

Schriftenreihe der Reiner Lemoine-Stiftung



Jörg Schube

Metallization of Silicon Solar Cells with Passivating Contacts

Metallization of Silicon Solar Cells with Passivating Contacts

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Technischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

Jörg Schube

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)
Freiburg im Breisgau

2020

Dekan:

Prof. Dr. Rolf Backofen

Erstgutachter:

Prof. Dr. Stefan W. Glunz

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Frank Balle

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Bastian E. Rapp

Beisitzer:

Prof. Dr. Roland Zengerle

Datum der Prüfung: 26. November 2020

Institut für Nachhaltige Technische Systeme INATECH

Technische Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Schriftenreihe der Reiner Lemoine-Stiftung

Jörg Schube

**Metalization of Silicon Solar Cells
with Passivating Contacts**

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2021

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7853-4

ISSN 2193-7575

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

“If the doors of perception were cleansed
everything would appear to man as it is, infinite.”

(William Blake, *The Marriage of Heaven and Hell*)

Abstract

This work develops and analyzes innovative metallization and contact formation of next-generation silicon solar cells, namely silicon heterojunction (SHJ) and Tunnel Oxide Passivating Contact (TOPCon) cells. Thereby, the focus is set on metallization with reduced silver consumption along with extremely fast and effective contact formation techniques. For this purpose, the development of new printing approaches and a deep understanding of contact formation mechanisms using advanced characterization methods are necessary.

A new printing technique with large silver saving potential, called *FlexTrail* printing, is developed. Using the same nanoparticle-based inks as for inkjet printing, it allows for the application of very narrow metal electrodes down to 10 μm width on textured substrates and down to 8 μm width on planar surfaces. This minimizes shading-related losses, hence, enabling a SHJ cell efficiency of up to 23.7%. The wet ink laydown is reduced down to below 10 mg/cell, certainly offering a significant cost saving potential compared to state-of-the-art screen printing with a typical laydown of 100 mg/cell (busbarless).

Extremely fast intense pulsed light (IPL) is evaluated towards solar cell processing. Thereby, it is demonstrated that an entire replacement of time-consuming thermal post-metallization treatments is possible. IPL-induced electrical contact formation in finger-patterned metal electrodes printed on top of a SHJ substrate is investigated. The substrate absorbs pulsed light and, thus, heat is transferred to the metal/transparent conductive oxide (TCO) interface inducing sintering of metal particles. Additionally, it is demonstrated that the lateral conductivity of metal fingers is increased by heating due to light being directly absorbed in the metal electrode. Based on the knowledge of contact formation, IPL processes are developed allowing low finger resistances of down to 3.0 Ω/cm and contact resistivities of down to 2.7 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Furthermore, the impact of IPL on the SHJ is investigated. For this purpose, an in-situ temperature measurement setup is developed enabling to characterize the

substrate temperature during millisecond-lasting IPL flashes. Peak temperatures are correlated with the SHJ passivation quality. For such contacts, an optimum peak temperature of 325°C is identified. It is tolerated by the temperature-sensitive SHJ due to the shortness of pulsed light. In comparison to thermal annealing, thus, up to 5 mV higher implied open-circuit voltages are achieved.

Using the findings of this work, busbarless IPL-processed SHJ cells are manufactured that outperform their thermally treated counterparts in terms of cell efficiency by up to 0.4%_{abs}. Thereby, curing, annealing, and light soaking is effectively combined in one single process step. IPL's efficiency advantage, high throughput potential, and compact design enable a cost of ownership saving potential of 6%_{rel} compared to state-of-the-art thermal annealing and even a cost reduction potential of 2%_{rel} on module level.

In order to make use of printed metal electrodes' full electrical potential, higher annealing temperatures are required than are compatible with the SHJ. They can be used, for example, in combination with temperature-tolerant TOPCon/TCO layer systems. Comprehensive microstructural analyses reveal that higher temperatures induce more effective particle sintering in printed electrodes. Therefore, thermal annealing is developed operating at temperatures of up to 350°C. This leads to lateral resistivities in the range of 3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, comparable to those of high-temperature-processed contacts (temperatures of up to 800°C). Regarding contact formation at the metal/TCO interface, a contact formation model is presented. Thereby, the surface energy ratio of metal particles and TCO plays a crucial role. If the TCO layer's surface energy is too low, voids occur at the interface, hence, increasing the electrical contact resistivity.

Also in the case of TOPCon, IPL can replace thermal annealing. Both-sides TOPCon solar cells featuring front TCOs and screen-printed metal contacts are IPL-annealed. Thereby, high passivation quality and implied open-circuit voltages of up to 709.3 mV are obtained. This is similar to 709.4 mV as achieved in case of thermal annealing at 350°C. First results on lab-size cells reveal that IPL can achieve similar cell performance as thermal annealing. The best TOPCon cell in this work is IPL-processed and has the potential for 21.6% conversion efficiency, demonstrating the applicability of IPL for TOPCon.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden innovative Metallisierungs- sowie Kontaktierungsansätze für Siliciumsolarzellen der nächsten Generation entwickelt. Diese betreffen Silicium Heterojunction (SHJ) und Tunnel Oxide Passivating Contact (TOP-Con) Solarzellen. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt dabei auf der Metallisierung mit reduziertem Silberverbrauch und extrem schneller und effektiver Kontaktierung. Dazu sind die Entwicklung neuartiger Metalldruckverfahren und ein tiefes Verständnis der physikalischen Kontaktbildungsmechanismen erforderlich.

Ein neues Druckverfahren mit großem Silbereinsparungspotential, der sogenannte *FlexTrail*-Druck, wird vorgestellt. Damit lassen sich mittels kommerziell erhältlicher Nanopartikelintinten sehr schmale Metallelektroden mit bis zu $10\ \mu\text{m}$ Strukturbreite auf texturierten Substraten und bis zu $8\ \mu\text{m}$ Strukturbreite auf planaren Oberflächen erzielen. Indem sich dadurch metallisierungsbedingte Abschattung reduziert, werden Wirkungsgrade von SHJ Solarzellen von bis zu 23.7% ermöglicht. Gleichzeitig beträgt der Tintenauftrag weniger als $10\ \text{mg/Zelle}$, wodurch sich ein erhebliches Kosteneinsparungspotential im Vergleich zum Siebdruckverfahren mit einem typischen Auftrag von $100\ \text{mg/Zelle}$ (ohne Busbars) ergibt.

Weiter wird das Intense Pulsed Light (IPL) Verfahren für die Kontaktierung von Solarzellen entwickelt. Thermische Ofenprozesse nach der Metallisierung lassen sich damit vollständig ersetzen. Die elektrische Kontaktbildung in gedruckten Metallelektroden, verursacht durch IPL, wird untersucht. Es zeigt sich, dass das Substrat IPL absorbiert und sich erwärmt. Die Wärme wird zur Grenzfläche von Substrat und Metall übertragen, was die Kontaktbildung/Sinterung von Metallpartikeln induziert. Zusätzlich wird die laterale Leitfähigkeit von Kontaktfingern durch Erwärmung aufgrund von direkt absorbierten Lichts im Metall erhöht. Basierend auf dem Verständnis der Kontaktbildung werden IPL-Prozesse entwickelt, die niedrige Fingerwiderstände von bis zu $3.0\ \Omega/\text{cm}$ und spezifische Kontaktwiderstände von bis zu $2.7\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ermöglichen.

Darüber hinaus wird der Einfluss von IPL auf die SHJ-Struktur untersucht. Zu diesem Zweck wird ein Messverfahren entwickelt, das eine Substrattemperaturmessung während der nur Millisekunden dauernden IPL-Blitze ermöglicht. Die Spitzentemperaturen werden mit der SHJ-Passivierungsqualität korreliert. Eine optimale Spitzentemperatur von 325°C wird identifiziert. Im Vergleich zum thermischen Referenzprozess erzielt IPL dadurch bis zu 5 mV höhere implizite Leerlaufspannungen.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse werden busbarlose, IPL-prozessierte SHJ-Solarzellen hergestellt, die thermisch prozessierte Zellen in Bezug auf ihren Wirkungsgrad um bis zu 0.4%_{abs} übertreffen. Dies ist nicht zuletzt auf Light Soaking Effekte zurückzuführen. Der Wirkungsgradvorteil von IPL und das hohe Durchsatzpotenzial ermöglichen eine Betriebskosteneinsparung von 6%_{rel} im Vergleich zum thermischen Prozess und sogar ein Kosteneinsparungspotenzial von 2%_{rel} auf Modulebene.

Um das volle Potential gedruckter Metallelektroden zu nutzen, sind höhere Prozesstemperaturen erforderlich als mit der SHJ-Struktur verträglich wären. Sie können z.B. in Kombination mit TOPCon eingesetzt werden. Umfassende Mikrostrukturanalysen offenbaren, dass höhere Temperaturen eine effektivere Partikelsinterung in gedruckten Elektroden induzieren. Daher wird ein thermischer Prozess, bei dem Temperaturen von bis zu 350°C erreicht werden, erarbeitet. Dies führt zu geringen lateralen spezifischen Widerständen der Kontakte von bis zu 3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Für die Kontaktbildung an der Metall/Substrat-Grenzfläche wird ein Modell entwickelt. Dabei spielt das Oberflächenenergieverhältnis von Metallpartikeln und Substratoberfläche eine tragende Rolle.

Auch im Falle von TOPCon kann IPL thermische Prozesse ersetzen. TOPCon-Solarzellen mit siebgedruckten Metallkontakten werden mittels IPL prozessiert. Dadurch werden eine hohe Passivierungsqualität und implizite Leerlaufspannungen von bis zu 709.3 mV erreicht. Erste Ergebnisse auf Zellniveau zeigen, dass sich mit IPL vergleichbare Wirkungsgrade wie mit dem thermischen Referenzprozess erreichen lassen. Die beste IPL-prozessierte TOPCon-Solarzelle in dieser Arbeit erreicht ein Wirkungsgradpotenzial von 21.6%, was die prinzipielle Anwendbarkeit von IPL für TOPCon demonstriert.

Table of contents

Abstract	I
Zusammenfassung	III
1 Introduction	9
1.1 Motivation	9
1.2 Thesis outline.....	11
2 Fundamentals of silicon solar cells	13
2.1 Semiconductor physics	13
2.1.1 Semiconductors	13
2.1.2 Doping.....	16
2.1.3 Generation and recombination	17
2.1.4 Basic solar cell operation	19
2.2 Silicon solar cells with passivating and carrier-selective contacts.....	25
2.2.1 The <i>c</i> -Si/ <i>a</i> -Si:H heterojunction.....	26
2.2.2 Tunnel oxide passivating contacts.....	29
3 Printed metal contacts	33
3.1 Fundamentals of contact formation	33
3.1.1 Sintering of metal particles.....	33
3.1.2 Metal/semiconductor contact.....	35
3.2 Printing techniques	39
3.2.1 Screen printing	40
3.2.2 Inkjet printing.....	42
3.2.3 FlexTrail printing	45
3.3 Contact formation techniques	47
3.3.1 Thermal annealing.....	47
3.3.2 Ultrasound-assisted thermal annealing.....	48
3.3.3 Intense pulsed light processing.....	49
4 Metrology	51
4.1 Photoconductance-based lifetime measurement	51

Table of contents

4.2	Microscopy	53
4.2.1	Confocal microscopy.....	54
4.2.2	Scanning electron microscopy.....	55
4.3	Four-point probe measurement.....	56
4.3.1	Determination of the finger resistance and finger resistivity.....	56
4.3.2	Determination of the contact resistivity.....	57
4.4	Simulation-based strategies to avoid measurement errors.....	61
4.4.1	Determination of the finger resistance.....	61
4.4.2	Determination of the contact resistivity.....	66
4.5	High-speed in-situ temperature measurement	68
5	Advanced printing approaches	71
5.1	Motivation	72
5.2	Sample preparation and characterization	73
5.3	Silver-coated-copper-based screen-printed contacts.....	75
5.4	Inkjet-printed nanosilver-based contacts	78
5.5	Comparison of inkjet- and FlexTrail-printed solar cells.....	82
5.6	Advanced printed metallization in one-cell mini-modules	84
5.7	Chapter summary.....	87
6	Understanding of contact formation processes	91
6.1	Thermal annealing at low and medium temperatures	92
6.1.1	Motivation	92
6.1.2	Sample preparation and characterization.....	94
6.1.3	Electrical characterization of metal contacts	97
6.1.4	Microstructural analysis of silver/indium tin oxide contacts.....	103
6.1.5	Passivation as a function of annealing temperature.....	108
6.2	Ultrasound-assisted thermal annealing	110
6.2.1	Motivation	110
6.2.2	Sample preparation and characterization.....	111
6.2.3	Microstructural analysis of metal contacts	113
6.2.4	Electrical characterization of metal contacts	115
6.2.5	Passivation of silicon heterojunction structures	116
6.3	Intense pulsed light processing.....	119
6.3.1	Motivation	119

6.3.2	Sample preparation and characterization.....	120
6.3.3	Passivation of silicon heterojunction structures	125
6.3.4	Electrical characterization of metal contacts	131
6.3.5	Contact formation induced by electromagnetic irradiation	137
6.3.6	Passivation of polycrystalline-silicon-based structures	140
6.4	Chapter summary.....	143
7	Metallization of solar cells with passivating contacts	147
7.1	Intense pulsed light processing of silicon heterojunction solar cells	148
7.1.1	Motivation	148
7.1.2	Sample preparation and characterization.....	151
7.1.3	Challenges and optimization of processing full-size solar cells ...	155
7.1.4	Entirely intense-pulsed-light-processed solar cells	163
7.1.5	Intense pulsed light processing of advanced metallization.....	168
7.2	Post-metallization annealing of cells with polysilicon-based contacts	171
7.2.1	Motivation	171
7.2.2	Sample preparation and characterization.....	172
7.2.3	Thermal and intense pulsed light annealing of solar cells	173
7.3	Chapter summary.....	176
8	Summary	179
9	Outlook	183
10	Appendix	185
	Bibliography	191
	List of symbols	211
	List of abbreviations	221
	Publications	225
	Acknowledgment	229