectie coating heeft een bandbuiging aan het oppervlak tot gevolg. Door de bandbuiging zal de recombinatie verminderen. M.b.v. spectrale respons metingen kan de oppervlaktepassivatie gecontroleerd worden. Deze metingen zijn nog niet uitgevoerd.

De verschillen in de vulfactor zijn waarschijnlijk te verklaren met variaties in de contactweerstand (zie paragraaf 2.1.2).

Er zijn geen grote verschillen waarneembaar tussen het door IMEC gehanteerde metallisatieproces en dat bij R&S.

4.1.2 R_C metingen.

Tabel 4.7 Contact- en vlakke- weerstanden van experiment 94352 (multikristallijne zonnecellen).

Groep	Zonnecel	M/R	ρ_e (Ω/\square), R&S	ρ_c ($m\Omega\text{ cm}^2$)	ρ_e (Ω/\square), ECN
20	11	M	61 ± 1	165 ± 33	200 ± 12
	11	R	61 ± 1	85 ± 6	68 ± 3
	12	M	61 ± 1		
	12	R	61 ± 1	68 ± 7	68 ± 3
21	6	M	79 ± 1	86 ± 15	79 ± 7
	6	R	79 ± 1	44 ± 3	74 ± 2
	10	M	79 ± 1	54 ± 18	112 ± 9
	10	R	79 ± 1	17 ± 2	81 ± 0.7
	11	M	79 ± 1	119 ± 10	86 ± 5
	11	R	79 ± 1	12 ± 2	74 ± 1
	12	M	79 ± 1	31 ± 4	78 ± 1
	12	R	79 ± 1	15 ± 6	82 ± 4
22	11	M	82 ± 2	85 ± 9	92 ± 5
	11	R	82 ± 2	55 ± 12	96 ± 6
	12	M	82 ± 2	119 ± 17	100 ± 9
	12	R	82 ± 2	60 ± 14	92 ± 6
23	11	M	82 ± 1	58 ± 7	108 ± 3
	11	R	82 ± 1	8.8 ± 0.9	94.2 ± 0.5
	12	M	82 ± 1	48 ± 9	117 ± 4
	12	R	82 ± 1	22 ± 2	95.1 ± 0.8
24	11	M	82 ± 1	176 ± 25	112 ± 13
	11	R	82 ± 1	75 ± 12	105 ± 6
	12	M	82 ± 1	174 ± 26	102 ± 10
	12	R	82 ± 1	37 ± 6	112 ± 3
25	6	M	81 ± 1	55 ± 4	78 ± 2
	6	R	81 ± 1	11.6 ± 1.2	75.5 ± 0.7
	10	M	81 ± 1	86 ± 9	83 ± 5
	10	R	81 ± 1	4.1 ± 1.8	75.4 ± 1.1
	11	M	81 ± 1	46 ± 4	78 ± 1
	11	R	81 ± 1	3.5 ± 0.8	71.5 ± 0.5
	12	M	81 ± 1	44 ± 7	85 ± 3
	12	R	81 ± 1	9 ± 1	74.8 ± 0.6
26	11	M	68 ± 1	179 ± 32	70 ± 13
	11	R	68 ± 1	222 ± 32	155 ± 22
	12	M	68 ± 1	170 ± 8	73 ± 4
	12	R	68 ± 1	251 ± 60	204 ± 34
27	11	M	56 ± 1	250 ± 50	98 ± 24
	11	R	56 ± 1	44 ± 9	83 ± 5
	12	M	56 ± 1	332 ± 29	95 ± 13
	12	R	56 ± 1	57 ± 17	81 ± 8

M: De contact- en vlakke- weerstanden gemeten in het midden van de cel.

R: De contact- en vlakke- weerstanden gemeten aan de rand van de cel.

De eerste vlakteweerstand is gemeten bij R&S met de vierpuntmeter. De tweede vlakteweerstand en de contactweerstand zijn gemeten bij ECN via de TLM me-

thode (contactweerstandmeting). Sample 20 #12 M is gebroken tijdens de meting.

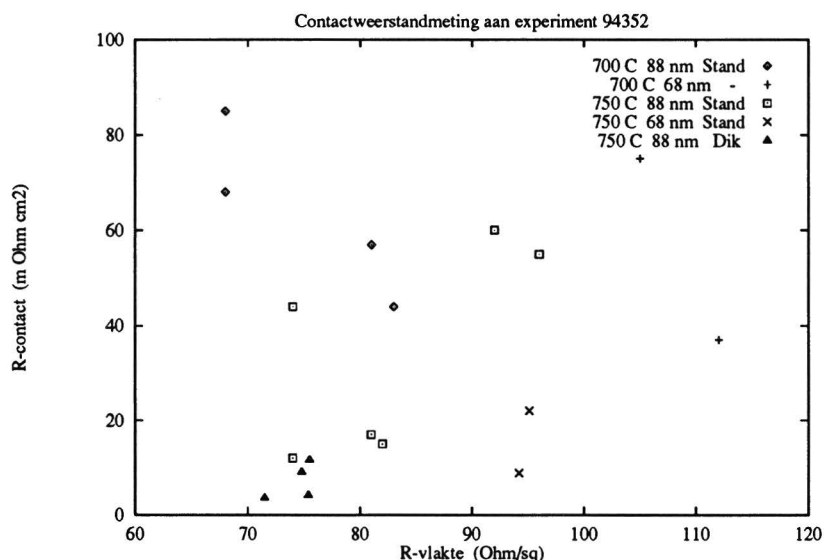
Als eerste valt de grote spreiding in de contact- en vlakteweerstand op. De vlakteweerstand gemeten via de TLM methode (contactweerstandmeting) is over het algemeen groter dan de vlakteweerstand gemeten met de vierpunts meting bij R&S. Een mogelijke oorzaak hiervoor zijn locale variaties in de vlakteweerstand onder de metallisatie ontstaan door het etsen van de metallisatie. Hierdoor wordt de stroom niet homogeen door de emitter verplaatst en wordt een hogere vlakteweerstand gemeten.

Met name het verschil tussen de contactweerstand in het midden en aan de rand van de cel is groot. Bij elke groep is zowel de contactweerstand als de vlakteweerstand het hoogst in het midden van de cel.

Er zijn slechts drie groepen met redelijke tot goede contactweerstand. De gemiddelde contactweerstand van groep 25 is aan de rand van de cel $7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. De laagste contactweerstand van dit experiment bedraagt $3.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (sample 25 #11 R). Deze groep is gefired bij een piek temperatuur van $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en heeft een dikke TiO_2 -laag en een dik thermisch oxyde.

De gemiddelde contactweerstand van groep 23 is $15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Sample 23 #11 R heeft een contactweerstand van $8.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Deze groep is tevens gefired bij $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en heeft een dunne TiO_2 -laag en een standaard thermisch oxyde.

Groep 21 heeft een gemiddelde contactweerstand van $22 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Sample 21 #11 R heeft een contactweerstand van $12 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Deze groep is gefired bij een temperatuur van $750 \text{ }^\circ\text{C}$ en heeft een dikke TiO_2 -laag en een standaard thermisch oxyde.



Figuur 4.1 De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 94352 (gemeten volgens de TLM methode). De parameters zijn firingtemperatuur, dikte TiO_2 en dikte SiO_2

Voor een goede zonnecel moet de contactweerstand $\leq 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Om dit zichtbaar te maken is in figuur 4.1 voor experiment 94352 de contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand gemeten met de TLM methode (contactweerstandmeting). De inhomogeniteit (midden/rand) van de contactweerstand vormt op dit moment nog een probleem. Als dit probleem opgelost is, moet het mogelijk zijn homogeen

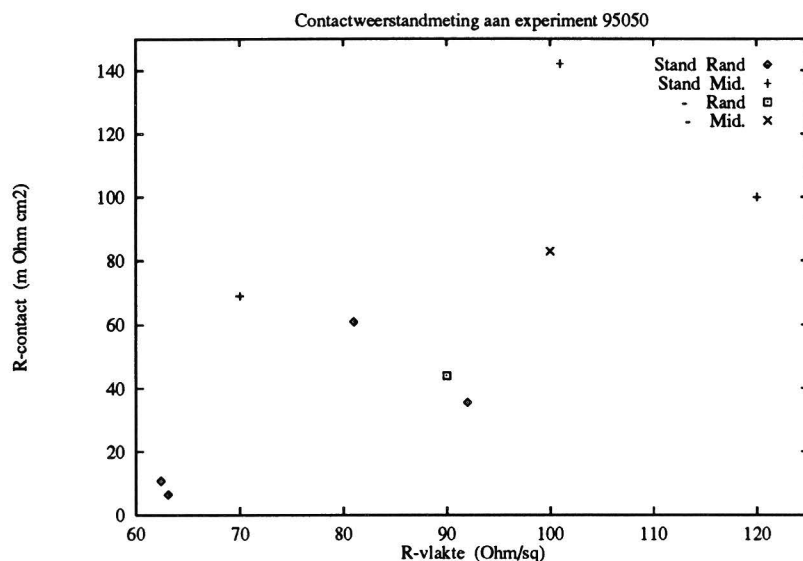
contactweerstand te produceren over de gehele cel. In de grafiek zijn daarom alleen de data weergegeven van de TiO₂ groepen gemeten aan de rand van de cel. Vanwege de overzichtelijkheid is de spreiding in de metingen niet weergegeven. De spreiding voor de lage contactweerstand is zeer klein. In de grafiek zijn 3 groepen te onderscheiden met redelijk/goede contactweerstand (driehoek, vierkant en kruis). Deze groepen zijn alle gefired bij een temperatuur van 750 °C. De contactweerstand is hoger als de metallisatie is gefired bij een piek temperatuur van 700 °C. Er zijn goede contacten gemaakt op zonnecellen met een vlakteweerstand tussen de 70 en 80 Ω/□. Deze contacten zijn gemaakt op zonnecellen met een dikke TiO₂-laag en een standaard/dik thermisch oxyde. Er zijn 2 redelijke contacten gemaakt bij vlakteweerstanden tussen 90 en 100 Ω/□. Deze zonnecellen hebben een standaard thermisch oxyde en een dunne TiO₂-laag.

Tabel 4.8 Contact- en vlakte- weerstanden van experiment 95050 (multikristallijne zonnecellen).

Groep	Zonnecel	M/R	ρ_c (mΩ cm ²)	ρ_e (Ω/□)
00	10	M	69 ± 17	70 ± 8
	10	R	10.7 ± 1.4	62.4 ± 0.7
01	35	M	83 ± 11	100 ± 5
	35	R	44 ± 4	90 ± 2
02	38	M	142 ± 16	101 ± 9
	38	R	61 ± 12	81 ± 5
03	14	M	163 ± 108	181 ± 53
	14	R	6.4 ± 0.94	63.1 ± 0.5
04	14	M	100 ± 17	120 ± 10
	14	R	35.5 ± 3.3	92 ± 1.3
08	5	M	1.93 ± 0.26	56.9 ± 0.1
	5	R	8.3 ± 0.5	56.6 ± 0.2
09	10	M	< 0.3	60.0 ± 0.1
	10	R	1.3 ± 0.6	58.8 ± 0.3

De meting van sample 03 #14 M is niet optimaal.

De referentiegroep (09) is geprocessed via het MA scenario en heeft een zeer lage contactweerstand (< 0.3 mΩ cm²). Wordt de metallisatie door een TiO₂ antireflectie coating gefired (750 °C) dan is de beste contactweerstand 6.4 mΩ cm² (sample 03 #14 R). Dit sample heeft een vlakteweerstand van 63.1 Ω/□ en een standaard thermisch oxyde. Bij een verhoging van de vlakteweerstand (92 Ω/□) stijgt tevens de contactweerstand (35.5 mΩ cm² voor sample 04 #14 R). Sample 00 #10 R heeft een contactweerstand van 10.7 mΩ cm². Dit sample heeft een standaard thermisch oxyde en een vlakteweerstand van 62.4 Ω/□. Wordt de metallisatie door een Si₃N₄ antireflectie coating gefired dan bedraagt de contactweerstand op een niet teruggeëte emitter 1.93 mΩ cm² (sample 08 #5 M).



Figuur 4.2 De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 95050. De firingtemperatuur is 750 °C . De parameters zijn dikte SiO₂ en de locatie.

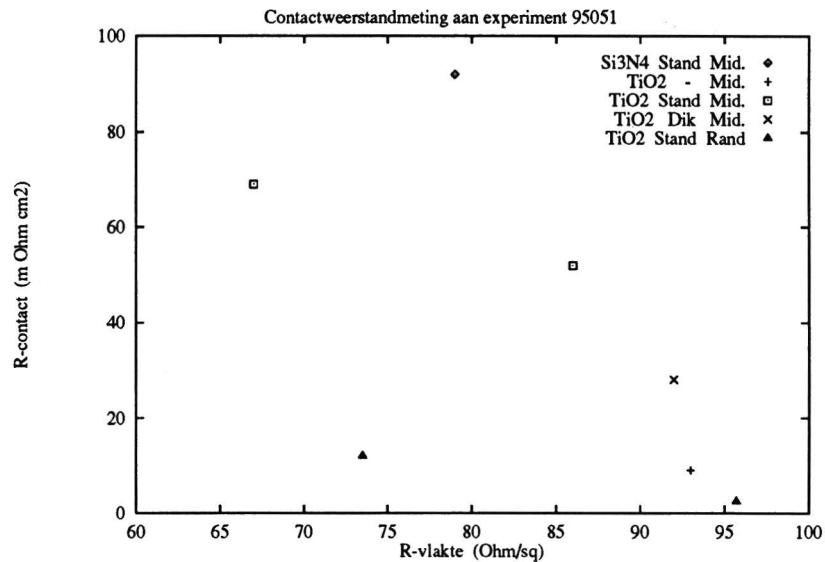
In figuur 4.2 is voor de TiO₂ groepen van experiment 95050 de contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand gemeten met de TLM methode (contactweerstandmeting). Lage contactweerstand kunnen bereikt worden bij een firingtemperatuur van 750 °C als de vlakteweerstand ongeveer 60 Ω/□ is. Bij een stijging van de vlakteweerstand stijgt tevens de contactweerstand. Ook bij dit experiment is zowel de vlakteweerstand als de contactweerstand groter in het midden van de zonnecel dan aan de rand.

Tabel 4.9 Contact- en vlakte- weerstanden van experiment 95051 (monokristallijne zonnecellen).

Groep	Zonnecel	M/R	ρ_c (mΩ cm ²)	ρ_e (Ω/□)
10	2	M	69 ± 4	67 ± 2
		R	12 ± 1	73.5 ± 0.5
11	1	M	< 9	93 ± 3
12	2	M	52 ± 8	86 ± 3
		R	2.5 ± 0.5	95.7 ± 0.2
13	5	M	28 ± 6	92 ± 3
17	2	M	92 ± 7	79 ± 3
18	1	M		

Bij groep 18 is de contactweerstand zo hoog dat deze niet meer te meten is. Bij dit experiment zijn slechts voor een paar groepen de weerstanden aan de rand van de zonnecel gemeten. Er is alleen gekeken of de trend zichtbaar in de andere metingen zich hier ook voordoet.

De laagste contactweerstand (2.5 mΩ cm²) is gemeten bij sample 12 #2 R. Deze zonnecel heeft een vlakteweerstand van 95.7 Ω/□ en een standaard thermisch oxyde. Bij een vergelijkbare vlakteweerstand zonder thermisch oxyde (sample 11 #1 M) is de contactweerstand eveneens laag (< 9 mΩ cm²). Wordt de emitter minder teruggeëtst (67 Ω/□) dan is de contactweerstand 12 mΩ cm² (groep 10). In tegenstelling tot de experimenten 94352 en 95050 is bij dit experiment de vlakteweerstand in het midden van de cel lager dan aan de rand. De contactweerstand is net als bij de vorige twee experimenten lager aan de rand.



Figuur 4.3 De contactweerstand uitgezet tegen de vakteweerstand van experiment 95051. De parameters zijn antireflectie coating, dikte SiO₂ en locatie

In figuur 4.3 is de contactweerstand tegen de vakteweerstand uitgezet, die gemeten zijn met de TLM methode (contactweerstandmeting). De groepen met een Si₃N₄ antireflectie coating (groepen 950517 en 950518) hebben hoge contactweerstand. In de grafiek lijkt een trend zichtbaar waarbij goede contactweerstand gemaakt kunnen worden op 90 - 100 Ω/□ emitters.

Uit de contactweerstandsmetingen van experiment 94352, 95050 en 95051 volgt:

- Mits de vakteweerstand groter is dan 65 Ω/□ is de contactweerstand lager met een TiO₂-laag tussen de metallisatie en de silicium zonnecel dan met een Si₃N₄-tussenlaag.

943526	943520 t/m 943525 en 943527
--------	-----------------------------

- De contactweerstand van multikristallijne zonnecellen met een vakteweerstand $\geq 70 \Omega/\square$ en een firingtemperatuur van 700 °C is groter dan 50 mΩ cm² (groepen 943520, 943524). Bij een firingtemperatuur van 750 °C kunnen lage contactweerstand gemaakt worden voor vakteweerstanden van 60 - 65 Ω/□ (groepen 950500 en 950503). Monokristallijne zonnecellen hebben een lage contactweerstand bij vakteweerstanden van 90 - 100 Ω/□, waarom is onbekend (groepen 950511 en 950512).
- Als gefired wordt bij een temperatuur van 750 °C moet een contactweerstand haalbaar zijn van 5 mΩ cm² op hoogohmige emitters (70-80 Ω/□) met een dikke TiO₂-laag (groepen 943520 en 943524). Als de emitter een vakteweerstand heeft van 90-100 Ω/□ dan kan beter een dunnere TiO₂-laag worden toegepast.

943523	943522
--------	--------

- Lokale verschillen in de contactweerstand zorgen ervoor dat er nog geen goede cellen worden gemaakt. De contactweerstand in het midden van de cel is altijd hoger dan aan de rand. Het maximale rendement met een TiO₂ antireflectie coating is 11.7 % (groepen 95050 en 950510). Deze lokale verschillen in de contactweerstand kunnen ontstaan zijn door een inhomogene emitter.

- Er zit een groot verschil in de vlakteweerstand gemeten met de vierpuntsmeting en de vlakteweerstand gemeten met de TLM methode (contactweerstand meting).
- De vlakteweerstand is voor de multikristallijne zonnecellen aan de rand lager als in het midden. Voor de monokristallijne zonnecellen is het omgekeerd. De reden is onbekend.
- De contacten verzorgd door IMEC zijn niet veel beter dan de contacten gemaakt bij R&S. De bewering van IMEC dat men in Leuven met een andere procesparameters betere contacten kan maken kan niet bevestigd worden door deze metingen.

4.1.3 SEM-analyse.

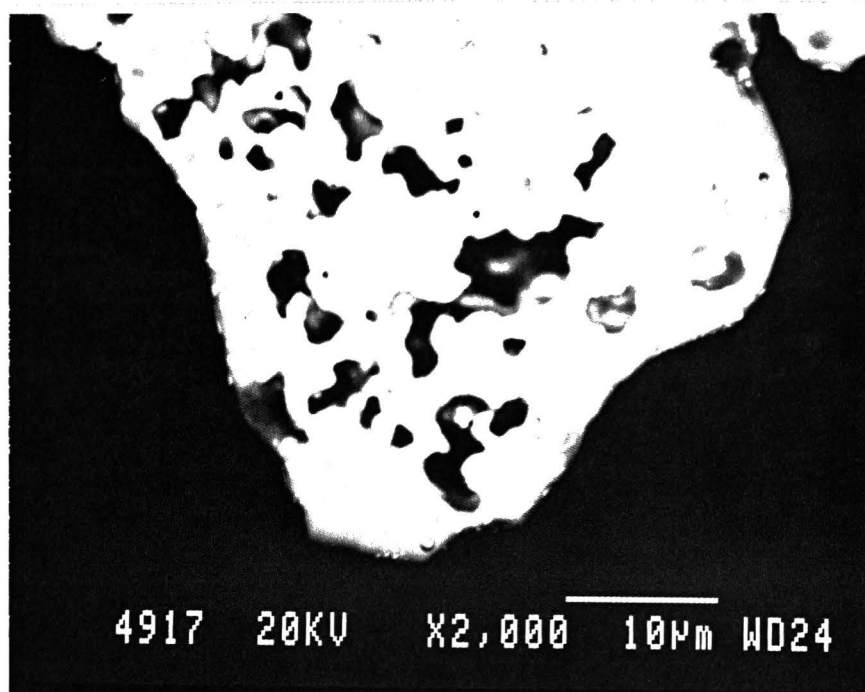
Met behulp van de SEM technologie is getracht een betere beeldvorming te verkrijgen van het grensvlak tussen de silicium wafer en de metallisatie. Hiervoor zijn drie analyse technieken van de SEM apparatuur toegepast:

1. Een fotografische voorstelling van het grensvlak m.b.v. back scatter elektronen.
2. Een fotografische voorstelling van het grensvlak m.b.v. secundaire elektronen.
3. Een elementenanalyse m.b.v. EDX.

De analyse is zowel uitgevoerd op zonnecellen zonder antireflectie coating als op zonnecellen met een antireflectie coating van TiO_2 respectievelijk Si_3N_4 tussen de metallisatie en het silicium.

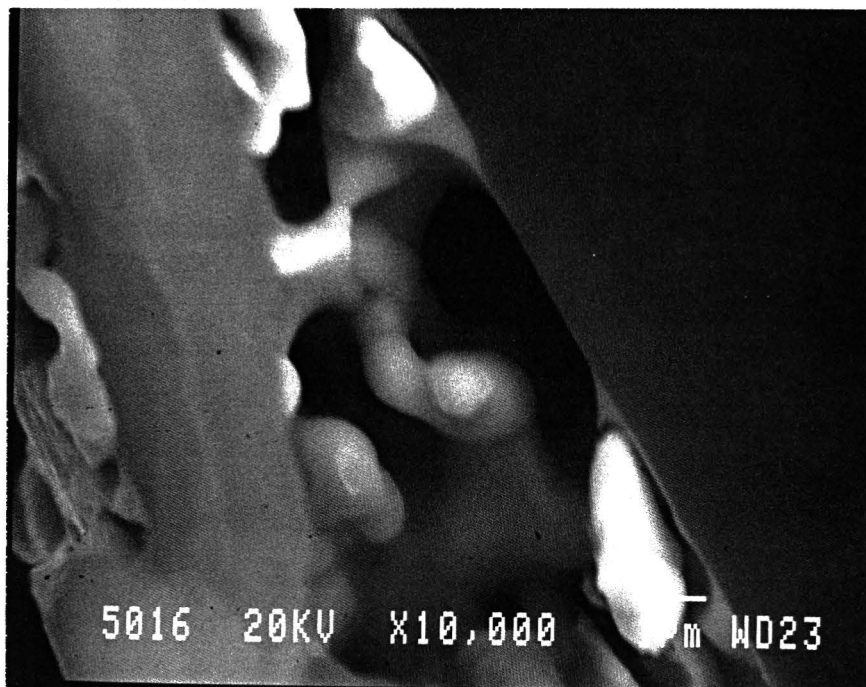
Een TiO_2 -laag tussen de metallisatie en de silicium zonnecel.

In figuur 4.4 is een back scatter opname (SEM) te zien van het grensvlak. Op de foto is duidelijk een licht grijze laag zichtbaar die zich tussen de metallisatie (de heldere plaatsen) en de silicium wafer (het donkere gedeelte van de foto) heeft gevormd. Analyse van deze licht grijze laag heeft uitgewezen dat deze laag een hoge loodconcentratie bezit. De heldere plaatsen bestaan voornamelijk uit zilver. Je verwacht het tegenovergestelde aangezien zwaardere atomen meer back scatter elektronen geven. Er moet geconcludeerd worden dat een hoeveelheid lichtere atomen in de loodglaslaag zit, zoals silicium zuurstof enz.



Figuur 4.4 Back scatter opname van een dwarsdoorsnede aan groep 94352 (een TiO_2 -tussenlaag). Het sample is onder een kleine hoek ingebed zodat het beeld in verticale richting met ongeveer een factor 6 is uitgerekt.

Vanwege de grillige structuren van de zilver-deeltjes in de metallisatiepasta ontstaat een sponsachtige structuur na firing. De etsende werking van de pasta is aantoonbaar m.b.v. een uitvergroting van een porie aan het grensvlak (zie figuur 4.5). Het grensvlak tussen de metallisatie en het silicium is bij de poriën ingedeukt door de etsende werking van de metallisatiepasta. Over het gehele grensvlak etst de metallisatiepasta in de silicium zonnecel. Onder de porie is de etsing minder effectief aangezien er geen/weinig metallisatiepasta aanwezig is. Hierdoor ontstaan een ingedeukt grensvlak. Dit effect is beter zichtbaar bij een hogere firingtemperatuur. Bij $750\text{ }^\circ\text{C}$ bedraagt de etsdiepte van de metallisatiepasta ongeveer $0.3\text{ }\mu\text{m}$, terwijl de metallisatiepasta bij $700\text{ }^\circ\text{C}$ een diepte van ongeveer $0.2\text{ }\mu\text{m}$ bereikt. Deze etsdiepte is geschat aan de hand van SEM foto's.



Figuur 4.5 Secundaire elektronen opname (SEM) van een dwarsdoorsnede aan groep 951503 (monokristallijne zonnecel).

In figuur 4.5 is een dwarsdoorsnede weergegeven van een monokristallijne zonnecel. De metallisatie van deze zonnecel is bij 750 °C door een TiO₂-laag gefired. In de figuur is een donkere porie zichtbaar aan het grensvlak tussen de metallisatie en de silicium wafer. M.b.v. EDX is de samenstelling op drie locaties bepaald (tabel 4.10):

1. In de bulk (metallisatie).
2. Op het grensvlak ver verwijderd van de porie (loodglas-laag).
3. Op het grensvlak tussen het silicium en de porie (loodglas-laag onder de porie).

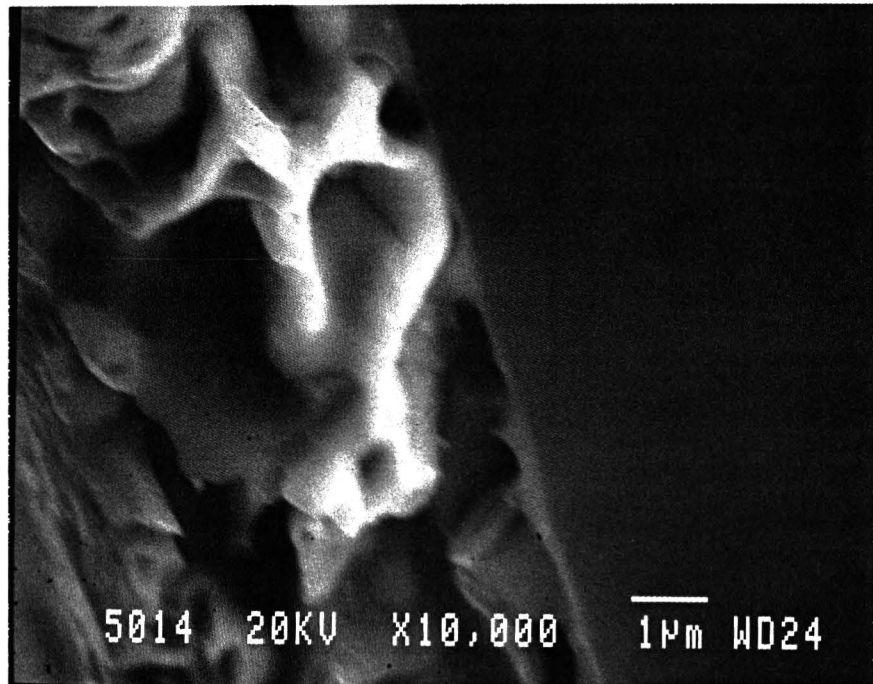
Wordt de samenstelling van de metallisatie vergeleken met de samenstelling aan het grensvlak dan valt op dat de loodconcentratie aan het grensvlak verhoogd is. Dit is een bewijs voor de loodglas ophoping aan het interface. Onder de porie is titaan gedetecteerd. Dit is niet het geval bij het grensvlak tussen de metallisatie en de wafer. Waarschijnlijk is het titaan (afkomstig van de antireflectie coating) tijdens het kristalliseren uitgesmeerd over een breder gebied zodat de titaanconcentratie onder de detectiegrens komt.

Tabel 4.10 SEM elementenanalyse aan een porie

	Metallisatie	grensvlak	Silicium onder porie
Element	Gewichts - % -	Gewichts - % -	Gewichts - % -
Si	1.43	5.43	71.37
Pb	0.91	28.31	22.75
Ag	97.66	66.27	2.86
Ti	0	0	3.02

Een Si_3N_4 -laag tussen de metallisatie en de silicium zonnecel.

De vervorming van het interface is minder duidelijk zichtbaar als de TiO_2 -laag wordt weggelaten of vervangen door een Si_3N_4 -laag. Het grensvlak heeft in dat geval een bijna vlak verloop (zie figuur 4.6). In figuur 4.6 is een sample met een Si_3N_4 -tussenlaag weergegeven.



Figuur 4.6 Secundaire elektronen opname (SEM) van de dwarsdoorsnede van een zonnecel met een Si_3N_4 antireflectiecoating (groep 950517).

De loodophoping aan het grensvlak wordt zowel zonder tussenlaag als met een Si_3N_4 - danwel een TiO_2 -tussenlaag gedetecteerd.

Uit deze metingen valt te concluderen dat de metallisatiepasta makkelijker door een TiO_2 -laag etst dan door een Si_3N_4 -laag. De metallisatiepasta etst makkelijker in de silicium wafer met een TiO_2 -tussenlaag dan zonder.

4.1.4 Stripping Hall metingen.

M.b.v. de Stripping Hall techniek is getracht meer duidelijkheid te verschaffen over de etsende werking van de pasta's. M.b.v. deze technologie is de vlakte-weerstand van de emitter onder de metallisatie bepaald. Tevens is gekeken naar de diepte afhankelijkheid van de vrije ladingsdragersconcentratie. Het doel van deze meting is de etsende werking van de metallisatiepasta op verschillende ondergronden te vergelijken.

Door de metallisatie van een zonnecel na firing te verwijderen kan geschat worden hoever de metallisatie in de silicium zonnecel etst. Hiervoor moeten de Stripping Hall resultaten van een stukje met metallisatie vergeleken worden met de resultaten van een stukje zonnecel zonder metallisatie. M.b.v. SEM en RBS metingen is aangetoond dat het nu volgende etsschema leidt tot het verwijderen van de metallisatie.

1. Gedurende 15 minuten etsen in een 90 % HNO_3 (65 %) 10 % H_2O oplossing.

2. Zeer goed afspoelen met overvloedig demiwater gedurende enkele minuten.
3. Gedurende 3 minuten etsen in een 50 % HF (50 %) 50 % H₂O oplossing.
4. Zeer goed afspoelen met overvloedig demiwater gedurende enkele minuten.
5. Gedurende 3 minuten etsen in een 90 % HNO₃ (65 %) 10 % H₂O oplossing.
6. Zeer goed afspoelen met overvloedig demiwater gedurende enkele minuten.

Bij dit experiment zijn monokristallijne zonnecellen gebruikt omdat deze binnen nauwere grenzen zijn gedefinieerd.

Tabel 4.11 Experimentele matrix van experiment 95150 (monokristallijne zonnecellen)

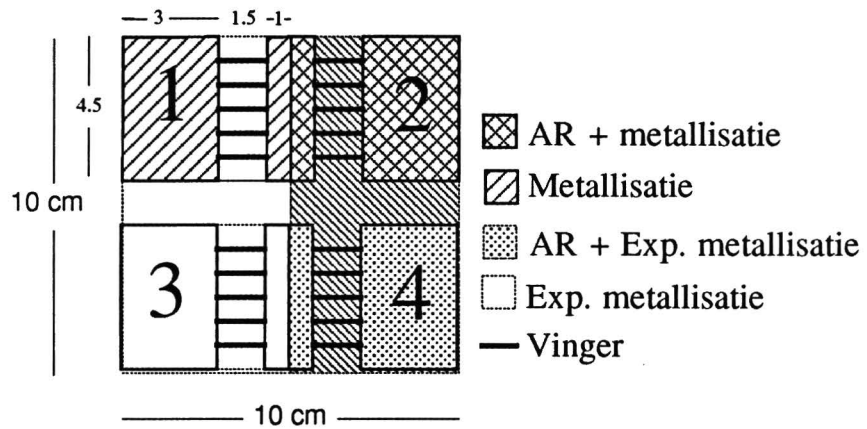
Groep	AR	Commentaar
03	TiO ₂	Geen emitter.
04		
08	Si ₃ N ₄	
09		

Constante parameter: Firingtemperatuur 735 °C .

Alleen van de in tabel 4.11 weergegeven groepen zijn Stripping Hall metingen uitgevoerd. De niet weergegeven groepen zijn geprocessed bij een lagere temperatuur en zijn nog niet geanalyseerd.

Om cel tot cel variaties uit te sluiten zijn de zonnecellen van groep 03 en 08 over het gehele oppervlak voorzien van een antireflectie coating. Vervolgens is de helft van de aangebrachte coating weggëst m.b.v. een HF dip. Tijdens de processing van deze cellen is een dubbele metallisatiestap uitgevoerd. Eerst wordt de standaard metallisatie aangebracht en gedroogd. Tijdens de tweede metallisatiestap wordt een experimentele metallisatiepasta aangebracht. (De experimentele pasta komt in de volgende paragraaf aan de orde.) Beide metallisaties worden tegelijkertijd gefired in een bandoven. Door deze proces volgorde worden 4 verschillende samples met een "identieke" silicium ondergrond gemaakt (zie figuur 4.7).

1. Standaard metallisatie op een kale silicium zonnecel.
2. Standaard metallisatie op een silicium zonnecel voorzien van een antireflectie coating.
3. Experimentele metallisatie op een kale silicium zonnecel.
4. Experimentele metallisatie op een silicium zonnecel voorzien van een antireflectie coating.



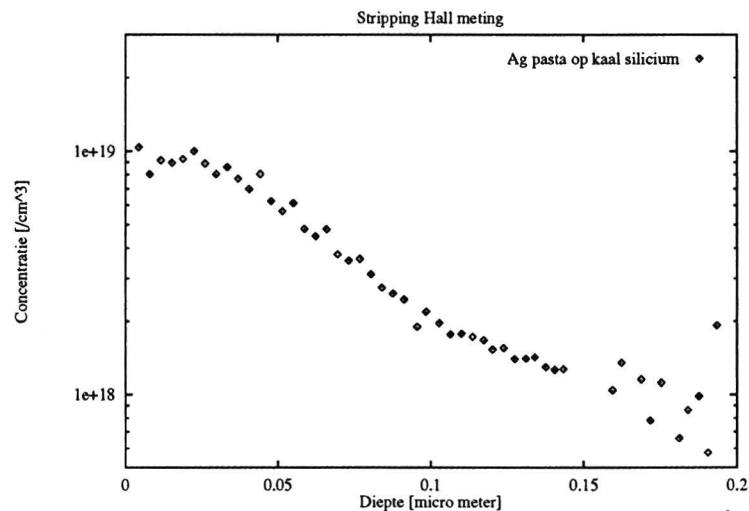
Figuur 4.7 De zonnecelopbouw van experiment 95150 (monokristallijne zonnecellen voor de Stripping Hall meting).

Als referentie groep heeft groep 09 geen antireflectie coating en geen HF dip gehad.

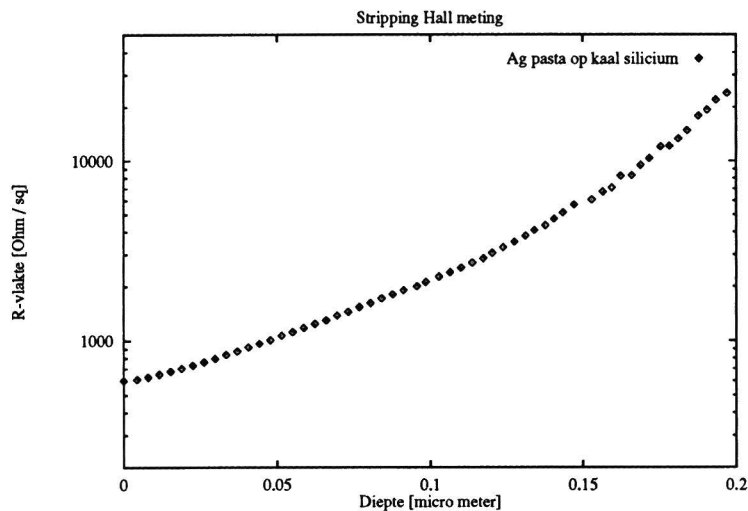
In hoofdstuk 2 is de werking van de Stripping Hall meting toegelicht. Hierin wordt uitgelegd dat het nodig is de afetsdiepte te controleren. Dit gebeurt na het analyseren van monokristallijne zonnecellen.

Stripping Hall metingen aan een zonnecel zonder antireflectie coating.

In de figuren 4.8 en 4.9 worden de gecorrigeerde metingen aan groep 09 gepresenteerd. Het verloop van de grafieken komt overeen met de verwachting (zie figuren 2.5 en 2.6). De verwachte maximale ladingsdragersconcentratie bedraagt $\pm 2 \text{ à } 3 \cdot 10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$. Het verschil tussen de gemeten en verwachte ladingsdragersconcentratie is te verklaren met de onnauwkeurigheid van de controle meting. Tijdens de controle is gebleken dat de etsdiepte (ontstaan tijdens de Stripping Hall meting) zeer moeilijk te bepalen is. Waarschijnlijk is het silicium oppervlak tijdens het firen van de metallisatie zodanig veranderd dat het etsen tijdens de Stripping Hall meting bemoeilijkt. Het oppervlak is na de Stripping Hall meting zo onregelmatig dat de controle onnauwkeurig is.



Figuur 4.8 De ladingsdragersconcentratie onder de metallisatie van een silicium zonnecel zonder antireflectie coating.



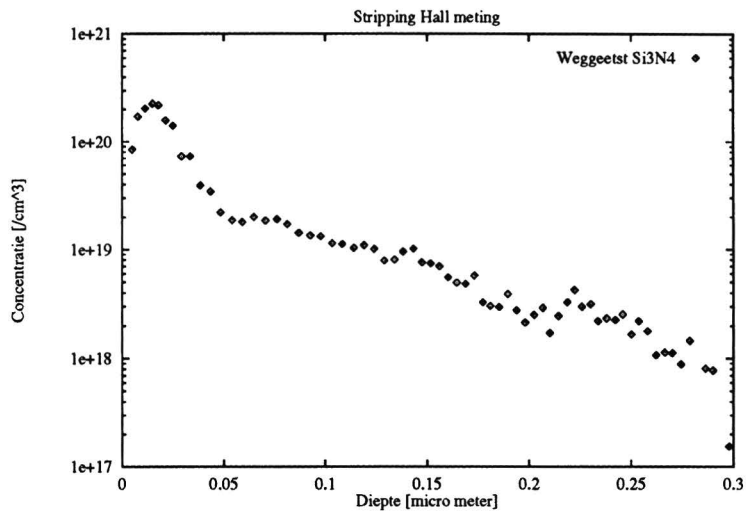
Figuur 4.9 De vlakteweerstand onder de metallisatie van een silicium zonnecel zonder antireflectie coating.

De meting van de vlakteweerstand nadat de metallisatie is verwijderd en voor de Stripping Hall meting is nauwkeurig bepaald (de cel tot cel variatie bedraagt $\approx 5 \Omega/\square$). Dit punt komt overeen met de meetwaarde bij een diepte gelijk aan nul in figuur 4.9. Alle andere meetpunten zijn onnauwkeurig. In tabel 4.12 staat deze vlakteweerstand aangegeven van 2 samples. Het lijkt erop dat de experimentele pasta een kale silicium zonnecel niet tot nauwelijks aantast. Daarentegen is de vlakteweerstand vele malen groter geworden door de etsende werking van de standaard metallisatiepasta. Het oorspronkelijke emitter profiel (ladingsdragers concentratie / vlakteweerstand) van dit sample is onbekend. Hierdoor kan geen uitspraak worden gedaan over de "exacte" etsdiepte.

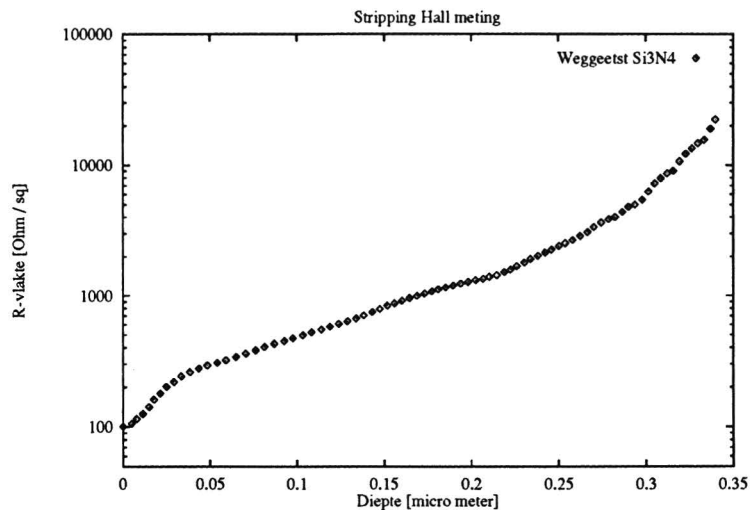
Tabel 4.12 De vlakteweerstand onder de metallisatie.

Sample	Metallisatie	R-vlakte	Afschatting etsdiepte (μm)
09 #1	Exp. metallisatie op kaal silicium.	93.5	0
09 #2	Metallisatie op kaal silicium.	602.0	0.13

M.b.v. het vlakteweerstandsprofiel van een sample zonder metallisatie uit groep 08 (figuur 4.11) is een afschatting gemaakt van de etsdiepte veroorzaakt door de metallisatiepasta. Dit is het enige sample waarbij een controle meting uitvoerbaar is. In de figuren 4.10 en 4.11 zijn de gecorrigeerde metingen van dit sample weergegeven. Uit figuur 4.10 blijkt dat de concentratie in de toplaag (0 - 0.2 μm) van de emitter lager is dan verwacht. Dit komt waarschijnlijk door de HF dip waarmee de Si_3N_4 laag is verwijderd. Mogelijkerwijs heeft de HF dip het silicium oppervlak veranderd waardoor de Stripping Hall ets minder effectief is.



Figuur 4.10 De ladingsdragersconcentratie van een silicium zonnecel waarbij de Si₃N₄ antireflectie coating is weggeëtst.



Figuur 4.11 De vlakteweerstand van een silicium zonnecel waarbij de Si₃N₄ antireflectie coating is weggeëtst.

Stripping Hall metingen aan een TiO₂ antireflectie coating tussen de metallisatie en een silicium zonnecel.

Om de etsdiepte van de standaard metallisatie op een TiO₂-tussenlaag te controleren zijn van 4 samples Stripping Hall metingen uitgevoerd.

1. Standaard metallisatie op een TiO₂ antireflectie coating.
2. Standaard metallisatie op een weggeëtste TiO₂ antireflectie coating.
3. Een weggeëtste TiO₂ antireflectie coating zonder metallisatie.
4. Een weggeëtste TiO₂ antireflectie coating zonder metallisatie. Dit sample heeft dezelfde chemische behandeling gehad, die bij de eerste 2 samples is toegepast om de metallisatie te verwijderen.

Het laatste sample is gemeten om te controleren of tijdens het wegetsen van de metallisatie de zonnecel wordt aangetast.

Tabel 4.13 De vakteweerstand onder de metallisatie met een TiO₂ tussenlaag.

Sample	Metallisatie	R-vlakte	Afschatting etsdiepte (μm)
03 #1	Weggeëtst TiO ₂ .	92.4	0
03 #2	Weggeëtst TiO ₂ met een chemische behandeling.	100.0	0
03 #3	Ag metallisatie op weggeëtst TiO ₂ .	623.0	0.13
03 #4	Ag metallisatie op TiO ₂ .	920.0	0.18

Uit de Stripping Hall metingen volgt dat:

- Het verwijderen van de metallisatie met het gebruikte procedé tast de silicium zonnecel niet/nauwelijks aan.
- De resultaten van de SEM metingen worden bevestigd:
De etsende werking van de metallisatiepasta is bij gebruik van een TiO₂ tussenlaag effectiever dan zonder tussenlaag.

4.1.5 Discussie van het onderzoek aan een TiO₂-laag tussen de metallisatie en een silicium zonnecel

De in de literatuur gevonden gegevens omtrent de etsende werking van het loodglas worden met deze metingen bevestigd. Tijdens de firing hoopt het loodglas zich op aan het grensvlak tussen de metallisatie en de silicium zonnecel.

M.b.v. de SEM/SH metingen is aangetoond dat een TiO₂-laag de etsende werking van het loodglas aan het grensvlak verhoogd. Bij emitters met een vakteweerstand groter dan 65 Ω/\square heeft een TiO₂-laag tussen de metallisatie en de silicium zonnecel een contactweerstand verlaging tot gevolg. Wordt een Si₃N₄-tussenlaag gebruikt dan is de contactweerstand groot. Voor een vakteweerstand van 90 - 100 Ω/\square is een dunnere TiO₂-laag beter voor de contactweerstand.

Bij gebruik van een TiO₂-tussenlaag moet rekening worden gehouden met mogelijke diffusie van titaan in de silicium wafer. Deze diffusie wordt verminderd door het aanbrengen van een SiO₂-laag tussen de silicium wafer en de antireflectie coating. Een dikke SiO₂-laag biedt meer bescherming dan een dunne laag. Het aanbrengen van de TiO₂-laag levert spreidingen in de brekingsindex op. Dit is met name het geval bij een gescreenprinte TiO₂-laag. De oorzaak kan variatie in de dikte en/of stoichiometrie van de TiO₂ -laag zijn.

De vakteweerstand gemeten met de vierpuntsmeting is lager dan de vakteweerstand gemeten met de contactweerstandsmeting via de TLM methode. Het kan zijn dat de zonnecel contactweerstandinhomogeniteiten bevat op lokaal niveau. Hierdoor zal de stroom niet homogeen door de emitter worden vervoerd. Effectief resulteert dit in een smallere emitter met een hogere vakteweerstand.

De beste zonnecellen met een TiO₂ antireflectiecoating tussen de metallisatie en de silicium zonnecel hebben een rendement van 11.7 %. Deze zonnecellen zijn gefired bij 750 °C en zijn voorzien van een standaard thermisch oxyde en een dikke TiO₂-laag.

Met name de inhomogeniteit van de contacten levert nog problemen. Het verschil tussen de contactweerstand aan de rand en in het midden van de cel is te groot om goede cellen te produceren. Een mogelijke reden voor dit verschil is een inhomogene emitter en/of een inhomogene TiO₂-laag.

De contactweerstand is afhankelijk van de firingtemperatuur, TiO₂-laag dikte en vlakke weerstand van de emitter.

Met deze metingen kan niet worden bevestigd dat IMEC met een ander metallisatie proces betere contacten kan maken.

Zoals blijkt uit de Stripping Hall metingen is de vlakte weerstand onder het contact ($\equiv \rho_{\square,c}$) vele malen groter dan de vlakte weerstand tussen de vingers ($\equiv \rho_{\square,b}$).

Het is nog niet bekend waarom een TiO₂ tussenlaag zorgt voor een verbetering van de contactweerstand op zonnecellen met een hoogohmige emitter. Een mogelijke reden voor deze verbetering kan een betere geleiding van de tussenlaag zijn door de aanwezigheid van titaan.

- Volgens de theorie die het metaal-halfgeleider contact beschrijft wordt de contactweerstand verhoogd bij een verlaging van de doteringsgraad.
- Een verhoging van de etsende werking van het loodglas introduceert een dikkere loodglas-laag tussen de metallisatie en de silicium wafer. Hierdoor zal het contactoppervlak tussen het zilver en het silicium verminderen.

Beide aspecten voorspellen een verhoging van de contactweerstand bij een betere etswerking veroorzaakt door een TiO₂-laag tussen de metallisatie en de silicium wafer. Desondanks wordt een verlaging van de contactweerstand gedetecteerd. De loodglas ophoping aan het grensvlak bestaat uit loodglas componenten maar bezit ook Si, Ag, P, Ti enz. Mogelijkerwijs zorgen deze toevoegingen voor beter geleidende eigenschappen van de loodglas laag.

Bij een dunnere TiO₂-laag is een lagere loodglas activiteit / firingtemperatuur nodig om dezelfde concentratie aan titaan te verkrijgen in de tussenlaag. Hiermee kunnen de goede contacten bij 700 °C worden bereid.

4.2 Modificatie van de metallisatiepasta door het toevoegen van fosfor.

Een tweede optie ter verbetering van de contactweerstand tussen de metallisatie en de zonnecel is het modifieren van de metallisatiepasta. Zoals uit de theorie van het halfgeleider-metaal contact volgt kan de contactweerstand verlaagd worden door een verhoging van de doteringsgraad in de halfgeleider. Met dit experiment willen we controleren of het toevoegen van fosfor aan de metallisatiepasta een verlaging van de contactweerstand op hoogohmige emitters tot gevolg heeft. Mogelijkerwijs kan het fosfor tijdens de firingstap vanuit de metallisatiepasta in de zonnecel diffunderen. Met als gevolg een hogere dotering in de emitter direct onder de metallisatie.

Er zijn twee opties onderzocht. Er is een experimentele metallisatiepasta gemaakt bestaande uit de standaard metallisatiepasta waar 5 gew.-% fosfor poeder (deeltjes grootte is enkele μm) is bijgemengd. De tweede experimentele pasta bestaat uit een mengsel van de standaard metallisatiepasta met fosforpasta in de volume verhouding van 1 : 1. De toegevoegde fosforpasta is bedoeld om bij een hogere temperatuur (± 900 °C) een emitter in te diffunderen. De fosfordeeltjes in de fosforpasta zijn zeer fijn mogelijkerwijs zelfs opgelost. In tabel 4.14 volgt de experimentele matrix van experiment 94463. Bij de referentiegroep 944639 is

de standaard metallisatiepasta gebruikt.

Tabel 4.14 Experimentele matrix van experiment 94463 (multikristallijne zonnecellen)

Groep	P-toevoeging	Emitter (Ω/\square)	T _{firing} (°C)	Commentaar
30	poeder	63	700	
31	poeder	63	735	
32	poeder	74	700	
33	poeder	74	735	
34	pasta	63	700	
35	pasta	66	735	
36	pasta	74	700	
37	pasta	74	735	
38	pasta	64	700	AM-scenario.
39	-	62	700	referentie

Constance parameters: Scenario AM, Si₃N₄ antireflectie coating.

Bij groep 944638 is eerst de Si₃N₄-laag aangebracht waarna de metallisatie door de Si₃N₄-laag is gefired. Als referentie is groep 944639 voorzien van de standaard metallisatiepasta.

4.2.1 IV metingen.

Tabel 4.15 IV-data en lijnweerstand van de gemiddelden zonnecellen van experiment 94463 gemeten bij ECN.

Groep	V _{oc} (mV)	I _{sc} (A)	FF (%)	Eff (%)	ρ_l (Ω/cm)
30	588	2.77	54 (7)	8.9 (1.4)	2.20
31	584	2.74	48	7.6	1.95
32	584	2.76	51	8.3	2.08
33	583	2.60	48	7.4	2.33
34	585	2.75	59	9.4	6.00 ± 0.20
35	582	2.72	65	10.3	4.25
36	586	2.69	57	9.1	5.60 ± 0.20
37	586	2.71	65	10.4	4.41
38	598	2.62	58	9.1	8.50 ± 0.30
39	580	2.74	54	8.5	1.42

Stand. dev.	4	0.09	3	0.7	
Meet fout					0.05

Bij experiment 94463 zijn per groep 12 cellen gemeten. Als de standaard deviatie van een groep significant afwijkt is deze als volgt in de tabel aangegeven (...). In de tabel wordt een grotere meetfout aangegeven met (±...). Het firen door een Si₃N₄ antireflectie coating (groep 38) heeft geresulteerd in een zeer slechte lijnweerstand. Opvallend is dat deze groep een hoge V_{oc} (598 mV) en een lage I_{sc} (2.62 A) heeft. De open klemspanning van de andere groepen zijn allemaal ongeveer 585 mV. Het valt op dat de open klemspanning hoger is bij een firingtemperatuur van 700 °C (groepen 30, 32, 34 en 36) dan bij een firingtemperatuur van 735 °C (groepen 31, 33, 35 en 37).

De kortsluitstroom van de groepen 33 en 38 zijn ≈ 2.61 A. Groep 33 is voorzien van de experimentele pasta met fosfor in poedervorm. Deze groep heeft een

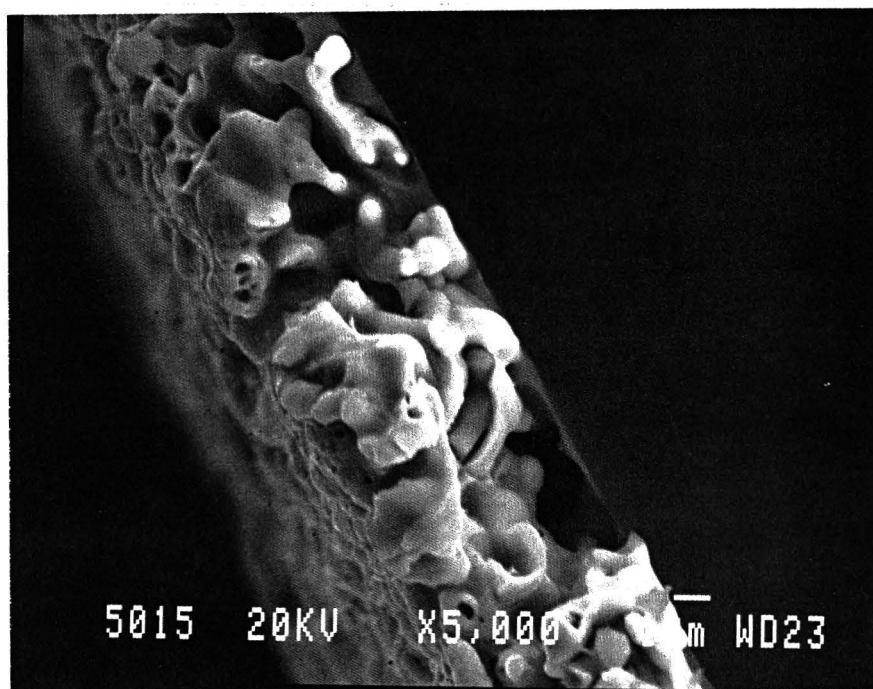
hoge vlakteweerstand ($74 \Omega/\square$) en is gefired bij 735°C . Groep 38 is voorzien van de experimentele pasta met fosfor in pastavorm. Deze groep heeft een lage vlakteweerstand ($64 \Omega/\square$) en is bij 700°C gefired door een Si_3N_4 -laag. De kortsluitstroom van de andere groepen varieert tussen 2.69 en 2.77 A. De kortsluitstroom is bij de meeste groepen het hoogst bij een lagere firingtemperatuur. De vulfactor is het hoogst bij de experimentele pasta waarbij het fosfor in pastavorm is toegevoegd. De vulfactor is 65 % bij een firingtemperatuur van 735°C (groepen 35 en 37) en $\approx 58\%$ bij een firingtemperatuur van 700°C (59 % voor groep 36 en 57 % voor groep 38). De vulfactor voor de experimentele groep met fosfor in poedervorm is lager dan de vulfactor voor de P-pasta experimentele groep. De vulfactor bedraagt 48 % voor de experimentele pasta met P-poeder gefired bij 735°C (groepen 31 en 33). Bij een firingtemperatuur van 700°C is de vulfactor hoger ($54 \pm 7\%$ voor groep 30 en 51% voor groep 32).

Het hoogste rendement ($\approx 10.4\%$) en tevens de hoogste vulfactoren zijn gemeten bij de groepen 35 en 37. Deze groepen zijn gefired bij 735°C . De groepen gefired bij 700°C hebben een rendement van 9.4 % (groep 34) en 9.1% (groep 36).

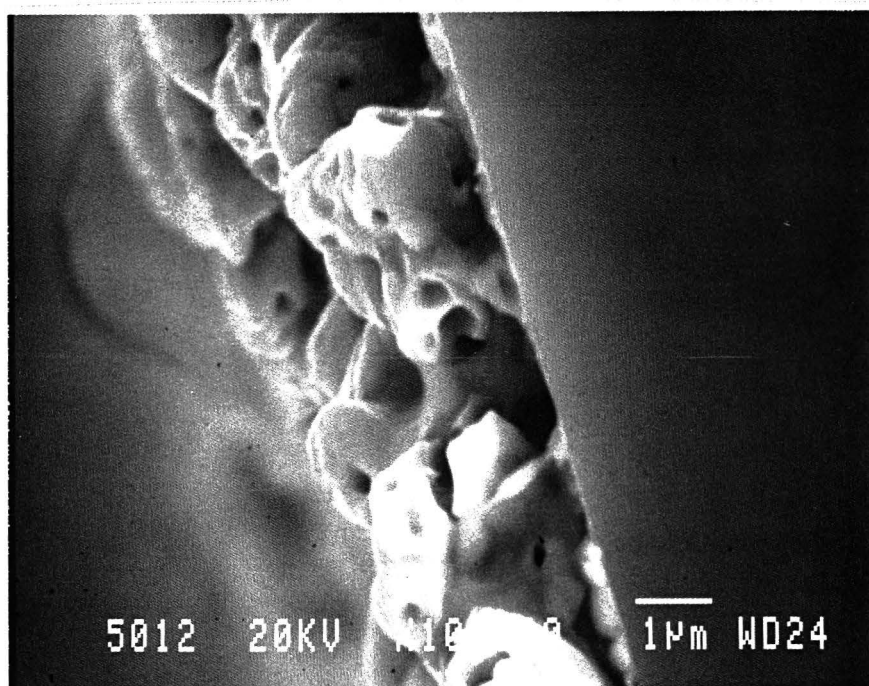
De lijnweerstand van groep 38 is zeer hoog $8.5 \Omega/\text{cm}$. Dit is de groep waarbij de metallisatie door een Si_3N_4 -laag is gefired. Een vergelijkbare groep (34) zonder Si_3N_4 -tussenlaag heeft een lijnweerstand van $6 \Omega/\text{cm}$. De lijnweerstand van de groep met fosfor in poedervorm is hoger bij 700°C (groepen 30 en 32) dan bij 735°C (groepen 31 en 33). Dit wordt ook geconstateerd bij de experimentele metallisatiepasta met fosfor in pastavorm. Bij een firingtemperatuur van 700°C zijn lijnweerstand gemeten van $5.6 \Omega/\text{cm}$ voor groep 36 en $6.0 \Omega/\text{cm}$ voor groep 34. Bij een firingtemperatuur van 735°C zijn de gemeten lijnweerstand 4.25 Ω/cm voor groep 35 en 4.41 Ω/cm voor groep 37. De lijnweerstand van de referentiegroep bedraagt 1.42 Ω/cm . Deze groep is voorzien van de standaard metallisatiepasta. De lijnweerstand van de groepen met fosfor in poedervorm bedraagt 1.95 - 2.33 Ω/cm .

Dit kan verklaard worden door de toevoeging van het fosfor. Door de toevoeging van de fosfor-korrels wordt het contactoppervlak tussen de Ag-deeltjes onderling kleiner. De lijnweerstand van 4.5 tot 6 Ω/cm gemeten bij de P-pasta toevoeging kan verklaard worden door de mengverhouding van de pasta's. Er is minder Ag voorhanden resulterend in een hoge lijnweerstand.

Het verschil in lijnweerstand wordt ook duidelijk als m.b.v. SEM gekeken wordt naar de contacten. In figuur 4.12 is de standaard metallisatie weergegeven. Wordt de experimentele metallisatie (figuur 4.13) vergeleken met de standaard metallisatie (figuur 4.12) dan is duidelijk te zien dat de metallisatie van de experimentele pasta veel slechter is.



Figuur 4.12 Secundaire elektronen opname (SEM) van de standaard metallisatie na firing (groep 95051).



Figuur 4.13 Secundaire elektronen opname (SEM) van de experimentele metallisatie (fosfor in pastavorm) na firing. (groep 95051).

4.2.2 Berekening van de lijnweerstandverliezen.

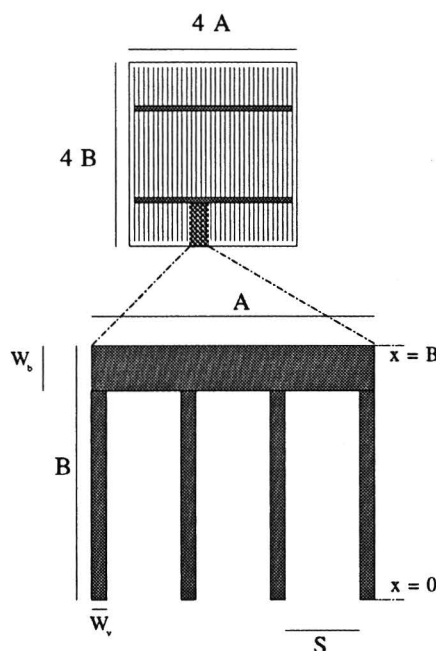
Berekeningen hebben aangetoond dat de verlaging van de vulfactoren voornamelijk afkomstig zijn uit de verhoging van de lijnweerstand. Terugrekenen geeft een

verlies in FF van $\pm 15\%$ waardoor redelijke vulfactoren bereikt worden met de experimentele pasta (fosfor in pastavorm).

Aannames voor deze berekening:

1. De elektron-gat paar generatie is uniform verdeeld over het zonnecel oppervlak. Het elektron gegenereerd in de basis worden loodrecht op het oppervlak vervoerd naar de emitter.
2. In de emitter verplaatsen de elektron zich in laterale richting naar de metallisatie.

Bij deze aannames kan de zonnecel verdeeld worden in afzonderlijke eenheids-cellen. Elke eenheidscel kan worden opgevat als een kleine stroombron welke de elektron afvoert naar de busbar. Alle vermogens verliezen worden uitgedrukt in gedeeltes van het maximale vermogen. In figuur 4.14 wordt de eenheidscel weergegeven met de variabele definities.



Figuur 4.14 Een eenheidscel van het huidige vingerpatroon.

A	Lengte van de busbar in de eenheidscel.
B	Lengte van de vinger in de eenheidscel.
$I(x)$	De stroom door een vinger.
I_{mp}	De stroom bij het "maximum power point".
J_{mp}	De stroomdichtheid bij het "maximum power point".
p	Het vermogen gedissipeerd in de vingers.
P_{vinger}	Het relatieve vermogen dat gedissipeerd wordt in de vingers.
S	Afstand tussen twee vingers.
V_{mp}	De spanning bij het "maximum power point".
W_b	Halve breedte van de busbar.
W_v	Breedte van een vinger.
$\rho_{l,v}$	De lijnweerstand van een vinger.
$\rho_{l,b}$	De lijnweerstand van een busbar.
$\rho_{\square,v}$	De vlakteweerstand van een vinger.
$\rho_{\square,b}$	De vlakteweerstand van een busbar.

Vanwege de aannames zal de stroom door de vingers lineair afhangen van de plaats.

$$I(x) = xS J_{mp} \quad (4.1)$$

Voor een infinitesimaal stukje weerstand in de x-richting geldt:

$$dR = \frac{\rho_{\square,v}}{W_v} dx \quad (4.2)$$

$$\rho_{\square,v} = W_v \rho_{l,v} \quad (4.3)$$

Verder geldt dat het gedissipeerde vermogen in de vingers gelijk is aan:

$$p = \int_{x=0}^{x=B} I^2 dR \quad (4.4)$$

$$= \frac{\rho_{\square,v} S^2 J_{mp}^2 B^3}{3W_v} \quad (4.5)$$

$$P_{vinger} = \frac{\frac{\rho_{\square,v} S^2 J_{mp}^2 B^3}{3W_v}}{J_{mp} V_{mp} B S} \quad (4.6)$$

$$= \frac{\rho_{\square,v} S J_{mp} B^2}{3W_v V_{mp}} \quad (4.7)$$

De R_{se} verlaagt de V_{mp} zodanig dat:

$$FF = \frac{(V_{mp} + I_{mp} R_{se}) I_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (4.8)$$

$$FF_0 = \frac{V_{mp} I_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (4.9)$$

$$\frac{\Delta FF}{FF_0} = \Delta R_{se} \frac{I_{mp}}{V_{mp}} \quad (4.10)$$

Invullen voor een verandering in de lijnweerstand

$$\frac{\Delta FF}{FF_0} = \Delta P_{vinger} \quad (4.11)$$

$$= \Delta \rho_{\square,v} \frac{S J_{mp} B^2}{3W_v V_{mp}} \quad (4.12)$$

$$= \Delta \rho_{l,v} \frac{S J_{mp} B^2}{3V_{mp}} \quad (4.13)$$

Voor de busbar geldt een zelfde afleiding:

$$\frac{\Delta FF}{FF_0} = \Delta \rho_{\square,b} \frac{B J_{mp} A^2}{3W_b V_{mp}} \quad (4.14)$$

$$= \Delta \rho_{l,v} \frac{B J_{mp} A^2}{3V_{mp}} \quad (4.15)$$

Onder de aanname dat de relatieve verandering in de lijnweerstand van de vingers zich ook doorzet in de lijnweerstand van de busbar geldt:

$$\Delta\rho_{l,b} = \frac{\rho_{l,b}}{\rho_{l,v}} \Delta\rho_{l,v} \quad (4.16)$$

Hierdoor wordt de totale verandering van FF dus gelijk aan:

$$\frac{\Delta FF}{FF_0} = \left(\frac{\Delta FF}{FF_0} \right)_v + \left(\frac{\Delta FF}{FF_0} \right)_b \quad (4.17)$$

$$= \Delta\rho_{l,v} \frac{S J_{mp} B^2}{3V_{mp}} + \Delta\rho_{l,b} \frac{B J_{mp} A^2}{3V_{mp}} \quad (4.18)$$

$$= \left(SB + \frac{A^2 \rho_{l,b}}{\rho_{l,v}} \right) \frac{B J_{mp}}{3V_{mp}} \Delta\rho_{l,v} \quad (4.19)$$

$$= \left(SB + \frac{A^2 W_v}{W_b} \right) \frac{B J_{mp}}{3V_{mp}} \Delta\rho_{l,v} \quad (4.20)$$

Hieronder volgende de afmetingen van de cellen:

W_b	$1 \cdot 10^{-3} m$
W_v	$300 \cdot 10^{-6} m$
S	$3.125 \cdot 10^{-3} m$
A	$25 \cdot 10^{-3} m$
B	$25 \cdot 10^{-3} m$
J_{mp}	$3 \cdot 10^2 A/m^2$
V_{mp}	$450 \cdot 10^{-3} V$
$\Delta\rho_{l,v}$	$3 \cdot 10^2 \Omega/m$

$\Delta\rho_{l,v}$ is het verschil in lijnweerstand van de vingers tussen de standaard metallisatiepasta en de experimentele metallisatiepasta.

Invullen geeft:

$$\frac{\Delta FF}{FF_0} = \left(3.125 \cdot 10^{-3} \times 25 \cdot 10^{-3} + (25 \cdot 10^{-3})^2 \frac{300 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-3}} \right) \times \frac{25 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^2}{3 \times 450 \cdot 10^{-3}} \times 300 \quad (4.21)$$

$$= 14.66\% \quad (4.22)$$

De verhoging van de lijnweerstand is dus verantwoordelijk voor de lage vulfactoren.

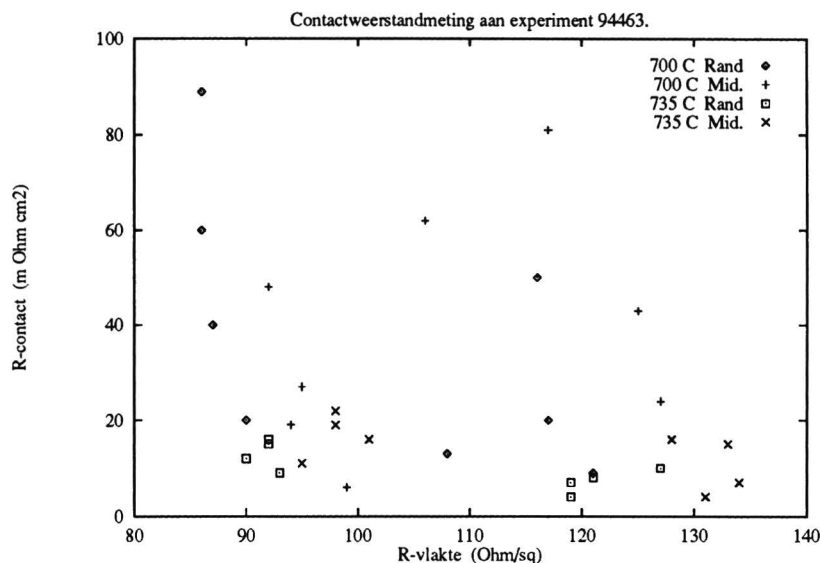
4.2.3 R_C metingen.

Tabel 4.16 Contactweerstand van experiment 94463 (multikristallijne zonnecellen).

groep	M/R	ρ_c ($m\Omega cm^2$)					ρ_e (Ω/\square)				
30	M	79	69	76	70	74	100	99	112	112	106
	R	114	137	119	78	112	97	95	96	103	98
31	M	73	62	80	59	69	112	116	116	111	114
	R	64	82	85	80	78	99	111	104	106	105
32	M	34	81	91	98	76	153	134	146	137	143
	R	49	129	52	125	89	157	142	126	147	143
33	M	95	56	76	68	74	140	128	141	136	136
	R	129	128	108	173	134	134	146	114	137	138
34	M	43	24	62	6	34	125	127	106	99	114
	R	50	9	13	20	23	116	121	108	117	116
35	M	4	16	15	7	11	131	128	133	134	132
	R	4	10	8	7	7	119	127	121	119	122
36	M	19	81	48	27	44	94	117	92	95	100
	R	20	89	40	60	52	90	86	87	86	87
37	M	19	11	16	22	17	98	95	101	98	98
	R	12	9	15	16	13	90	93	92	92	92
38	M	161	10	3	177	88	84	81	77	80	81
	R	18	6	21	87	36	73	77	71	83	76
39	M	468	338	480	438	431	326	160	95	134	179
	R		176	233	219	209		113	91	127	110

Per groep zijn vier cellen gemeten. Vervolgens is een kolom van gemiddelden weergegeven. M staat voor de contactweerstand in het midden van de cel, R staat voor de contactweerstand aan de rand.

De contactweerstand van de groepen 944630 t/m 944633 is te hoog (73 t/m 112 $m\Omega cm^2$). De groepen met de P-pasta modificatie hebben redelijk tot goede contactweerstand. Bij een firingtemperatuur van 700 °C zijn contactweerstand gemeten van 6 t/m 89 $m\Omega cm^2$ (groepen 944634 en 944636). Bij een firingtemperatuur van 735 °C worden contactweerstand gemeten van 4 t/m 19 $m\Omega cm^2$ (groepen 944635 en 944637). Ook groep 944638 heeft lage contactweerstand. Bij deze groep is de metallisatie door een Si_3N_4 -laag gefired. Deze groep heeft echter grote uitschieters (177 $m\Omega cm^2$). De referentiegroep (944639) heeft een contactweerstand van 336 $m\Omega cm^2$.



Figuur 4.15 De contactweerstand uitgezet tegen de vlakteweerstand van experiment 94463. De parameters zijn de firingtemperatuur en de locatie van de meting.

In figuur 4.15 is de contactweerstand van de met P-pasta gemodificeerde metallisatiepasta uitgezet tegen de vlakteweerstand gemeten met de TLM-methode (contactweerstandmeting). Over het hele testbereik (90 t/m 135 Ω/\square) zijn de contactweerstand $\leq 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ mits een firingtemperatuur van 735 °C is gehanteerd. Bij een lagere firingtemperatuur (700 °C) worden de contactweerstand hoger.

Zoals duidelijk blijkt uit tabel 4.16 en figuur 4.15 biedt het bijmengen van P-pasta aan de metallisatiepasta goede perspectieven. De experimentele metallisatiepasta waarin het fosfor in poedervorm is bijgemengd heeft relatief hoge contactweerstand.

Ook bij deze meting valt het op dat de vlakteweerstand gemeten met de vierpuntmeting lager is dan met de TLM methode. Dit kan worden verklaard door een inhomogene stroomdichtheid (zie de toelichting bij het TiO₂ experiment).

4.2.4 Stripping Hall metingen

Met de Stripping Hall techniek is getracht de etsdiepte van de metallisatie te bepalen. Bij deze metingen geldt het zelfde commentaar als bij de Stripping Hall metingen aan het TiO₂ experiment. De controlemeting is niet uitvoerbaar zodat alleen de vlakteweerstandmeting na het verwijderen van de metallisatie geslaagd is.

Voor deze meting zijn 3 groepen van het in paragraaf 4.1.5 geïntroduceerde experiment 95150 van belang. Bij groep 08 is de etsdiepte onderzocht van de experimentele metallisatie op een silicium wafer met en zonder een Si₃N₄ antireflectie coating. Van deze groep zijn 3 samples gemaakt:

1. Een weggeëtste Si₃N₄ antireflectie coating zonder metallisatie.
2. De experimentele metallisatie op een weggeëtste Si₃N₄ antireflectie coating.
3. De experimentele metallisatie op een Si₃N₄ antireflectie coating.

Tabel 4.17 De vlakteweerstand onder de metallisatie met een Si_3N_4 -tussenlaag.

Sample	metallisatie	R-vlakte	Afschatting van de etsdiepte (μm)
08 #1	Weggeëtst Si_3N_4 .	101	0
08 #2	Exp. metallisatie op weggeëtst Si_3N_4 .	832	0.16
08 #3	Exp. metallisatie op Si_3N_4 .	408	0.10

De vlakteweerstand onder de metallisatie van de groep 09.

Sample	metallisatie	R-vlakte	Afschatting van de etsdiepte (μm)
09 #1	Exp. metallisatie op kaal silicium.	93.5	0
09 #2	Ag metallisatie op kaal silicium.	602.0	0.13

Uit deze metingen kan geconcludeerd worden dat:

- Een Si_3N_4 -laag vormt een etsbarrière voor de experimentele pasta.
- De experimentele pasta etst minder effectief dan de standaard pasta.
- Het is niet duidelijk waarom de experimentele pasta bij groep 09 #1 niet of nauwelijks heeft geëtst. Dezelfde pasta is door een Si_3N_4 -laag geëtst waarna het een stukje de wafer is ingeëtst.

4.2.5 Conclusie

Als de fosfor zonder verlies van zilver aan de pasta toegevoegd kan worden kunnen waarschijnlijk laagohmige contacten gecombineerd worden met goede lijnweerstand en een verbeterde blauwrespons. Als dit lukt zijn rendementen van 14 % haalbaar.

4.2.6 De reden van de verlaging van de contactweerstand door het toevoegen van fosfor aan de metallisatiepasta.

Er is nog een vraag niet opgelost bij deze gemodificeerde pasta's. Er is getracht contact te maken op een silicium plak zonder emitter (groep 04). Na verwijdering van de metallisatie kan m.b.v. de Stripping Hall meting de indringdiepte van het fosfor gecontroleerd worden. De ingediffundeerde hoeveelheid fosfor ligt beneden de detectiegrens.

Waar heeft het fosfor zijn positieve uitwerking ?

- In de emitterzijde van het contact.
Het fosfor kan in een zeer dunne toplaag van het silicium zijn gediffundeerd (nm) waar het zorgt voor een hogere dotering en zodoende ook voor een lagere contactweerstand.
- Mogelijkerwijs heeft het extra fosfor een activerende werking waardoor andere elementen beter gaan geleiden.
- Mogelijkerwijs zorgt de extra fosfor in de metallisatiepasta voor een verandering van de lokale fosfor verdeling tijdens firen.

- Mogelijkerwijs wordt de loodglas-laag tussen de metallisatie en de silicium wafer door het toevoegen van fosfor atomen meer geleidend waardoor een verlaging van de contactweerstand optreedt.

Op deze vraag is op dit moment nog geen antwoord te geven.

4.3 Ontleding van de metallisatiepasta.

M.b.v. SEM is getracht de inhoud van de metallisatiepasta te achterhalen. De meetgegevens over de EDX analyse zijn te vinden in bijlage C. Er is geen aanvullende informatie over de samenstelling van het loodglas verkregen. De samenstelling van het loodglas volgens de pastaleverancier komen overeen met onze metingen. Om een beter begrip te krijgen van wat er op het grensvlak gebeurt, is het noodzakelijk de samenstelling van het loodglas te achterhalen. Met name de stoichiometrie is hierbij van belang. Deze kan bepaald worden mits het loodglas in gescheiden vorm (zonder het zilver) wordt geanalyseerd. Loodglas is niet in gescheiden vorm verkrijgbaar. Vandaar dat met dit experiment is getracht het loodglas te scheiden van de rest van de metallisatiepasta. In tabel 4.18 worden de experimentele zuurbaden weergegeven met de optische effecten. Als laatste stap is bij een aantal zuren uit de experimentele matrix alcohol toegevoegd. Het is bekend dat een aantal zuur reacties na bijmenging van alcohol effectiever worden.

Tabel 4.18 De experimentele matrix van zuren waarin de voorzijde metallisatie is opgelost.

Zuren ³	Wat gebeurt er in de eerste minuten
HCl	Niets
HAc	Niets
HNO ₃	Langzame reactie; blauw kleuring
H ₂ SO ₄	Niets
Kokend H ₂ SO ₄	Spontane reactie: donker bruin/zwart kleuring
H ₃ PO ₄	Niets
HCl + H ₂ SO ₄	Niets
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	Zeer snelle reactie (begin langzaam); Geel kleuring
HCl + HNO ₃	Spontane reactie, zeer snel bruisend; blauw kleuring
HF + HNO ₃	Licht geel kleuring
HF	Niets

Zuren	Wat gebeurt er in een periode van 2 dagen.
HCl	Niets
HAc	Niets
HNO ₃	Totaal opgelost, (als enige totaal opgelost)
H ₂ SO ₄	Niets
Kokend H ₂ SO ₄ †	Spontane reactie: donker bruin/zwart kleuring
H ₃ PO ₄	Niets
HCl + H ₂ SO ₄	Licht bruin kleuring
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	Geel kleuring
HCl + HNO ₃	Oranje bruin kleuring
HF + HNO ₃	Niets
HF	Niets

Zuren	Na bijmenging van alcohol in de eerste minuten.
HCl	Niets
HAc	Niets
H ₂ SO ₄	Niets
H ₃ PO ₄	Niets
HCl + H ₂ SO ₄	Begint te borrelen
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	Spontane oranje bruine damp vorming
HCl + HNO ₃	Oranje bruin kleuring
HF + HNO ₃ †	Spontane oranje bruine damp vorming
HF	Niets

Van een tweetal samples, in tabel 4.18 aangegeven met †, is een kleine hoeveelheid residu overgebleven. EDX heeft uitgewezen dat het overgrote deel van de residuen uit zilver bestaat.

³ Alle zuren zijn verdund met H₂O in een verhouding 1:1.

5. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

In dit afsluitend hoofdstuk worden de conclusies van het onderzoek gepresenteerd. Tevens zullen een aantal aanbevelingen worden gedaan.

5.1 De pasta samenstelling.

Door dit experimenteel onderzoek is geen aanvullende informatie over de samenstelling van de metallisatiepasta verkregen. Wel is het belang van de verschillende bestanddelen duidelijk naar voren gekomen. Met name de cruciale rol die het loodglas speelt tijdens de firingstap is duidelijker geworden.

5.2 De werking van de metallisatiepasta tijdens firing.

Een aantal uit de literatuur afkomstige gegevens omtrent de etsende werking van het loodglas worden met dit onderzoek bevestigd:

- De ophoping van het loodglas aan het interface.
- Het etsen van de metallisatiepasta door een TiO_2 -laag tussen de metallisatie en een silicium wafer is effectiever dan zonder tussenlaag.
- Een Si_3N_4 -tussenlaag vormt een etsbarrière.
- De etsende werking van de metallisatiepasta is effectiever bij een hogere firingtemperatuur.

5.3 Een TiO_2 -laag tussen de metallisatie en de silicium wafer.

Een TiO_2 -laag tussen de metallisatie en de zonnecel heeft een positieve uitwerking op de contactweerstand voor zonnecellen met een vlakteweerstand $\geq 70 \Omega/\square$. De extra SiO_2 -laag is noodzakelijk voor het maken van hoge rendement zonnecellen. Een SiO_2 -laag werkt als barrière tegen de diffusie van silicium in de wafer. De beste zonnecel met een TiO_2 -tussenlaag heeft een rendement van 11.7 %. Deze zonnecel is gefired bij 750 °C en is voorzien van een standaard thermisch oxyde en een dikke TiO_2 -laag (80 nm).

Er zijn nog geen zonnecellen met een hoog rendement gemaakt vanwege inhomogeniteiten in de TiO_2 -laag, contactweerstand en vlakteweerstand.

5.4 Fosfor toevoeging aan de metallisatiepasta.

Het modifieren van de metallisatiepasta d.m.v. toevoeging van fosfor aan de metallisatiepasta geven goede perspectieven mits de fosfor toevoeging geschiedt in pastavorm. Als het fosfor zonder verlies van zilver aan de metallisatiepasta wordt toegevoegd kan een hoogohmige emitter waarschijnlijk gecombineerd worden met laagohmige contactweerstand en lage lijnweerstand. Als dit mogelijk is wordt een rendement van 14 % verwacht. Deze optie biedt het beste perspectief aangezien lage contactweerstand zijn bereikt op emitters met een vlakteweerstand variërend van 90 tot 135 Ω/\square .

Waarom het fosfor een positieve uitwerking heeft op de contactweerstand is nog onbekend. Er zijn vier mogelijke oorzaken voor de gemeten contactweerstandverlaging:

1. Door het indiffunderen van fosfor in de emitter ontstaat een hogere fosfordotering in een dunne toplaag van de emitter.
2. Het fosfor heeft een activerende werking waardoor andere elementen beter gaan geleiden.
3. Misschien heeft de fosfor toevoeging in de metallisatiepasta invloed op de lokale fosfor verdeling tijdens firen.
4. Door de fosfor toevoeging wordt de gekristalliseerde laag beter geleidend.

5.5 Toekomstig onderzoek aan de voorzijde metallisatie.

Het onderzoek aan de voorzijde metallisatie loopt door in het huidige programma:

- TiO_2 -laag tussen de metallisatie en een silicium zonnecel.
In het toekomstige programma wordt veel aandacht geschonken aan het probleem van de inhomogene contactweerstand. Als dit probleem opgelost wordt biedt dit goede mogelijkheden.
- Modificatie van de metallisatiepasta door fosfor pasta bijmenging.
Hiervoor zal veel aandacht uitgaan naar de pastaleverancier. De gevonden gegevens worden teruggekoppeld met de pastaleverancier. Hopelijk ontstaan hieruit nieuwe experimentele pasta's.
- Pasta's.
Er wordt aandachtig gekeken naar mogelijke andere pasta's die gebruikt zouden kunnen worden voor de voorzijde metallisatie. Er is te weinig kennis bij ECN aanwezig om zelf metallisatiepasta's te optimaliseren.

5.6 Aanbevelingen.

1. Als er vergelijkingen worden gemaakt tussen diep en minder diep etsende systemen, moet de vlakteweerstand onder de metallisatie worden bepaald.
2. In overleg met de pastaleverancier kan gekeken worden of met het modificeren van de metallisatiepasta betere contacten gevormd kunnen worden.
3. Mogelijkerwijs is een andere mengverhouding (fosfor pasta: metallisatie pasta) voldoende om het zelfde effect te bereiken. Hierdoor kan de terugkoppeling met de pastaleverancier mogelijkerwijs worden vermeden. Het is zeer zinvol om een nieuw experiment op te zetten met als parameter de mengverhouding.
4. Een mogelijke oplossing voor het contactweerstandprobleem op hoogohmige emitters is het invoeren van een dubbele metallisatiestap aan de voorzijde. Eerst het aanbrengen van de experimentele pasta voor de lage contactweerstand. Vervolgens over dit patroon metalliseren met de standaard metallisatiepasta voor een lage lijnweerstand.

REFERENTIES

- [1] L.A. Verhoef : " *Voordracht van R&S bij ECN* "
- [2] M. Coehoom : " *Zonne-energie gaat de markt op* " Energie- en Milieuspectrum, mei 1994, p 32 - 35
- [3] L.A. Verhoef, P.P. Michiels, R.J.C. van Zolingen, H.H.C. de Moor, A.R. Burgers R.A. Steeman, W.C. Sinke : " *Low-cost multicrystalline silicon solar modules with 16 % encapsulated cell efficiency* " First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, December 5-9, 1994, Waikoloa, Hawaii
- [4] W. Sinke : " *Groen licht voor zonlicht* " Poly Technisch Tijdschrift, juni/juli, nummer 6/7, p. 38 - 41, 1994
- [5] M.A. Green : " *SOLAR CELLS - operating principles, technology and system applications* " ISBN 0-13-82270, N.J. 07632, 1982
- [6] J.P. Boyeaux, H. El Omari, D. Sarti, A. Lauger : " *Towards an improvement of screen printed contacts in multicrystalline silicon solar cells* " Congress Centre Montreux Switzerland, Eleventh European Photovoltaic Energy Conference and Exhibition, 12 - 16 October 1992
- [7] S.M.Sze : " *VLSI Technology* " 1988: 2^{de} druk, McGraw-Hill series, ISBN 0 07 062735 5
- [8] P. Feijen : " *Accurate I(V) and spectral response measurement* " Maart 1995: Afstudeerverslag TUE, ECN-DE MEMO-95-10
- [9] C. Leguijt : " *Surface passivation for silicon solar cells* " Proefschrift Universiteit Utrecht: 26 april 1995, ISBN 90-393-0887-X
- [10] M.A. Green : " *High Efficiency Silicon Solar Cells* " ISBN 0-87849-537-1, Trans Tech SA, 1987
- [11] R.A. Steeman, J.A. Eikelboom, W. Sinke : " *Een nieuw faciliteit voor het karakteriseren van zonnecellen* " Intern rapport ECN
- [12] S.M.Sze : " *Physics of semiconductor devices* " 1981: 2^{de} druk, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-09837-x
- [13] A.R. Burgers : " *Analytische uitdrukkingen voor verliezen in H patronen* " Intern rapport ECN, 7 februari 1995
- [14] A. Dziedzic, J. Nijs, J. Szlufcik : " *Thick-film Fine-line Fabrication Techniques – Application to Front Metallisation of Solar Cells* " Hybrid Circuits, No.30, 30 January, 1993, IMEC (Interuniversity microelectronics centre)
- [15] R.J. Van Overstraeten, R.P. Mertens : " *Physics, Technology and Use of Photovoltaics* "
- [16] W.E. Taylor; N.Mardesich (Spectrolab. Inc., Sylmar, CA, USA); C.F. Gay : " *The impact of screen printing on the cost of solar cell metallization.* " Transactions of the ASME. Journal of Solar Energy Engineering (Feb. 1980) vol.102, no.1, p.55-8. 5 refs. CODEN: JSEEDO ISSN: 0199-6231

- [17] Mondelijk c.q. schriftelijk overleg met mensen van ECN over allerlei zaken
- [18] G.C. Cheek, Mertens, R. Van Overstraeten, L. Frisson : " *Thick-Film Metallization for Solar Cell Applications* " IEEE Transactions on Electron Devices, VOL. ED 31. NO 5 Mei 1984
- [19] Firor, Kay; Hogan, Steve : " *Effects of processing parameters on thick-film inks used for solar cell front metalization* " Sol. Cells (1981), 5(1), 87-100 CODEN: SOCLD4
- [20] MILGRAM AA (E.I. du Pont de Nemours & Co, Wilmington, Del) : " *Influence of metallic diffusion on the adhesion of screen printed silver films.* " Met Trans v 1 n 3 Mar 1970 p 695-700
- [21] D.R. Lillington : " *Development of metallization process - final report* " Report (1985), DOE/JPL/956205-85/8, DRL-175; Order No. DE85012585, 99 pp. Avial.: NTIS From: Energy Res. Abstr. 1985, 10(17), Abstr. No. 33462
- [22] S. Bruneli, G.K. Reeves, C. Rowles : " *Screen Printed Contacts to Silicon Solar Cells* " IREE Australia Research Laboratories, Clayton North, VIC
- [23] Mertens, R.; Eyckmans, M.; Cheek, G.; Honore, M.; Van Overstraeten, R. (ESAT Lab., Katholieke Univ. Leuven, Belgium); Frisson, L. : " *Critical processing parameter optimization for screen printed semicrystalline silicon solar cells.* " Conference Record of the Seventeenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1984 (Cat. No. 84CH2019-8) New York, NY, USA: IEEE, 1984. p.1347-51 of 1432 pp. 7 refs. Conference: Kissimmee, FL, USA, 1-4 May 1984 Sponsor(s): IEEE Price: CCCC CH2019-8/84/0000-1347 01.00
- [24] H.J. Vink : " *Het sinterproces* " Philips Technisch Tijdschrift 35, no 7/8, 1975
- [25] Mondelijk c.q. schriftelijk overleg met mensen van R&S over allerlei zaken
- [26] J. Nijs, E. Demesmaeker, J. Szlufcik, J. Poortmans, L. Frisson, K. De Clercq, M. Ghannam, R. Mertens, R. Van Overstraeten : " *Latest efficiency results with the screenprinting technology and comparison with the buried contact structure.* " Plaats: onbekend.
- [27] K. Firor, S.J. Hogan, J.M. Barrett en R.T. Coyle : " *Series resistance associated with thick-film contacts to solar cells* " 16th PV conferentie 1982 IEEE
- [28] Prof. Dr. Rer. Nat. Klaus Heime : " *Elektronische bauelemente* " Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Institut für Halbleitertechnik
- [29] E.H. Roderick en R.H. Williams : " *Metal-Semiconductor Contacts* " 1978: 2^{de} druk, Oxford Science Publications, ISBN 0 19 859335
- [30] B.L. Sharma : " *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications* " 1984: ISBN 0-306-41521-6
- [31] C.R. Crowell, G.I. Roberts : " *Surface state and interface effects on the*

capacitance- voltage relationship in schottky barriers " Journal of Applied Physics, volume 40, number 9, august 1969

- [32] H.B. Harrison : " *Characterising Metal Semiconductor Ohmic Contacts* " IEEE, sept. 1980, p 95-100
- [33] H.H. Berger : " *Models for contacts to planar devices* " Solid State Electronics, vol 15, p145-158, 1972
- [34] G.K. Reeves and H.B. Harrison : " *Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements* " IEEE Electron Device Letters, Vol EDL-3, No. 5 may, 1982

BIJLAGE A. LIJST VAN AFKORTINGEN EN DEFINITIES.

Achterzijde	Deze zijde van de zonnecel is in zijn geheel bedekt met metallisatie. Dit is de donkere kant van de zonnecel.
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition. Het onder atmosferische druk uitvoeren van een CVD proces stap.
AR	Antireflectie coating.
Basis	De p-type silicium laag van de zonnecel.
Baseline proces	Dit is de omschrijving van het huidige zonnecel produktieschema.
Busbar	De brede metallisatielijnen aan de voorzijde van de zonnecel.
Blauw respons	Een maat voor de omzetting van het blauwe licht in elektrische stroom door de zonnecel. Blauw licht wordt voornamelijk in de emitter van de zonnecel omgezet in elektron-gat paren. Vanwege recombinatie in de toplaag van de zonnecel is de respons laag. Daarom is de bijdrage van blauw licht aan de efficiëntie van de zonnecel beperkt.
B.S.F.	Back Surface Field.
Depletiegebied	Een gebied waarin de vrije ladingsdragers zijn verminderd.
Doorloopoven	Een oven waarin de metallisatie van de zonnecellen wordt gefired.
Doteringsgraad	Een maat voor de hoeveelheid vreemde atomen die zijn toegevoegd aan het silicium.
Emitter	De toplaag van de silicium zonnecel, deze bestaat uit n-type materiaal.
Encapsulatie	Het vervaardigen van de panelen. Tijdens het vervaardigen van de panelen worden de afzonderlijke cellen tussen de drager en een glasplaat gefixeerd.
Firing	Het verhitten van de zonnecel t.b.v. de metallisatie.
Flakes	Een omschrijving van de vorm van de zilverdeeltjes. De flakes hebben een platte uitgerekte vorm.
Frit	Een andere benaming voor het loodglas.
Hoogohmige emitter	Een emitter met vlakteweerstand $\geq 70 \Omega/\square$.
H-patroon	Een omschrijving voor het metallisatiepatroon aan de voorzijde van de zonnecel.
Loodglas	Dit is de naam van een van de componenten uit de metallisatiepasta. Dit gedeelte van de pasta speelt een cruciale rol bij het vormen van goede contacten.
n-p overgang	De plaats waar het n-type materiaal overgaat in het p-type materiaal.
Passiveren	M.b.v. een passiveringsscenario worden recombinatiecentra minder effectief. Hierdoor zal de negatieve invloed op het vermogen van de zonnecel verminderd worden.

PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Het aanbrengen van een antireflectie coating of het uitvoeren van een H-passiverings stap. Het voordeel van deze techniek boven het zeefdrukken is de betere homogeniteit.
Porie	Een "lege" ruimte in de metallisatie.
PV	De metallisatie heeft een poreuze sponsachtige structuur Foto-voltaïsch: Het omzetten van licht in elektrische energie.
Recombinatie	Het verliezen van elektrisch vermogen doordat een gescheiden gat-elektron paar annihileert.
RBS	Rutherford Back Scattering.
SEM	Scanning Elektron Microscopy.
Textuur	De piramidestructuur aan de voorzijde van de zonnecel.
Vinger	De dunne metallisatielijnen aan de voorzijde van de zonnecel.
W_p	Watt piek. Een benaming voor het maximale vermogen dat geleverd wordt door een zonnecel onder standaard condities.
Wafer	Een plak silicium. Deze term wordt zowel gebruikt voor onbehandelde plakken silicium als voor zonnecellen.
Zaagschade	De beschadiging van het oppervlak die ontstaat tijdens het zagen van de afzonderlijke wafers.

BIJLAGE B. LIJST VAN SYMBOLEN.

A^*	De Richardson constante
A	Het oppervlak.
E_F	De Fermi-energie
FF	De vulfactor.
I	De stroom door de zonnecel.
I_L	De door het licht gegenereerde stroom.
I_{sc}	De kortsluitstroom.
I_0	De donkerstroom.
J	De stroomdichtheid.
N_D	De concentratie aan donoren.
T	De absolute temperatuur in Kelvin.
R_{\square}	De vlakteweerstand in Ω/\square
R_C	De contact weerstand
U_{extern}	Een externe potentiaal
V	De potentiaal.
V_{oc}	De open klemspanning.
W	De breedte van het depletiegebied.
W_f	De breedte van een vinger in het metallisatiepatroon.
W_b	De breedte van een busbar in het metallisatiepatroon.
κ	De constante van Boltzmann
ϕ_B	De potentiaal barriere.
$\rho_{\square, b}$	De vlakteweerstand onder bulk silicium, de vlakteweerstand die niet is aangetast door de metallisatie.
$\rho_{\square, c}$	De vlakteweerstand onder de metallisatie.
ρ_l	De lijnweerstand.