Abschlussbericht zum Verbundprojekt

Upgrade Si-PV
Upgrade
Technologien für die
***Si**lizium-**P**hoto**v**oltaik*

öffentlicher Teil, Zusammenfassung für alle Verbundpartner

Förderkennzeichen:
0325877X

Projektlaufzeit:
01.01.2016 – 30.06.2019 (31.10.2019)

Schlagworte zum Verbund (max. 10): Regeneration, PERC-Solarzellen, TOPCon

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS)
URL: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-2-jstojp35cix25

Dieser Projektbericht wurde verfasst von Axel Herguth, Giso Hahn, Dominic Walter, Lailah Helmich, Frank Feldmann, Martin Hermle, Sascha Kreher, Tobias Schmidt und Thomas Pernau.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Unser besonderer Dank gilt Frau Melanie Hentsche von der Solarworld Innovations, die uns sogar noch während der Insolvenz der Solarworld nach Kräften unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

I Kurze Darstellung ... 5

I.1 Aufgabenstellung ... 5
I.1.1 D-AP 1 Projektsteuerung und Kostenrechnung (CT) ... 5
I.1.2 D-AP 2 Si-Material und Solarzellen (CT, ISFH, UKON) ... 5
I.1.3 D-AP 3 Stabile Regeneration (CT, ISFH, UKON) ... 5
I.1.4 D-AP 4 Stabilitätsuntersuchungen (CT, ISFH, UKON) ... 5
I.1.5 P-AP 1 Projektkoordination (CT, ISE, FHR) ... 6
I.1.6 P-AP 2 Passivierungstechnologien (ISE, CT) ... 6
I.1.7 P-AP 3 Metallisierungstechnologien (ISE, FHR) ... 6
I.1.8 P-AP 4 Zellintegration (ISE, CT, FHR) ... 6
I.1.9 P-AP 5 Kostenanalyse (ISE,CT,FHR) ... 6

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde ... 7

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens ... 7
I.3.1 Liste der Meilensteine ... 8
I.3.2 Balkenplan ... 9

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde ... 10

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen ... 10

II Eingehende Darstellung ... 11

II.1 Erzielte Ergebnisse ... 11
II.1.1 Zusammenfassung der wichtigsten Tätigkeiten ... 11
II.1.2 Bedeutung der Meilensteine ... 14
II.1.3 Ergebnisse außerhalb der Meilensteine ... 14
II.1.4 Gewünschte und erreichte Ziele ... 15
II.1.1 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse ... 16
D-AP 2.1 Materialevaluation und Solarzellen-Herstellerscreening ... 16
D-AP 2.2 Bezug von Cz Solarzellen und Precursoren von assoziierten Partnern ... 17
D-AP 3.1 Entwicklung eines industrierelevanten B-O Regenerationsprozesses ... 17
D-AP 3.2 Weiterentwicklung des Demonstrators zur stabilen Regeneration sowie ergänzende Feuerofenmodifikation für den industriellen Einsatz ... 23
D-AP 3.3 Einfluss Laminationsprozess ... 25
D-AP 3.4 Einsatzfähigkeit der Anlagenkonzepte ... 25
D-AP 4.1 Beschleunigte Alterungstests ... 25
D-AP 4.2 Langzeituntersuchung der Regeneration ... 27
P-AP 2.1 Untersuchung unterschiedlicher Tunneloxide ... 29
P-AP 2.2 Abscheidung von Si-reichen SiC Schichten ... 34
P-AP 2.3 Untersuchung thermisches Ausheilen und Wasserstoffpassivierung ... 40
P-AP 3.1 Evaluation unterschiedlicher TCO Schichten ... 41
P-AP 3.2 Rückseiten-Metallkontakt ... 42
P-AP 4.1 Integration in p-Typ Zellkonzept - Weiterentwicklung PERC ... 43
P-AP 4.2 Charakterisierung und Simulation ... 46
P-AP 5 Kostenanalyse ... 49

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ... 51

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ... 51

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse ... 51

II.5 Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen ... 52

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen ... 54

Verbundpartner

Firma/Institution	**Ansprechpartner**	**Adresse**
centrotherm international AG **„CT“**	Thomas Pernau	Württemberger Str. 31, 89143 Blaubeuren
FHR Anlagenbau GmbH **„FHR“**	Sascha Kreher	Am Huegel 2, 01458 Ottendorf-Okrilla
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme **„ISE“**	Martin Hermle	Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg
Institut für Solarenergieforschung **„ISFH“**	Dominic Walter	Am Ohrberg 1, 31789 Hameln
Universität Konstanz **„UKON“**	Giso Hahn	Universitätsstr. 10 78464 Konstanz

I Kurze Darstellung

I.1 Aufgabenstellung

Das Verbundprojekt besteht aus den Projektteilen „Demo“ = degradationsfreie Module und „PEP^{PE}R“ = Passivated Emitter and Passivated Rearcontact Cell. Beiden Projektteilen ist gemeinsam, dass die erwünschten Effekte durch wasserstoffhaltige dielektrische Schichten aus einem PECVD Abscheideverfahren ermöglicht werden. Im Projektteil Demo dienen diese Schichten als Wasserstoffquelle zur Deaktivierung von rekombinationsaktiven Bor-Sauerstoff Komplexen (Regeneration). Im Projektteil Pepper werden PECVD-Stapelschichten zur gemeinsamen Passivierung und Kontakterzeugung für industrielle Solarzellen verwendet. In einer Industriesolarzelle ist die optimale Umsetzung beider Themenbereiche zur Erzielung des optimalen Wirkungsgrades gewünscht. Die Firma centrotherm als Anbieter von PECVD Beschichtungsanlagen hat sich bereit erklärt, diese beiden Themengebiete zu einem Verbundprojekt zusammenzuführen.

Im Folgenden sind die Unterthemen, Arbeitspakete und Meilensteine „D-…“ dem Projektteil Demo zugeordnet und „P-…“ dem Projektteil Pepper. Zu den Kürzeln der Beteiligten siehe die Tabelle der Verbundpartner.

I.1.1 D-AP 1 Projektsteuerung und Kostenrechnung (CT)

Aufgrund der Projektstruktur wurde ein erhöhter Administrationsaufwand vermutet, deswegen wurde hierfür ein eigenes Arbeitspaket eingerichtet.

I.1.2 D-AP 2 Si-Material und Solarzellen (CT, ISFH, UKON)

Es wurden am Markt verfügbare Solarzellen und Wafer über centrotherm und assoziierte Partner besorgt und das Regenerationsverhalten an diesen Materialien getestet. Über den Industriepartner Solarworld Innovations konnten speziell hergestellte Materialien bezogen werden und eine detaillierte Untersuchung der Materialeinflüsse auf die Regeneration durchgeführt werden.

I.1.3 D-AP 3 Stabile Regeneration (CT, ISFH, UKON)

Es konnten stabile Regenerationsprozesse sowohl für Laboranwendung als auch Industrieanwendung erarbeitet werden. Die Behandlungsparameter bei der industriellen Anwendung wurden so gewählt dass die erreichte Regeneration durch einen nachfolgenden Laminierprozess (Modulherstellung) nicht beeinträchtigt wird. Bezüglich Reproduzierbarkeit und Schwankung der Messparameter auf einzelnen Proben war der Industrieprozess dem Laborprozess sogar überlegen. Insbesondere konnte ein Industrieprozess etabliert werden, der ohne Nachkorrektur für >80% des verfügbaren Solarzellen- und Wafermaterials sofort einsetzbar ist. Die Feuerparameter wurden auf verbesserte Regenerationsmöglichkeit optimiert, und es wurde ein optimierter, verkürzter Feuerofen-Regenerator entwickelt. Es wurden LED-Module entwickelt die auf den behandelten Wafern und Solarzellen eine Ladungsträgergeneration entsprechend 20-facher Lichtintensität nach AM1,5-Standard (ugs. 20 Sonnen) erreichen. Von den Feuerofen-Regeneratoren wurden schon während der Projektlaufzeit mehrere noch nicht vollständig optimierte Modelle verkauft und schließlich ein vollständig optimiertes Modell bei der Uni Konstanz installiert.

I.1.4 D-AP 4 Stabilitätsuntersuchungen (CT, ISFH, UKON)

Die Langzeitstabilität der regenerierten Proben wurde sowohl für den Labor- als auch den Industrieprozess über bis zu 1000 Stunden nachgewiesen. Insbesondere konnte auch die Langzeitstabilität industriell regenerierter Proben beliebiger Herkunft (Waferhersteller und

Zellprozess unbekannt) nachgewiesen werden. Die Proben wurden Langezeitbelastungen mit <0.3 Sonnen Beleuchtung und <40°C Probentemperatur ausgesetzt. Diese milden Degradationsbedingungen beeinflussen nur die Kinetik der Bor-Sauersoff Komplexe und sollten keine weiteren Degradationseffekte auslösen. Degradationseffekte, die bei höherer Temperatur oder Beleuchtung auftreten (light and elevated temperature degradation LeTID) konnten klar erkannt und abgetrennt werden.

I.1.5 P-AP 1 Projektkoordination (CT, ISE, FHR)

Der erwartete erhöhte Administrationsaufwand ist auch im zweiten Projektteil nicht aufgetreten. Das entsprechende Arbeitspaket wird nur aus formellen Gründen genannt.

I.1.6 P-AP 2 Passivierungstechnologien (ISE, CT)

Für das TOPCon Solarzellenkonzept sind dünne, hochqualitative Tunneloxide entscheidend. In Ergänzung zu den bekannten Verfahren wurden Prozesse mittels Ozon in DI-Wasser, Ozon mit UV-Beleuchtung, Niedertemperatur-Oxidation und Plasmaoxidation (Plasmox LT) entwickelt und bewertet. Nach Vorversuchen auf einer Mikrowellen-PECVD Anlage wurde eine 40 Khz Labor PECVD-Anlage zur Herstellung amorpher Si-Schichten als leitfähige Schichtkomponente im TOPCon Schichtverbund verwendet. Der PECVD Prozess konnte erfolgreich auf Waferträgern (Graphitboote mit 24 Wafern) in Laborgröße optimiert und anschließend auf größere Waferträger (144 Wafer Boote) portiert werden. Die Umsetzung auf industrielle Boote mit 320 oder 352 Wafern erscheint möglich, erfordert aber noch Nacharbeit im Anschluss an das Projekt.
Für alle Schichten wurden passende Prozesse zur Wasserstoffaktivierung und daraus resultierender Wasserstoffpassivierung etabliert.

I.1.7 P-AP 3 Metallisierungstechnologien (ISE, FHR)

Neben der weiteren Optimierung bzw. Anpassung des Siebdruck-Metallisierungsprozesses wurden auch alternative Ansätze zur Herstellung metallisierter Schichten erarbeitet. Die erste untersuchte Alternative war die Kathodenzerstäubung von Metallen (Sputtern) direkt auf TOPCon, welche jedoch einen gewissen Oberflächenschaden erzeugte sowie parasitäre Absorptionsverluste im Langwelligen verursachte. Diese konnten wiederum durch das Einfügen einer gesputterten transparenten und leitfähigen Oxidschicht erheblich reduziert werden. Durch geeignete nachgelagerte thermische Prozesse konnte der durch das Sputtern erzeugte Oberflächenschaden nachweislich ausgeheilt werden. Zudem konnten die notwendigen geringen Kontaktwiderstände realisiert werden.

I.1.8 P-AP 4 Zellintegration (ISE, CT, FHR)

Für die untersuchten Schichten wurde ein Solarzellenherstellungsprozess entwickelt, der für eine zukünftige industrielle Anwendung gedacht ist. Mit diesem Prozess konnten Solarzellenwirkungsgrade von 24,5% erreicht werden.

I.1.9 P-AP 5 Kostenanalyse (ISE,CT,FHR)

Sowohl für die etablierte Industriesolarzellenproduktion als auch für denkbare neuartige Prozesse wurden die zu erwartenden Produktionskosten gemäß SEMI-Norm E35-0307 ermittelt. Als Industriestandard wurden p-PERC Solarzellen mit 22,5% Effizienz angenommen. Diese Zellen könnten durch n-PERT Zellen, die n-TOPCon-Schichten enthalten, ersetzt werden. Nach aktuellen Erkenntnissen ist die vorgeschlagene n-PERT Technologie mit 0,283 $\$/W_p$ noch geringfügig teurer als p-PERC Standardsolarzellen mit 0,264 $\$/W_p$.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die gesamte Bandbreite der für das Forschungsvorhaben notwendigen Kompetenzen und Forschungsinhalte wurde durch die an diesem Verbundvorhaben beteiligten Institute abgedeckt. Die Forschungsinstitute haben leider keinen vollen Zugang zu allen am Markt verfügbaren Si-Materialien, da nur ein kleinerer Teil frei verfügbar ist. Diese Lücke konnte durch den Bezug von Proben über den Industriepartner centrotherm (Solarzellen) und den assoziierten Partner Solarworld (Wafer und teilprozessierte Solarzellen) geschlossen werden.

Jede Einrichtung hatte ihre eigenen Schwerpunkte und brachte die Expertise auf diesen Arbeitsgebieten in das Forschungsvorhaben mit ein. Die dadurch entstehenden inhaltlichen Schnittmengen ermöglichten es, dass mehrere Projektpartner eine spezielle Fragestellung gemeinsam bearbeiten und aufgrund der Synergieeffekte schneller zu erfolgreichen Ansätzen kommen konnten.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Eine optimale und zielführende Bearbeitung der aufgelisteten Fragestellungen im Forschungsverbund wurde durch einen zuvor erarbeiteten Ablaufplan und die Festlegung von Meilensteinen gewährleistet und ist sowohl innerhalb der Teilprojekte durch jeden Partner selbst, als auch durch die Verbundpartner (D-AP1 und P-AP1) laufend überprüft worden.

Der Ausfall des assoziierten Partners Solarworld konnte durch alternative Beschaffung von Proben durch centrotherm und die Projektpartner selbst größtenteils kompensiert werden. Eine große, genehmigungspflichtige Anpassung des Projektplanes war nicht nötig.

I.3.1 Liste der Meilensteine

MS #	Arbeits-paket	Meilensteinbeschreibung	geplant Termin	Verantwortlich	Ist Termin
MS1	D-AP2	Entwicklung eines vollintegrierten Feuerofen-Regenerators mit dazugehörigem Basis-Prozess zur stabilen Regeneration	12	**UKON/CT/ISFH**	6*
MS2	D-AP2	Demonstration einer signifikant reduzierten B-O Degradation im vollintegrierten Gerät	18	**UKON/CT/ISFH**	18
MS3	D-AP3	Nachweis der Langzeitstabilität (stabile Regeneration > 80% der BO-Defekte mit optimiertem Feuerofen-Regenerator) durch Langzeittests auf Zellebene	36	**UKON/CT/ISFH**	36+
M1	D-AP2	Homogenitätstest der undotierten TOPCon-Schicht durchgeführt	6	**CT**	6**
M2	D-AP2	Inbetriebnahme und Einfahren der Prozesse auf CT PECVD Laboranlage beim ISE	6	**CT**	18***
M3	P-AP 2	$J_{O,TOPCon}$ < 50 fA/cm² für p-Typ und n-Typ auf PECVD Rohranlage erreicht	16	**ISE**	19
M4	P-AP 2	Annealing Prozess und Wasserstoffpassivierung für industrielle Umsetzung erlaubt $J_{O,TOPCon}$ < 40 fA/cm²	27	**ISE**	12
M5	P-AP3	TCO / Metall Schichten mit rho,c < 10 mOhmcm realisiert	12	**ISE / FHR**	24
M6	P-AP3	Metallisierungskonzept für Rückseite definiert und kompatibel mit Vorderseitenmetallisierung	24	**ISE**	36
M7	P-AP4	Erste integration der Rohrofen PECVD TOPCon Schichten in Solarzellen	18	**ISE**	39
M8	P-AP4	TOPCon Zelle > 21 % realisiert	24	**ISE**	39
M9	P-AP4	TOPCon Zelle > 22 % realisiert	36	**ISE**	45
M10	P-AP4	Simulationsmodell erstellt und Verlustanalyse durchgeführt	18	**ISE**	18
M11	P-AP 5	Erste CoO Daten für TOPCon Prozess etabliert	12	**ISE / CT**	12
M12	P-AP 5	CoO für Gesamtprozess etabliert. LCOE 1% geringer als Referenzprozess nachgewiesen	36	**ISE / CT**	**nein**

Erklärungen

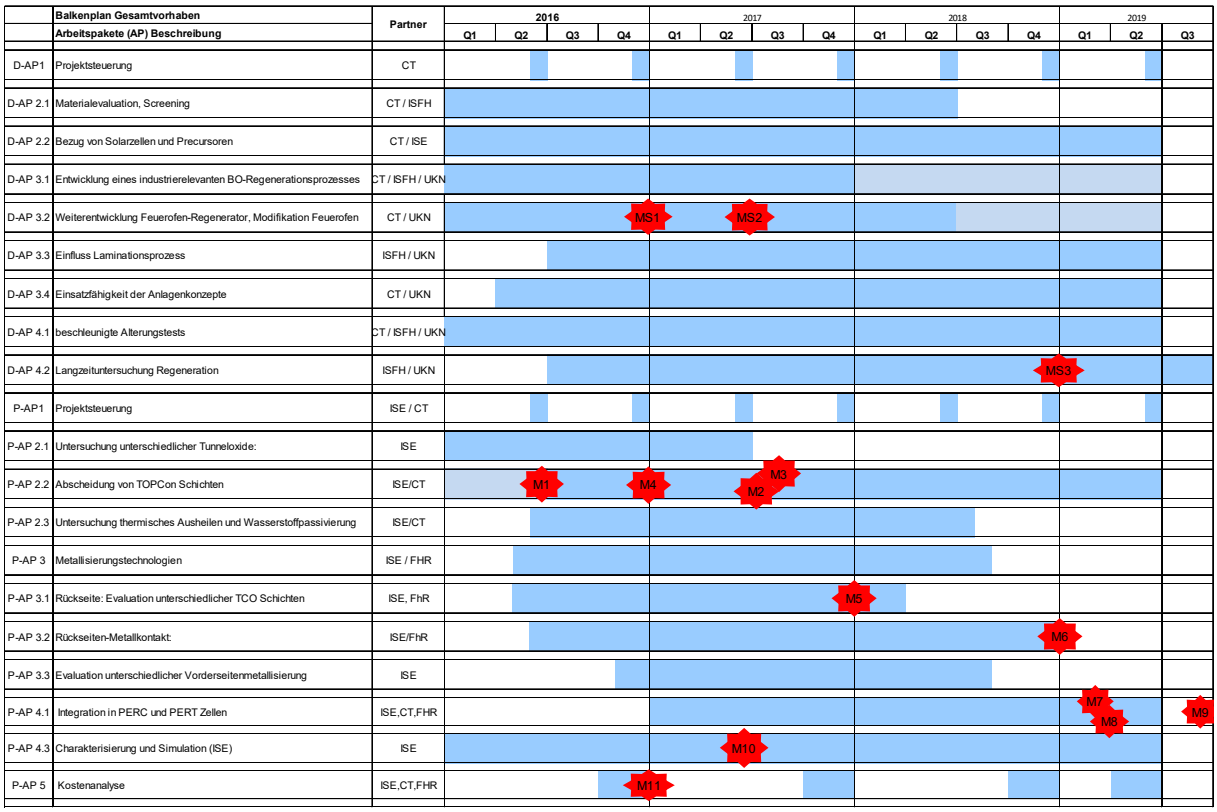
Bei UKN war der mit * gekennzeichnete MS1 nach 6 Monaten erfüllt durch das Aufbauen eines neuen Feuerofens, Grundlage der weiteren Entwicklung. Bei CT wurde parallel ein Feuerofen-Regenerator Testgerät (noch nicht vollständig optimiert) aufgebaut. Das Testgerät bei CT und die Vorarbeiten bei UKN waren die Grundlage einer optimierten Nachrüstung bei UKN, womit MS2 mit einem ideal ausgestatten Gerät erfüllt war. Der mit + gekennzeichnete MS3 war mit ein Grund zur kostenneutralen Verlängerung des Projekts. Erste Ergebnisse lagen schon im Monat 36 vor, aber verschiedene Versuche zur Konsolidierung der Ergebnisse liefen noch. Vor allem die Langzeitversuche machten es erforderlich, den Projektzeitraum beim ISFH noch weiter zu verlängern.

Da die ISE-Laboranlage noch nicht verfügbar war, wurden für den M1 (mit ** gekennzeichnet) einfache a-Si Schichten ohne Tunneloxid im centrotherm Labor hergestellt. Die Verschiebung der Inbetriebnahme der Laboranlage beim ISE (mit *** gekennzeichnet) hatte administrative Gründe, die nicht im Verantwortungsbereich von centrotherm lagen.

Die Meilensteine des ISE ab Projektmonat 18 haben sich durch einen Brand am Solar Info Center am 24.2.2017 nach hinten verschoben. Gerätschaften aus dem Projekt waren nicht betroffen, aber die meisten Folgeprozesse zum Nachweis der Meilensteine.

Meilenstein M9 wurde 3 Monate nach Projektende auf 22,5%-effizienten Industriesolarzellen erreicht (24,5% auf 10*10 cm² Laborsolarzellen mit aufgedampften Kontakten schon 6 Monate vorher). Der noch nicht erreichte Meilenstein M12 ist lediglich eine Optimierungsfrage. Die LCOE Rechnung ergab, dass eine TOPCon-Zelle mit Prozessen im Sinne des Projekts mindestens einen Wirkungsgradvorteil von 0,6% abs. gegenüber PERC erreichen muss.

I.3.2 Balkenplan



Erklärungen

Halbtransparente Balken zeigen Zeiträume, in denen nicht alle eingeplanten Partner die geforderten Tätigkeiten ausgeführt haben bzw. ausführen konnten. Das Projekt wurde von allen Partnern bis zum Ende des 1. HJ 2019 verlängert, um notwendige Arbeiten aufzuholen. Der Partner ISFH musste aufgrund ausstehender Langzeitmessungen noch 3 weitere Monate verlängern (schraffierte Fläche).

Zur Veranschaulichung sind die erfüllten Meilensteine mit dem real erreichten Erfüllungsdatum eingezeichnet.

Trotz des massiven Zwischenfalls durch den Brand beim ISE konnten durch 6 Monate Projektverlängerung fast alle Ziele erreicht werden.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der Arbeitsbereich und das Verständnis im Projektteil Demo sind durch die Publikationen von Hashigam et al.[i] und Hallam et al.[ii] beschrieben. Die Methode der Regeneration war bekannt[iii,iv] und sollte weiter ausgebaut werden. Der Industriepartner centrotherm hatte bereits Lichtöfen zur Regeneration von Solarzellen im Portfolio, und die Möglichkeit der vollintegrierten Regeneration in einem Feuerofen-Regenerator versprach weitere Vorteile in der Anwendung. centrotherm alleine konnte die Arbeitsleistung zum Nachweis jedoch nicht erbringen und war auf Hilfe der Institute angewiesen. Die Institute wiederum benötigten Zugang zu industriellen Gerätschaften, die leistungsmäßig über dem von Laborgeräten liegen und waren in der Lage, die für centrotherm wichtigen Untersuchungen durchzuführen.

Im Projektteil Pepper waren verschiedene Tunneloxide, die Möglichkeit der a-Si Abscheidung mittels PECVD und alternative Kontaktierung mittels Sputtern und Galvanik bereits bekannt. Die Anwendbarkeit dieser Technologien in TOPCon Prozessen erschien naheliegend. centrotherm und FHR hatten Anlagen zur Verfügung, die im Sinne des Projekts angepasst und benutzt werden konnten, hatten aber nicht die notwendige Expertise zur Erstellung von TOPCon Schichten mit ihren Anlagen.

Beiden Projektteilen gemeinsam ist die Benutzung wasserstoffhaltiger PECVD-Schichten, die auf die speziellen Bedürfnisse des jeweiligen Schichtsystems eingestellt werden müssen. Die Bedeutung des Wasserstoffgehalts und dessen gezielte Einstellung waren zu Beginn des Projektes noch nicht so offensichtlich. Die thematische Zusammenführung der Arbeitspakete ergab sich allein durch die Expertise von centrotherm in beiden Projektteilen.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde bis zu deren Aufgabe des Geschäftsbetriebes von der Solarworld Innovations GmbH durch Bereitstellung von Proben unterstützt. Die Solarworld Innovations GmbH war assoziierter Partner der Fa. centrotherm international AG und wurde aufgrund Zustimmung der übrigen Konsortialpartner in die fachliche Bearbeitung des Projekts eingebunden.

II Eingehende Darstellung

Die im Folgenden beschriebenen Punkte sind eine Zusammenfassung der Einzelberichte aller Teilvorhaben bei den einzelnen Partnern. Es wurde versucht die Tätigkeiten der Partner thematisch und zeitlich korreliert gemeinsam darzustellen.

II.1 Erzielte Ergebnisse

II.1.1 Zusammenfassung der wichtigsten Tätigkeiten

Die Auswahl und Bewertung dieser Ereignisse erfolgte sowohl nach Ermessen der ausführenden Projektpartner als auch nach dem industriellen Interesse des Projektkoordinators.

In den Projektmonaten 1-6 wurde ein Feuerofen bei UKON aufgebaut, ein Testgerät für einen Feuerofen-Regenerator bei CT und die ISE 40 kHz PECVD geplant. Da die Anlage noch nicht zur Verfügung stand, hat das ISE H-Passivierungsversuche mit einer Mikrowellen-PECVD durchgeführt und CT a-Si Schichten im eigenen Labor hergestellt. Prozessierte Wafer aus dem Feuerofen-Regenerator wurden dem ISFH zur Verfügung gestellt und vermessen. Zusätzlich hat das ISFH eigene Feuer- und Regenerationsversuche durchgeführt. Es konnten schon nach den ersten 6 Monaten erste Ergebnisse und die notwendige Ausrichtung für die Optimierung angegeben werden. Im gleichen Zeitraum wurden bei FHR Beschichtungsprozesse für die Rückseitenmetallisierung entwickelt. Durch gezielte Anpassung der Beschichtungsparameter wurden etwa 200 nm dicke ITO- und AZO-Schichten mit einem minimalen spezifischen elektrischen Widerstand von 4,7E-4 Ωcm bzw. 1,3E-3 Ωcm hergestellt. Deren über den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1250 nm gemittelte Transmission liegt bei 83 % bzw. 85 %.

In den Projektmonaten 7-12 wurde der Feuerofen-Regenerator bei CT weiter getestet und es konnten die gewünschten Prozessparameter für einen voll optimierten, integrierten Feuerofen-Regenerator festgelegt werden. Danach wurde die Erweiterung des UKON-Feuerofens geplant. Es wurde erarbeitet, dass die Lichtintensität in einem LED-beleuchteten Regenerator voraussichtlich verdoppelt werden kann und ein LED-Testmodul entworfen. Das ISE hat die Meilensteine MS4 und 11 erreicht, mittels Mikrowellen-PECVD von Siliziumnitrid wurden 715 mV auf gefeuerten Zellprecursoren erreicht. n-TOPCon Zellen aus derselben Anlage erreichten >740 mV und auf 10*10 cm² Laborsolarzellen wurden 24,3% erreicht. Das ISFH konnte in Zusammenarbeit mit CT innerhalb einer Studie am c.FIRE REG zeigen, dass mit einen optimierten Feuer- und Regenerationsprozess sehr hohe implizierte Leerlaufspannungen $V_{oc.impl}$ über 740 mV auf industrietypischem 1-2 Ωcm p-Typ Cz-Si erreicht werden können. Darüber hinaus konnte das ISFH zeigen, dass die Ratenkonstante der Regeneration des BO-Defekts, die proportional zur vorliegenden Überschuss-ladungsträgerdichte ansteigt, je nach Probenstruktur nicht proportional zur Beleuchtungs-intensität ansteigen muss. An Proben mit hohen Lebensdauern wurde eine Sättigung der Ratenkonstante bei hohen Beleuchtungsintensitäten beobachtet. In einer Parameterstudie von UKON am Feuerofen-Regenerator beim Partner CT wurden die Abhängigkeiten des Regenerationsprozesses von Feuertemperatur, Gürtelgeschwindigkeit bzw. Prozessdauer und Lichtintensität untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Vollständigkeit der Regeneration maßgeblich von der Lichtintensität abhängt, und deutlich weniger stark von den anderen Parametern. In diesem Zeitraum wurden bei FHR etwa 200 nm dicke ITO- und AZO-Schichten mit einem minimalen spezifischen elektrischen Widerstand von 4,7E-4 Ωcm bzw. 1,3E-3 Ωcm auf Si-Wafern und Glassubstraten zur Prozessevaluierung abgeschieden. Ziel war die Minimierung von Einflüssen des Sputterns auf darunterliegende Schichtsysteme. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden erfolgreich auf die Beschichtung von Siliziumwafern übertragen.

In den Projektmonaten 13-18 wurde der voll optimierte Feuerofen-Regenerator bei UKON fertiggestellt und dessen Funktion nachgewiesen. Der Test eines ersten kleinen LED-Moduls für extrem starke Licht-Regeneration war erfolgreich, und es wurde die Entwicklung großen (30*60 cm²) LED-Modulen gestartet. Das am ISFH eigesetzte Regenerationsverfahren an Lebensdauerproben, welches eine Heizplatte und eine Halogenlampe als Beleuchtungsquelle verwendet, führte nachweislich zu einer permanenten Deaktivierung des BO-korrelierten Defekts (ISFH-MS1 erreicht). Beim ISE wurde der MS10 erreicht und die Plasmaoxidation und -nitridierung für TOPCon erfolgreich evaluiert. Das ISE wurde durch einen Laborbrand spürbar behindert, und mit Verspätung wurde die 40 kHz Labor PECVD-Anlage in Betrieb genommen. Obwohl die Insolvenz schon bevorstand, hat die Solarworld Innovations noch Material für ein großes gemeinsames Regenerationsexperiment bereitgestellt. Bei HFR wurde ITO für die folgenden Metallisierungsversuche als TCO Schicht evaluiert. Der elektrische Widerstand konnte weiter auf 2,7E-4 Ωcm reduziert werden. Ein neues Metallisierungskonzept, welches die Ausbildung eines Diffusionspuffers durch gezielte intermetallische Reaktion eines Elementes der 6. Nebengruppe mit Aluminium beinhaltet, konnte mit positivem Ergebnis angewandt werden (Temperversuche oberhalb 300°C). Alle weiteren Versuchsreihen zielten auf eine Spezialanwendung (poly-Si) ab. Mit steigender Dicke des poly-Si nehmen die Auswirkungen des Sputterns ab. Bei Proben mit 20nm poly-Si verbesserte sich die Lebensdauer mit abnehmender Sauerstoffkonzentration und Verringerung der Sputterleistung.

In den Projektmonaten 19-24 wurden an beiden Feuerofen-Regeneratoren bei UKON und CT noch letzte Optimierungen und Korrekturen durchgeführt. UKON hat die Entwicklung eines Geräts zur reproduzierbaren Intensitäts-Temperaturmessung während der Regeneration gestartet. Das erste große LED-Modul für den Regenerator wurde gefertigt. ISFH, UKON und CT haben das erste gemeinsame Regenerationsexperiment gestartet. Am ISFH wurde zur Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs zwischen der Ratenkonstante der Regeneration des BO-Defekts R_{de} und der während der Regeneration vorliegenden Überschussladungsträgerdichte Δn ein neuer Messaufbau entwickelt und charakterisiert, bei dem die Regeneration durch Anlegen einer Spannung in Dunkelheit erfolgt. Bei FHR wurden gesputterte ITO-Schichten und gesputterte Kontakte umgesetzt; in dieser Kombination konnten die Sputterschäden deutlich reduziert werden. Beim ISE wurden die Meilensteine MS3 und MS5 (zusammen mit FHR) erreicht. ISE-Laborzellen der Größe 10*10 cm² erreichten 23,4%. Die Solarworld Innovations wurde insolvent und dadurch gezwungen, die Unterstützung des Projektes aufzugeben.

In den Projektmonaten 25-30 haben ISE und FHR das TOPCon/ITO Schichtsystem weiter optimiert. Das gemeinsame Regenerationsexperiment von ISFH, UKON und CT wurde weitergeführt und weitreichende wissenschaftliche Erkenntnisse aus den Ergebnissen gewonnen; für die industrielle Anwendung eine nahezu vollständige Erforschung des Parameter-Raumes deutlich über das industrielle Anwendungsfenster hinaus. Das ISFH hat einen verbesserten Spannungs-Regenerator entwickelt, der es zusätzlich ermöglicht, während der Regeneration die emittierte Lumineszenz der Solarzelle zu charakterisieren und damit Δn während der Regeneration exakt zu bestimmen. Die UKON konnte mit dem Temperatur-Datenlogger erstmalig Vorgänge in der Solarzelle während der Licht-Regeneration dokumentieren. Bei CT ist der erste Test eines großen LED-Beleuchtungsmoduls fehlgeschlagen. Es wurde sofort mit der Fertigung eines zweiten Testmoduls gestartet.

In den Monaten 31-36 wurde das gemeinsame Regenerationsexperiment von ISFH, UKON und CT beendet, und es wurde ein Nachfolgeexperiment geplant. Die Probenerstellung wurde durch das ISE geplant. Die Langzeittests der Proben aus dem ersten Regenerationsexperiment wurden gestartet (ISFH). Auf der ISE Laboranlage wurde eine homogene Beschichtung auf allen Waferplätzen und auf texturierten Precursoren >735 mV erreicht. Es wurde begonnen, den Prozess auf größere, industrieähnliche Boote zu portieren. Gemeinsame ITO-Sputterversuche beim ISE und bei FHR wurden weitergeführt, aber prinzipielle Schwächen von ITO auf texturierten Proben konnten nicht abgestellt werden. Bei CT auch ist der zweite Test eines großen LED-Moduls fehlgeschlagen. Das Konzept eines

großen LED-Moduls wurde aufgegeben, und es wurde mit der Fertigung eines segmentierten LED-Moduls begonnen.

Für die wissenschaftlichen Erkenntnisse insgesamt war das 3. Projektjahr (Monat 25-36) am wichtigsten, und es wurde ein größerer Erkenntnisgewinn erzielt als ursprünglich erwartet. Etliche Ergebnisse kamen jedoch erst verzögert, und zur Reproduktion bzw. Konsolidierung der Erkenntnisse wurde entschieden, dass alle Partner das Projekt kostenneutral um 6 Monate verlängern.

Verlängerung: In den Monaten 37-42 hat das ISE die Meilensteine MS7 und 8 erreicht und die Proben für das zweite Regenerationsexperiment vorprozessiert. Gemeinsam mit FHR wurden Sputterschäden an TOPCon-Schichten erkannt. Das segmentierte LED-Modul war erfolgreich bis auf die Temperaturregelung im Modul. Diese wurde sofort korrigiert und zum Ende des Projekts stand ein funktionierendes LED-Modul zur Verfügung. Die Langzeittests, im Zusammenhang mit einem Screening am Markt befindlicher Solarzellen, beim ISFH liefen weiter und waren erfolgreich (Meilenstein M3 erreicht), aber noch nicht beendet, deswegen hat das ISFH weitere 3 Monate verlängert.

II.1.2 Bedeutung der Meilensteine

Erklärung der Meilensteine, Erkenntnisse dazu

Meilenstein Bezeichnung, Erklärung	**Erkenntnisse**
MS1 Entwicklung eines vollintegrierten Feuerofen-Regenerators mit dazugehörigem Basis-Prozess zur stabilen Regeneration	Wurde erleichtert durch die schnelle Bereitstellung eines noch nicht voll optimierten Testgeräts bei CT
MS2 Demonstration einer signifikant reduzierten B-O Degradation im vollintegrierten Gerät	Wie erwartet, Hauptarbeitspunkt für die ersten 18 Monate im Projektteil Demo
MS3 Nachweis der Langzeitstabilität (stabile Regeneration >80% der BO-Defekte mit optimiertem Feuerofen-Regenerator) durch Langzeittests auf Zellebene	Wurde „gestört“ durch die Entdeckung weiterer ähnlicher Degradationsmechanismen. Die Formulierung und das Verständnis dazu waren aber klar genug, um das Vorhaben im Sinne des Projekts durchzuführen.
M1 Homogenitätstest der undotierten TOPCon-Schicht durchgeführt	Der Test war auf der ursprünglich geplanten Anlage noch nicht möglich, diese stand noch nicht zur Verfügung. Der Test wurde ersatzweise auf einer anderen Laboranlage ausgeführt.
M2 Inbetriebnahme und Einfahren der Prozesse auf CT PECVD Laboranlage beim ISE	Verspätet, Zeitkonstanten im Beschaffungsprozess wurden nicht berücksichtigt
M3 $J_{0,TOPCon}$ <50 fA/cm² für p-Typ und n-Typ auf PECVD Rohranlage erreicht	Mit wenig Verspätung erreicht
M4 Annealing Prozess und Wasserstoffpassivierung für industrielle Umsetzung erlaubt $J_{O,TOPCon}$ <40 fA/cm²	Vorzeitig erreicht
M5 TCO / Metall Schichten mit rho,c <10 mOhmcm realisiert	Zunächst wenig Verspätung, dann massiv gestört durch ISE Brand
M6 Metallisierungskonzept für Rückseite definiert und kompatibel mit Vorderseitenmetallisierung	massiv gestört durch ISE Brand
M7 Erste Integration der Rohrofen PECVD TOPCon Schichten in Solarzellen	massiv gestört durch ISE Brand
M8 TOPCon Zelle >21% realisiert	massiv gestört durch ISE Brand
M9 TOPCon Zelle >22% realisiert	massiv gestört durch ISE Brand
M10 Simulationsmodell erstellt und Verlustanalyse durchgeführt	Problemlos erreicht
M11 Erste CoO Daten für TOPCon Prozess etabliert	Problemlos erreicht
M12 CoO für Gesamtprozess etabliert. LCOE 1% geringer als Referenzprozess nachgewiesen	massiv gestört durch ISE Brand

Generell waren geräteabhängige Meilensteine schwieriger zu erreichen. Zeitkonstanten im Beschaffungs- und Inbetriebnahmeprozess von Geräten müssen berücksichtigt werden.

II.1.3 Ergebnisse außerhalb der Meilensteine

Bei der Optimierung des Feuerofen-Regenerators wurde erkannt, dass sich die während des Licht-Regenerationsprozesses erreichbare generierte Ladungsträgerkonzentration wesentlich steigern lässt, indem man eine geeignete LED-Beleuchtung auswählt. Weiße LEDs sind aufgrund ihres Blaulichtanteils wenig geeignet für Solarzellen die im Gegensatz zum menschlichen Auge eine gute Empfindlichkeit im nahen IR haben (Strahlungsmaximum von Halogenlampen). Aufgrund möglicher (unbekannter) Degradation gibt es keine weißen LEDs mit Freigabe für Signaltechnische Anlagen. Für eine Solarzelle sind rote LEDs deutlich besser geeignet und es gibt Modelle mit nachgewiesen geringer Degradation. Sichtbar rote LEDs sind für das menschliche Auge auch bei hoher Leuchtdichte biologisch unbedenklich. Aus diesem Grund wurde ein Beleuchtungskonzept mit roten LED Modulen entwickelt. Aus Gründen der

Wärmeabfuhr müssen diese Module segmentiert sein. Zwei nicht segmentierte Testmodule der Größe 30*60 cm² sind innerhalb kürzester Zeit thermisch zerstört worden. Das letztlich erfolgreiche Streifenmodul erlaubt eine Leuchtdichte, die mit 20 kW/m² 5-10-fach höher ist als bei anderen kommerziell verfügbaren Beleuchtungsmodulen. Aufgrund dieser Eigenschaft gab es keine vergleichbaren Testergebnisse oder Vortests aus der allgemeinen Beleuchtungstechnik, die bei der Entwicklung der LED-Module berücksichtigt werden konnten. Die Entwicklung der LED-Module hat ähnlich viel Arbeitszeit gekostet wie je ein Meilenstein im Projektteil Demo.

II.1.4 Gewünschte und erreichte Ziele

Vergleich der ursprünglich gewünschten Ziele und tatsächlich erreichten Ergebnisse

Gewünscht gemäß Gesamtvorhabenbeschreibung	**Erreicht, Erfüllungsgrad, Erweiterung der Erkenntnis**
Regeneration des Bor-Sauerstoff-Defekts zur Erhöhung der Basislebensdauer von p-Typ Cz	Zu 100% erreicht, kann aber nicht isoliert betrachtet werden, sondern weitere ähnliche Degradationsprozesse müssen mit berücksichtigt werden
Entwicklung und Erforschung einer optimalen langzeitstabilen Regeneration mit industrieller Relevanz	Zu 100% erreicht, Geräte im Sinne des Projekts wurden verkauft
Anpassung und Weiterentwicklung eines Anlagenkonzepts zur Optimierung der Deaktivierung der B-O Degradation in einer industrierelevanten Umgebung	Zu 100% erreicht, Geräte im Sinne des Projekts wurden verkauft. Zukünftige Gerätegeneration wird vermutlich durchgehend im Sinne des Projekts ausgeführt
Demonstration anhand eines langzeitstabilen mini-Moduls	Ziel geändert: Nachweis wurde durch eine Vielzahl von Langzeitmessungen unterschiedlicher Proben besser erbracht
Industrielle Umsetzung des Konzepts der passivierten Kontakte	Noch nicht vollständig erreicht, der Prozess muss noch auf aktuelle Großanlagen portiert werden
Umgehung des Kompromisses zwischen passivierten und metallisierten Bereichen auf der Rückseite der Solarzelle, so dass gleichzeitig höhere Offenklemmspannungen und Füllfaktoren ermöglicht werden	Zu 100% erreicht, Erweiterte Erkenntnis: kann auch auf die Vorderseite angewendet werden. Portierung auf Großanlagen ausstehend.
Eindimensionaler Transport von Ladungsträgern zum passivierten Kontakt auf der Rückseite der Solarzelle, so dass höhere Füllfaktoren erreicht werden können	Zu 100% erreicht, Portierung auf Großanlagen ausstehend
Erhöhung des Freiheitsgrads bei der Basisdotierung der zu verwendenden p-Typ Cz Siliziumwafer und dadurch bessere Ausnutzung des Ausgangsmaterials	Dieses Ziel wurde durch den Ausfall der Solarworld nicht weiter verfolgt
Für multikristalline Solarzellen wird durch die eindimensionale Struktur des passivierten Kontakts der Transport über die Korngrenzen vermieden, wodurch der Serienwiederstand im Vergleich zu einer PERC Zelle verringert werden und somit der Füllfaktor steigen kann.	Bedeutung hat während des Projektes abgenommen, da bevorzugt nur noch Cz mono Wafer für hochqualitative Solarzellen verwendet werden.

II.1.1 Ausführliche Darstellung der erzielten Ergebnisse

D-AP 2.1 Materialevaluation und Solarzellen-Herstellerscreening

Untersuchung großer Zellchargen bei centrotherm

centrotherm hat von Kunden zur Verfügung gestellte fertige Solarzellen (Prototypen) selbst vermessen und auch den Institutspartnern zur Verfügung gestellt. Hauptinteresse war ob und in welchem Umfang eine vollständige Regeneration durchgeführt werden kann und ob die Proben langzeitstabil sind. centrotherm hat im Projektzeitraum mehr als 100 sogenannte Kundensamplings nach folgendem Schema ausgeführt:

- Eingangsmessung
- Regeneration mehrere Gruppen (Parameter)
- Wiederholungsmessung
- Degradationsmessung 24 h 0.08 Sonnen 40°C
- Wiederholungsmessung
- Degradation 24-72 h 0.08 Sonnen 40°C
- Wiederholungsmessung
- ggf. Langzeitmessung
- abschließende Messung

Je nach Anzahl verfügbarer Zellen/Wafer wurden noch eine oder mehrere Gruppen ohne Regeneration auf Licht-Degradation und Verschlechterung durch Lagerung im Dunkeln gemessen.

Die Solarzellenhersteller wollten ihre Materialquelle nicht in allen Fällen nennen. Aus den verfügbaren Informationen ließ sich nicht ermitteln dass ein Hersteller kontinuierlich eine besonders auffällige Materialqualität lieferte. Im Mittel aller Versuche wurde ein relativer Degradationsverlust durch BO-Komplexe von 3.41 % ermittelt, darin enthalten bekannt gute degradationsarme Materialien. Bei durchschnittlichen, nicht selektierten Materialien ist mit ca. 5% relativem Verlust zu rechnen. Nicht alle Zellhersteller waren in der Lage, zu einem Wiederholungsversuch vergleichbare Wafer (vom gleichen Waferhersteller) zu beschaffen. Das ist ein Unsicherheitsrisiko für den Zellhersteller. Der einzige Hersteller der sogar gezielt besondere Regenerationseigenschaften erzeugen konnte war Solarworld. Mit am schlimmsten degradiert sind angeblich degradationsfreie Wafermaterialien.

Entgegen der theoretischen Erwartungen erreichten die Zellen nach erfolgter Regeneration nicht die ursprüngliche Leistung, sondern erfuhren sogar eine geringfügige Verbesserung. Besonders auffällige Chargen wurden nachproduziert und wiederholt, dabei zeigte sich dass der Regenerationsprozess eine Verbesserung bei nicht vollständig aktivierten AlOx-Passivierungsschichten erzeugen kann. Diese Effekte sind Laufe der Zeit durch bessere Expertise bei den Zellherstellern zurückgegangen.

Als bester Regenerationsparameter wurde die Gruppe identifiziert, die nach erfolgter Regeneration den geringsten Verlust im (Langzeit-) Beleuchtungstest erfahren hat. Nicht alle Proben haben nach nur 24 h Degradation bereits den Endzustand erreicht. Im Zweifelsfall wurden die Zellen länger in der Degradation belassen. Als wahrscheinlichste Regenerationseinstellung wurde 30 sec Behandlungszeit bei >200°C Wafertemperatur und Beleuchtung mit 8 Sonnen ermittelt. Mit dieser Bedingung können unbekannte Proben behandelt werden und erreichen zumindest das zweitbeste Ergebnis.

Es wurde in vielen Messungen bestätigt dass ein Regenerator die Degradation auf 1% relativ einschränken kann. Ein Feuerofen-Regenerator erreicht bei gleicher Baulänge 5-10 sec mehr Behandlungszeit als ein reiner Regenerator weil die Zellen zu Beginn der Behandlung schon passend temperiert sind. Der Feuerofen-Regenerator ist dadurch grundsätzlich besser und regenerierte Zellen verlieren nur 0.75% im Langzeittest.

Untersuchung selektierter Zellen beim ISFH

Von centrotherm zu Verfügung gestellte PERC-Solarzellen verschiedener Hersteller wurden am ISFH unter Laborbedingungen regeneriert mit dem Ziel, das Regenerationsverhalten industrietypischer Solarzellen zu evaluieren. Zur Ermittlung der Regenerationskonstante R_{de} siehe den nächsten Abschnitt D-AP 3.1. Insgesamt wurden Solarzellen von sieben verschiedenen Herstellern untersucht. Da die Zellen direkt aus den Produktionslinien entnommen wurden, über die nach außen nichts bekannt ist, sind keine direkten Rückschlüsse auf den Einfluss unterschiedlicher Prozessschritte oder das Ausgangsmaterial auf das Regenerationsverhalten möglich. Dennoch konnte die Untersuchung aufzeigen, welches Regenerationsverhalten typisch für industrietypische PERC-Solarzellen ist: Dabei zeigte sich, dass die Werte der Ratenkonstanten unterschiedlicher Hersteller erheblich variieren. Es zeigte sich, dass die bestimmten Ratenkonstanten in zwei Gruppen eingeteilt werden konnten. Eine Gruppe von Herstellern, deren PERC-Zellen Ratenkonstanten zwischen 20 und 30 h^{-1} aufweisen, und eine zweite Gruppe von Herstellern, deren Zellen niedrigere Ratenkonstanten zwischen 10 und 15 h^{-1} zeigen. Allerdings korrelieren die beobachteten Ratenkonstanten nicht mit Leistungswerten der Solarzellen. Aus diesem Grund wird vermutet, dass unterschiedliche Abkühlraten nach dem Feuerprozess bei verschiedenen Herstellern für die unterschiedlichen Ratenkonstanten verantwortlich sind. (Die Produktionsjahre der untersuchten Zellen sind die Jahre 2016 und 2017. Alle Zellen sind 156×156 mm² groß, besitzen einen spezifischen Widerstand von 2 bis 3 Ωcm und verfügen entweder über ein 3-Busbar- oder ein 5-Busbar-Kontaktschema.)
Messfehler bei der Bestimmung der Regenerationsrate sind sehr unwahrscheinlich, denn die am ISFH durchgeführte Regeneration unter Laborbedingungen bei 185°C und 1,5 Sonnen war in sämtlichen Fällen in der Lage, die degradierte Effizienz auf den gleichen Wert wie vor Degradation zu regenerieren. Man kann also von vollständiger Regeneration ausgehen.

D-AP 2.2 Bezug von Cz Solarzellen und Precursoren von assoziierten Partnern

Die im Rahmen dieses Projektes verwendeten Solarzellen bzw. Precursoren wurden seitens des Partners centrotherm organisiert. Bis zur Insolvenz stammten diese von der Solarworld Innovations GmbH. Die Solarzellen-Precursoren wurden aus speziell für das Projekt hergestellten Ingots prozessiert. Der Großteil der Proben war bis auf den Feuerschritt vollständig vorgefertigt. Somit waren für einen Großteil der Proben keine Vorarbeiten notwendig. Lediglich für ein Experiment in AP 3 wurden Proben eingespeist, die nur bis einschließlich der beidseitigen dielektrischen Passivierung vorgefertigt wurden.

D-AP 3.1 Entwicklung eines industrierelevanten B-O Regenerationsprozesses

Theoretische Grundlagen

Die detaillierten theoretischen Grundlagen zur Regeneration sind im Abschlussbericht des Kooperationspartners UKN im Abschnitt II.0 aufgeführt.
Zum Verständnis der Vorgänge wird auf das 3-Zustands-Modell aus Veröffentlichung [9] verwiesen, hier wiedergegeben als Abb. 1. Der Regenerationsprozess soll den Zustand „C“ möglichst vollständig erreichen, d.h. möglichst alle BO-Komplexe in diesen Zustand versetzen.

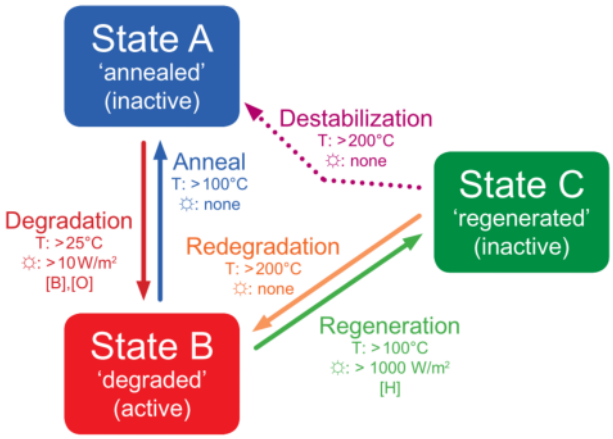


Abb. 1 Vereinfachtes 3-Zustands Schema aus Veröffentlichung [9]. Es sind die typischen Übergangswege zwischen den Zuständen angegeben.

Illustration der theoretischen Grundlagen, Dynamik der Regeneration

Um eine schnelle im industriellen Maßstab umsetzbare Regeneration erreichen zu können sollten hohe Beleuchtungsintensitäten verwendet werden, dies war bereits aus Vorversuchen bekannt. Die betroffene Ratenkonstante der Regeneration ist R_{de}. Die genaue Abhängigkeit zwischen R_{de} und der Beleuchtungsintensität war jedoch zu Beginn des Projekts nicht bekannt. Aus diesem Grund wurde diese Abhängigkeit am ISFH im Detail untersucht, da sie gerade auch für die praktische Anwendung von hoher Relevanz ist.

Dazu wurden am ISFH Lebensdauerproben aus zwei verschiedenen Cz-Si Materialien hergestellt und diese unter Laborbedingungen, d.h. mittels Halogenstrahler und Präzisionsheizplatte, bei einer festen Temperatur von 170°C und verschiedenen Beleuchtungsintensitäten bis maximal 3 Sonnen regeneriert. Die Lebensdauerproben ließen sich dabei bezüglich ihrer Lebensdauern nach erfolgter Regeneration einteilen. Eine Gruppe zeigte Lebensdauern nach Regeneration τ_{op} > 1 ms während die zweite Gruppe nach Regeneration Lebensdauern τ_{op} < 350 µs aufwies. Je nach gemessener Lebensdauer wurde eine andere Abhängigkeit der Ratenkonstante R_{de} von der Beleuchtungsintensität beobachtet. Abb. 2 zeigt die bestimmten Ratenkonstanten R_{de} als Funktion der Beleuchtungsintensität in einem Bereich zwischen 0,5 und 3 Sonnen für zwei verschiedene Materialien mit einem spezifischen Widerstand von 1,0 und 2,2 Ωcm. In der linken Abbildung ist die Abhängigkeit für Proben mit einer Lebensdauer τ_{op} > 1 ms zu sehen. Man erkennt deutlich wie R_{de} mit zunehmender Beleuchtungsintensität ansteigt, allerdings nur bis zu einer Intensität von 2 Sonnen. Danach ändert sich die Steigung deutlich und R_{de} scheint in Sättigung zu gehen. Im Gegensatz dazu sieht man auf der rechten Seite der Abbildung, die Proben mit Lebensdauern τ_{op} < 350 µs zeigt, dass für beide untersuchten Materialien die Ratenkonstante R_{de} mit zunehmender Beleuchtungsintensität ansteigt, jedoch ohne in Sättigung zu gehen.

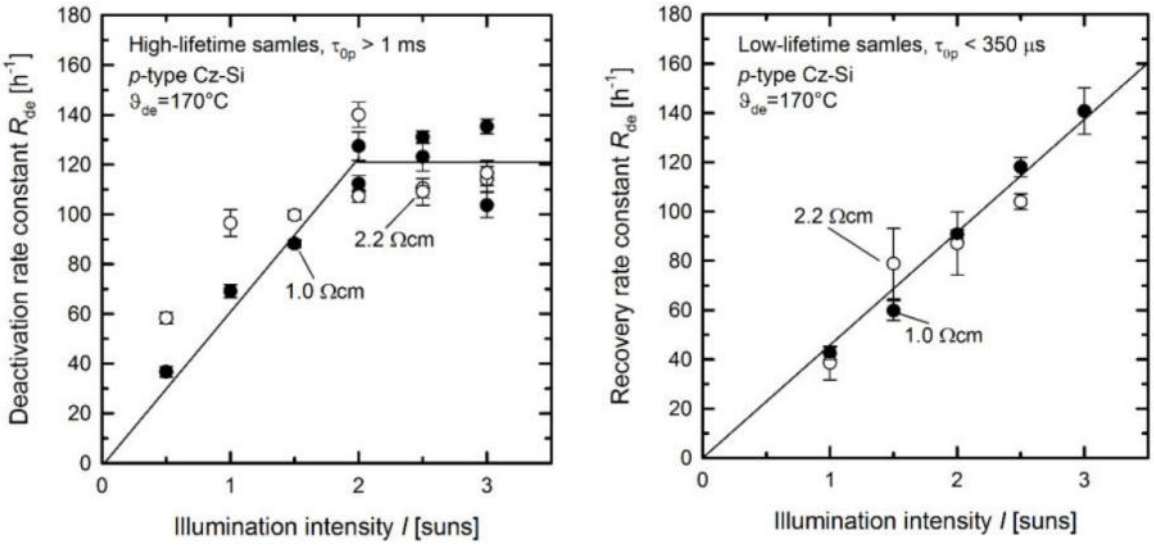


Abb. 2 Ratenkonstante der Regeneration R_{de} als Funktion der Beleuchtungsintensität. Links: Für Proben mit Lebensdauern >1 ms nach Regeneration zeigt sich ab 2 Sonnen Beleuchtungsintensität eine Sättigung der Ratenkonstante R_{de}. Rechts: Bei Proben mit einer Lebensdauer < 350 µs hängt die Ratenkonstante R_{de} linear von der Beleuchtungsintensität ab.

Die Untersuchung zeigte im Weiteren, dass wenn die Ratenkonstante R_{de} nicht gegenüber der Beleuchtungsintensität, sondern gegenüber der mittleren Überschussladungsträgerdichte Δn_{avg} aufgetragen wird, die beobachtete Sättigung komplett verschwindet. Aus diesem Grund kann die Beobachtung wie folgt interpretiert werden: Werden bei dem Regenerationsprozess niedrige Beleuchtungsintensitäten verwendet, so steigt die Überschussladungsträgerdichte bei einer Erhöhung der Intensität proportional zu dieser Erhöhung an, da die Lebensdauer in Niedriginjektion typischerweise konstant ist oder zu höheren Injektionsdichten hin ansteigt. Ab einem proben- und materialabhängigen Punkt, bei hohen Beleuchtungsintensitäten, sinkt die Lebensdauer mit zunehmendem Injektionsniveau aber aufgrund von z. B. Shockley-Read-Hall-Rekombination oder aufgrund von Auger-Rekombination ab. Dies führt dazu, dass in diesem Injektionsbereich die Überschussladungsträgerdichte nur noch geringfügig mit der Beleuchtungsintensität ansteigt. Wenn wir nun annehmen, dass $R_{de} \propto \Delta n_{avg}$ gilt, so kann auf diese Weise die beobachtete Sättigung der Ratenkonstante mit zunehmender Intensität bei Proben mit hoher Lebensdauer erklärt werden. Bei Proben mit einer niedrigeren Lebensdauer gehen wir davon aus, dass ebenfalls eine Sättigung der Ratenkonstante auftreten wird, jedoch erst bei deutlich höheren Beleuchtungsintensitäten, die außerhalb des in dieser Studie untersuchten Messbereichs liegen. Praktische Auswirkung: Regeneratoren für Solarzellen mit niedrigem Δn_{avg} (durch schlechtes Material oder Zellen ohne PERC Technologie) müssen eine hohe Intensität erreichen können. Weiterer Effekt: Die Regeneration selbst verbessert Δn_{avg} und während des Regenerationsverlaufs in einem normalen Regenerationsgerät mit konstanter Generation erfolgt eine inhärente Beschleunigung.
Um R_{de} in so einem dynamischen System zu erfassen wurde beim ISFH ein Messaufbau zur strominduzierten Regeneration entwickelt, bei dem Δn_{avg} auch während der Regeneration relativ konstant gehalten werden kann. Der Stromfluss ist ein gutes Maß für die Rekombinationsrate. Außerdem kann die Probe im Aufbau das EL Signal der Probe gemessen werden (proportional zur Minoritätsladungsträgerlebensdauer). Das Ergebnis so einer Messung sind die schwarzen und blauen Datenpunkte in Abb. 3 links, an die schließlich die Regenerationsrate R_{de} angefittet werden kann. Für eine Reihe an untersuchten Materialien wurde schließlich die Regenerationsrate R_{de} in Abhängigkeit von Δn_{avg} ermittelt (Abb 3 rechts), die die Vermutung $R_{de} \propto \Delta n_{avg}$ bestätigt. Als Konsequenz kann bestätigt werden dass die Ratenkonstante der Regeneration des BO-Defekts R_{de} proportional zur Überschussladungsträgerdichte Δn während der Regeneration ansteigt.

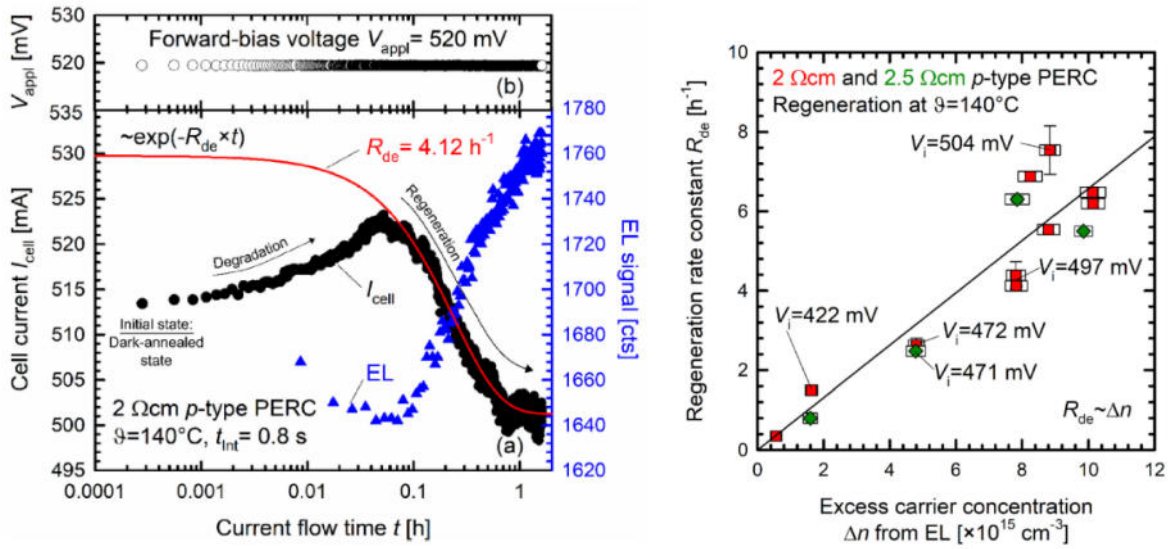


Abb. 3 links: Regenerationsverlauf in einem Konstantstrom-Regenerationsgerät, mit dem die Regenerationsrate möglichst konstant gehalten werden kann, auch wenn sie noch nicht bekannt ist. Die Regenerationsrate (rote Kurve) wurde den Datenpunkten angefittet. Rechts die ermittelte Regenerationsrate bei verschiedenen Materialien und absichtlich verschieden gewählten Regenerationsbedingungen.

Praktische Anwendung: Optimierung des Feuerofen-Regenerators (Details siehe Veröffentlichungen [10] und [13]).

Zu Beginn des Projektes stand beim Partner centrotherm ein Feuerofen-Regenerator zur Verfügung, bei dem ein verkürzter Regenerator direkt an die Kühlzone eines Feuerofens angeschlossen war. Im kombinierten Betrieb wird die Kühlzone mit minimaler Lüftergeschwindigkeit bedient, infolgedessen kühlen die Proben zwischen Feuerofen und Regenerationsofen teilweise nicht mehr vollständig, wie es anhand des „Tals“ bei ~50 s in den Temperaturprofilen in Abb. 4 zu sehen ist. Der Unterschied zu einer vollständigen räumlichen Trennung liegt insbesondere bei einer reduzierten Abkühlrate durch die abgeschaltete Kühlzone nach dem Feuerofen und dem fast vollständigen Wegfall der Aufheizphase im Regenerator.

Die Funktion des Regenerationsofens lässt sich wie folgt kurz beschreiben: Eine Solarzelle durchläuft zunächst den Feuerofen und wird dabei auf Temperaturen um 800°C erhitzt. Dabei kommt es zu einer Ausbildung der Metall-Silizium Kontakte auf Vorder- und Rückseite. Gleichzeitig wird bei so hohen Temperaturen Wasserstoff aus den dielektrischen Schichten, insbesondere Wasserstoff-reichem Siliziumnitrid (SiN_x :H), freigesetzt und diffundiert in das Siliziumvolumen, wo er sich zumindest teilweise auch noch nach der Abkühlung befindet. Oberhalb von ~300°C ist der annealte Zustand A des BO-Defektes trotz Beleuchtung (optische Heizung) der thermodynamisch bevorzugte Zustand, d.h. die BO-Defekte liegen während der Abkühlung vermehrt im Zustand A vor. Unterhalb von 300°C ist Zustand A weiterhin der favorisierte Zustand, sofern keine/wenig Elektronen angeboten werden. Dies kann durch Beleuchtung geändert werden und würde in einer Umwandlung in den degradierten Zustand B und möglicherweise in den regenerierten Zustand C resultieren. Allerdings sind die Solarzellen während der Abkühlung lediglich dem wenig intensiven Streulicht der optischen Heizung ausgesetzt, sodass sich auch nach der vollständigen Abkühlung die meisten BO-Defekte im annealten Zustand A befinden. Durch Beleuchtung im Regenerationsofen wird die Umwandlung zunächst in den degradierten Zustand und nachfolgend in den regenerierten Zustand bewirkt, sofern eine ausreichende Menge an Wasserstoff vorhanden ist. Die benötigte Dauer für diese Umwandlung verkürzt sich prinzipiell mit steigender Temperatur und Intensität, wobei erstere im verwendeten Gürtelofen eine Folge der Beleuchtung ist.

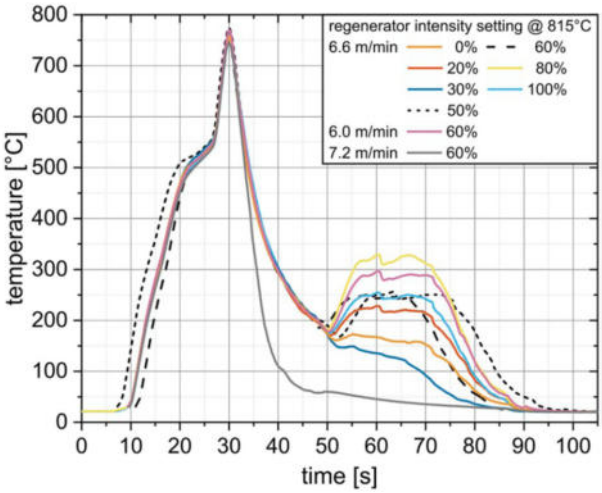


Abb. 4: Gemessene Temperaturprofile bei unterschiedlichen Gürtelgeschwindigkeiten und Beleuchtungsintensitäten im Regenerationsofen. Aus [13].

Der Erfolg der Regenerationsbehandlung bemisst sich darüber, welcher Anteil der BO-Defekte in den regenerierten Zustand C versetzt werden konnte bzw. welcher Anteil unter typischen Degradationsbedingungen im degradierten Zustand B vorliegt. Eine Population des Zustandes B (nach anschließend gezielt hervorgerufener Degradation) führt letztendlich zu einem Verlust in den elektrischen Kenngrößen und insbesondere in der Leerlaufspannung.
Zur Ermittlung der Betriebsparameter des Feuerofen-Regenerators wurde ein erstes gemeinsames Experiment von CT und UKON ausgeführt. Ziel ist nach der Degradationsbehandlung eine möglichst hohe Leelaufspannung der Proben zu erreichen (ideal: Differenz 0, Werte wie im instabilen Zustand A werden erreicht)
Im konkreten Fall wurden drei relevante experimentell zugängliche, freie Parameter identifiziert:
1. Höchsttemperatur im Feuerschritt (ϑ = 815°C ± 30°C)
Sie bestimmt maßgeblich, wieviel Wasserstoff aus wasserstoffreichen dielektrischen Schichten in das Siliziumvolumen diffundieren kann. Des Weiteren muss eine korrekte Bildung des Metall-Silizium Kontakts gewährleistet werden.
2. Beleuchtungsintensität im Regenerationsofen (in % der maximal verfügbaren Beleuchtungsintensität von ca. 10 Sonnen). Zum einen bestimmt sie die licht-generierte Ladungsträgerdichte, die beschleunigend auf die Reaktionsraten einwirkt. Zum anderen bestimmt sie auch die erreichte Temperatur, die wiederum eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktionsraten hat. Allerdings sollte die Temperatur eine gewisse Grenze nicht überschreiten, weil es sonst zu einer ungewollten Destabilisierung des regenerierten Zustandes kommt (aus anderen Versuchen max. ca. 280°C)
3. Gürtelgeschwindigkeit (v = 6,6 m/s ± 0,6 m/s). Sie bestimmt maßgeblich, wieviel Zeit zur Umwandlung der BO-Defekte zur Verfügung steht und ob ein Sättigungszustand erreicht werden kann, bei dem eine Verlängerung der Prozesszeit keine weitere Veränderung bewirken würde. Im Prinzip kann die Gürtelgeschwindigkeit im Feuerofen und im Regenerationsofen unterschiedlich sein, eine Geschwindigkeitsanpassung von +/- 10% ist ohne großen Mehraufwand erreichbar. Eine deutlich reduzierte Gürtelgeschwindigkeit im Regenerations-ofen = verlängerte Verweilzeit kann durch zusätzliche Regenerationszonen erreicht werden.
Das Ergebnis ist grafisch in Abb. 5 dargestellt. Das Optimum ist als weißes Kreuz gekennzeichnet bei 60-85 % Lichtintensität, Gürtelgeschwindigkeit 6.5 m/min und Feuertemperatur-Sollwert 820°C (reale Zelltemperatur ist etwas geringer). Das Ergebnis entspricht Einzelwerten für getrennt arbeitende Feueröfen und Regeneratoren, der hier verwendete teilintegrierte Regenerator war aber schon 30% kürzer als ein Standardgerät. Es ist ganz klar ein positives Resultat der teilweisen Integration.

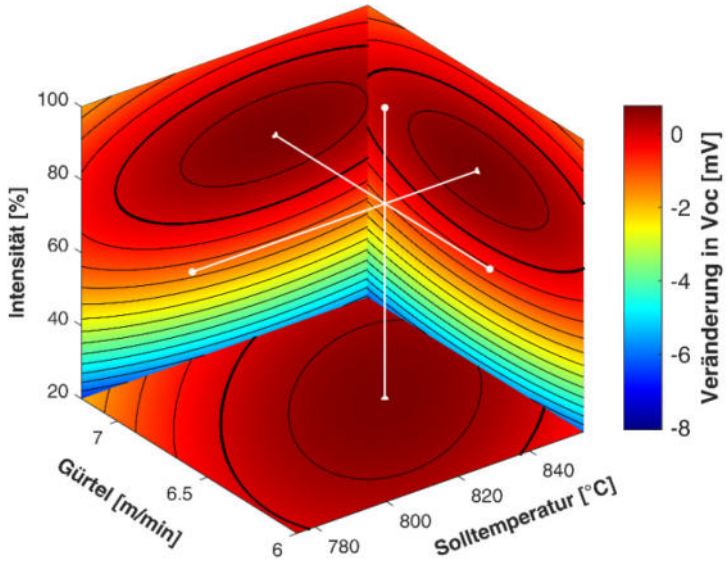


Abb. 5 Ergebnisse des kombinierten Optimierungsexperiments für Feuerparameter und Regeneration und Darstellung des Optimums als weißes Kreuz.

Die Ergebnisse wurden in einem weiteren Experiment von CT und ISFH verifiziert. Es wurde ebenfalls der noch nicht vollständig optimierte integrierte Feuerofen-Regenerator bei CT verwendet. Es wurde untersucht, ob sich die sehr hohen Ladungsträgerlebensdauern, die mit dem ISFH-Labor-Regenerationsprozess erreicht werden, auch auf die Regeneration im industriellen Maßstab übertragen lassen. Die am ISFH durchgeführte Studie zeigte dabei, dass für einen optimierten Feuer- und Regenerationsprozess sehr hohe implizite Leerlaufspannungen $V_{oc.impl}$ über 740 mV auf industrietypischem 1-2 Ωcm p-Typ Cz-Si erreicht werden können. Diese sehr hohen gemessenen $V_{oc.impl}$ -Werte zeigen deutlich, dass der Industrieprozess für eine hocheffiziente PERC-Solarzellproduktion prinzipiell geeignet ist. In Vorbereitung des Tests wurden die Temperaturprofile der Feueröfen bei CT und ISFH auf < 5K Differenz abgeglichen (im Rahmen der Messungenauigkeit ist das Profil als identisch zu betrachten)

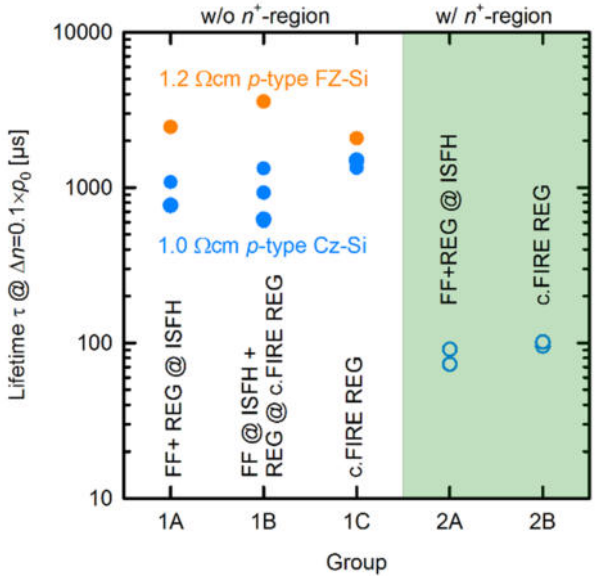


Abb. 6: Gemeinsames erstes Regenerationsexperiment von ISFH und CT. Lebensdauerproben Gruppe 1A durchgehend beim ISFH behandelt, Gruppe 1B gefeuert beim ISFH und regeneriert bei CT, Gruppe 1C bei CT kombiniert gefeuert und regeneriert. Implied V_{oc} Gruppe 2A durchgehend beim ISFH behandelt, Gruppe 2B bei CT kombiniert gefeuert und regeneriert.

D-AP 3.2 Weiterentwicklung des Demonstrators zur stabilen Regeneration sowie ergänzende Feuerofenmodifikation für den industriellen Einsatz

Das Experiment in AP3.1 hat klar gezeigt dass schon ein teilintegrierter Feuerofen-Regenerator Vorteile bringt. Das teilintegrierte Gerät hatte 1755 mm Kühlzone, deren Betrieb bei minimaler Lüfterdrehzahl den Prozess obendrein gestört hat. Die UKON hatte bereits einen Feuerofen, der mit einem Regenerator erweitert werden sollte, aber ist vom Stellplatz im Labor deutlich eingeschränkt. Der zu installierende Regenerator sollte mindestens die Leistung des Erstgeräts im CT-Labor erbringen. Deshalb wurde entschieden, den störenden Hauptkühler aus dem Feuerofen komplett zu entfernen und den Regenerator mit einer kurzen Übergangszone direkt in Feuerofen einzubauen. Es ergab sich eine Reduktion der Baulänge um 1200 mm bei gleichzeitiger Verbesserung der Prozesseigenschaften. Insbesondere fiel die Störung durch Ein/Ausschalten der Kühlerlüfter weg (Abb. 7).

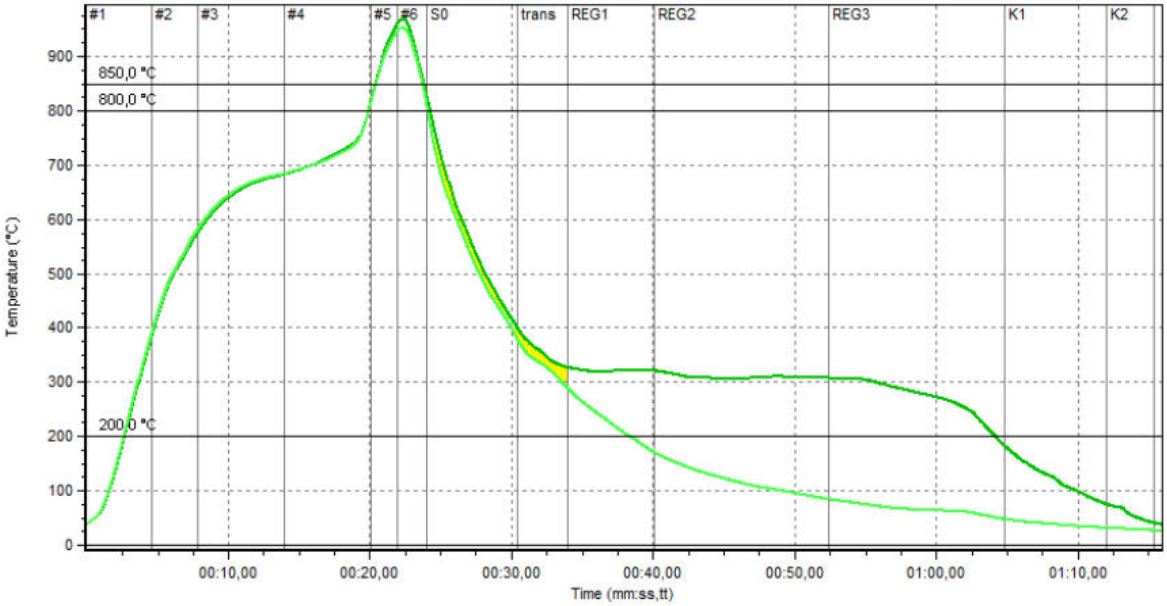


Abb. 7 Temperaturverlauf im optimierten Feuerofen-Regenerator. Dunkelgrün = Regenerator aktiv. Ausschalten des Regenerators (hellgrün) stört die Abkühlkurve nicht

Anhand des eines Profilierrezepts wurden teilintegrierter und vollintegrierter Feuerofen-Regenerator verglichen, siehe Abb. 8. Der gelb markierte Temperaturabfall durch die großen Kühlerlüfter tritt nicht mehr auf. Der optimierte Feuerofen-Regenerator braucht keine Heizung mehr in Regenerator-Zone 1. (Im teilintegrierten Gerät liegt die Kühlplatte der letzten Zone nicht richtig, deshalb der Temperatursprung.)
Im vollintegrierten Gerät sind 3m Bandkühler in der Kühlzone weggefallen, das musste kompensiert werden. Es war daher ein neuer Rücklaufkühler für das Band nötig und eine 2-fache Nachbesserung.

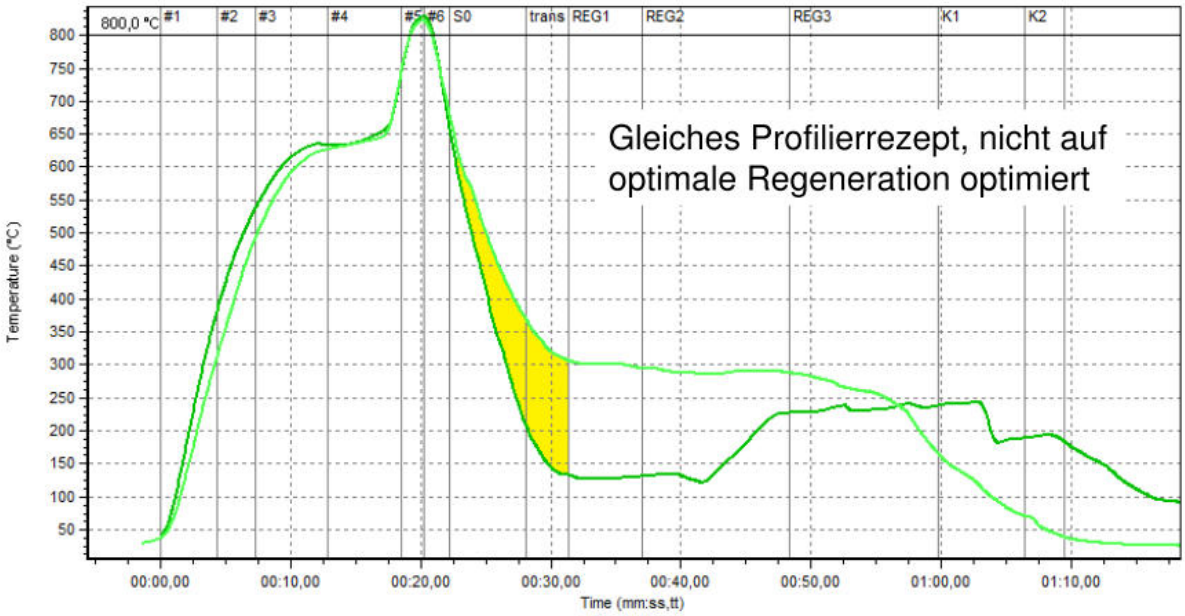


Abb. 8: Vergleich des teilintegrierten (dunkelgrün) und vollintegrierten (hellgrün) Feuerofen-Regenerators. Die Zoneneinteilung zeigt die Zonen im vollintegrierten Gerät.

Die bisher beschriebenen Regeneratoren benutzten Halogenlampen zur Beleuchtung, diese haben ihr Intensitätsmaximum bei 967 nm und sind zur Beleuchtung von Si besser geeignet als für das menschliche Auge. Trotzdem können 66% der angelieferten elektrischen Leistung überhaupt nicht in Ladungsträger in Si umgesetzt werden. Besonders störend ist dass 28.5% der eingesetzten Leistung in unerwünschter Waferaufheizung resultieren. Das ist bei weißen LEDs nicht besser, es entfällt lediglich die Wärmestrahlung. Der Grund ist, dass Silizium die hohe Quantenenergie der angelieferten Photonen nicht umsetzen kann, die ungenutzte Differenz geht ebenfalls in Wärme. Deutlich effizienter für Silizium sind rote LEDs, von denen Silizium nur 13% der eingespeisten Lichtleistung in Wärme umwandeln kann. Damit kann ein Regenerator bei gleicher (unerwünschter) Aufheizung mit roten LEDs bei mindestens doppelter Intensität betrieben werden im Vergleich zu Halogenlampen oder weißen LEDs. Außerdem sind rote LEDs selbst bei dichter Konzentration im LED-Modul optisch unbedenklich (DIN EN 62471:2009 Risikogruppe 0), während weiße LEDs Maßnahmen zur optischen Abschirmung erfordern (Risikogruppe 2 oder 3). Selbst eine Halogenlampe ist Risikogruppe 1 oder 2 (Diaprojektor). Aus diesen Gründen wurde entschieden, für die Weiterentwicklung von Regeneratoren Hochleistungsmodule aus roten LEDs herzustellen.
Ein erstes Prototypen LED-Modul zeigte eine bis dahin noch nie erreichte Homogenität in der Beleuchtung (siehe Abb. 9). Die auf Si erreichte Generation entsprach einem Äquivalent von 23.9 Sonnen, mehr als das Doppelte was ein Lampen-Regenerator jemals erreicht hatte. Das Modul lief über mehrere Wochen im Dauerbetrieb stabil. Wenig beachtet wurde dass dieses Modul mit der 5-10 fachen Leistungsdichte betrieben wurde im Vergleich zu ‚normalen' Beleuchtungsmodulen z.B. in Ampeln. Nach dem Test wurde ein 30*60 cm² großes Modul gebaut, viel größer als alle bisher bekannten LED-Module. An einem 30 kW Kühlkörper hat das Modul nur wenige Minuten überlebt. Man war von einem Montagefehler ausgegangen und hat dieses Modul lediglich mit einer stärkeren Trägerplatine und optimierten Befestigungsbohrungen nochmal gebaut, es hat immerhin 2 Stunden gehalten. Schließlich wurde ein segmentiertes Modul gebaut, die einzelnen Segmente lediglich so groß wie das erste erfolgreiche Testmodul und mit integrierter Temperaturüberwachung. Die einzelnen Segmente hatten keinerlei thermische Probleme selbst bei kurzzeitigem Ausfall des Kühlwassers. Es gab lediglich eine Störung in der automatischen thermischen Abschaltung, die für die einzelnen Segmente überhaupt nicht mehr nötig gewesen wäre. Die thermische Regelung der Streifenmodule wurde im Monat 42 korrigiert und somit stand ein Modul mit gemessen 20.69 Sonnen zur Verfügung.

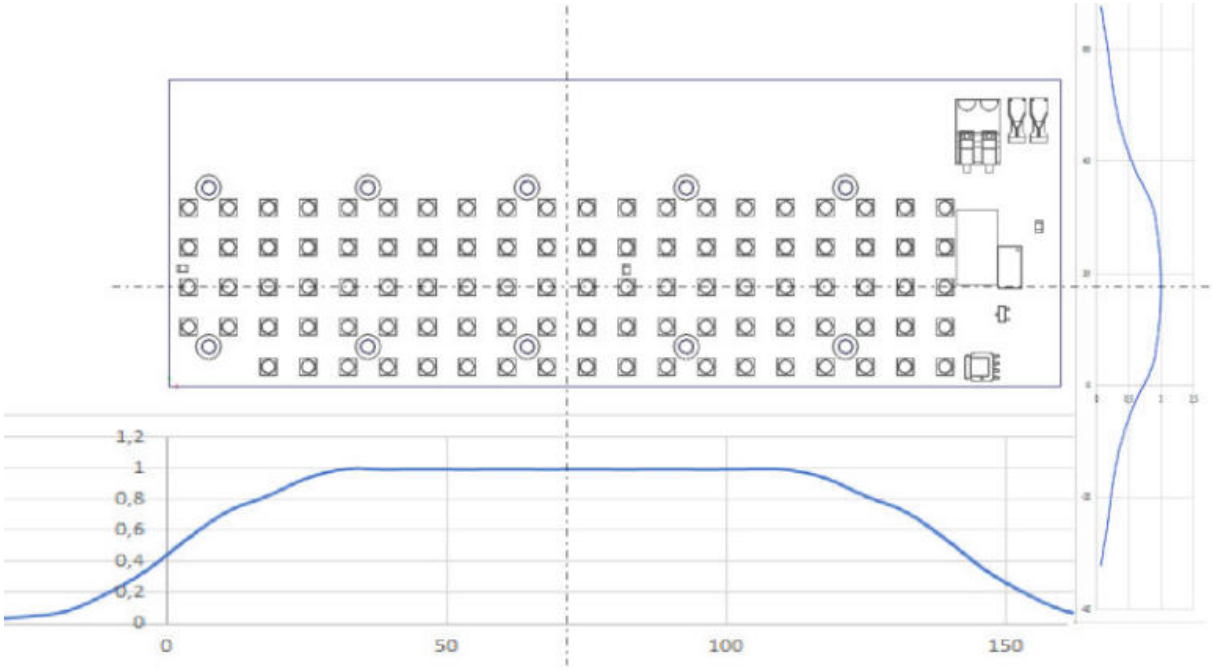


Abb. 9 Intensitätsvermessung des ersten roten LED-Prototypen

D-AP 3.3 Einfluss Laminationsprozess

Der Laminationsprozess wird bei Temperaturen um 150°C ausgeführt, und kann dadurch eine regenerierte Solarzelle im Zustand C (Definition siehe Abb. 1) nicht oder nur nach sehr langer Zeit wieder in den instabilen Zustand A versetzen. Der Grund liegt in der bei 150°C noch sehr kleinen Übergangsrate von Zustand A nach C. Das Detailwissen über die Ratenkonstanten wurde im AP 3.1 von der UKON ermittelt, siehe dazu Abschnitt II.0 im UKON Bericht. Das Wissen über die geringe Übergangsrate von C nach A lag bereits früh im Laufe des Projektes vor. Zur Sicherheit wurde ein möglicher Effekt vom ISFH extra überprüft. Dazu wurden Lebensdauerproben bei 150°C für drei verschiedene Zeitspannen von 10, 15 und 20 min auf einer Heizplatte getempert, was typischen Zeitspannen des Laminationsprozesses entspricht. Die anschließende Untersuchung der Stabilität der Lebensdauer zeigte keine BO-typische Degradation. Dies konnte auch an industriellen PERC Solarzellen bestätigt werden.

D-AP 3.4 Einsatzfähigkeit der Anlagenkonzepte

Es wurden teiloptimierte Anlagen im Sinne des Projektes mehrfach verkauft. Die Anlagen sind alle noch in Betrieb und die Nutzer sind sehr zufrieden damit. Die mit den Anlagen behandelten Solarzellen können mit dem garantierten Merkmal „BO-bedingte Lichtdegradation < 1% relativ“ verkauft werden. Es wurden Anlagen im Sinne des Projektes von Drittanbietern verkauft, diese Anlagen sind ebenfalls im Produktionseinsatz.

D-AP 4.1 Beschleunigte Alterungstests

Ein möglicher Testaufbau ist in [15] genannt: Die zu testende Solarzelle wird auf einer Heizplatte auf 150°C geheizt und mit 1 Sonne beleuchtet. Die Solarzelle wird in kurzen Abständen (z.B. 20 s) teilautomatisiert entnommen und die Kennlinie vermessen. Die vollständige Degradation ist erreicht wenn die Zelle ein lokales Minimum in Strom und Spannung erreicht hat. Das ist im aktuellen Beispiel nach bereits 100 s erreicht (siehe Abb. 10).

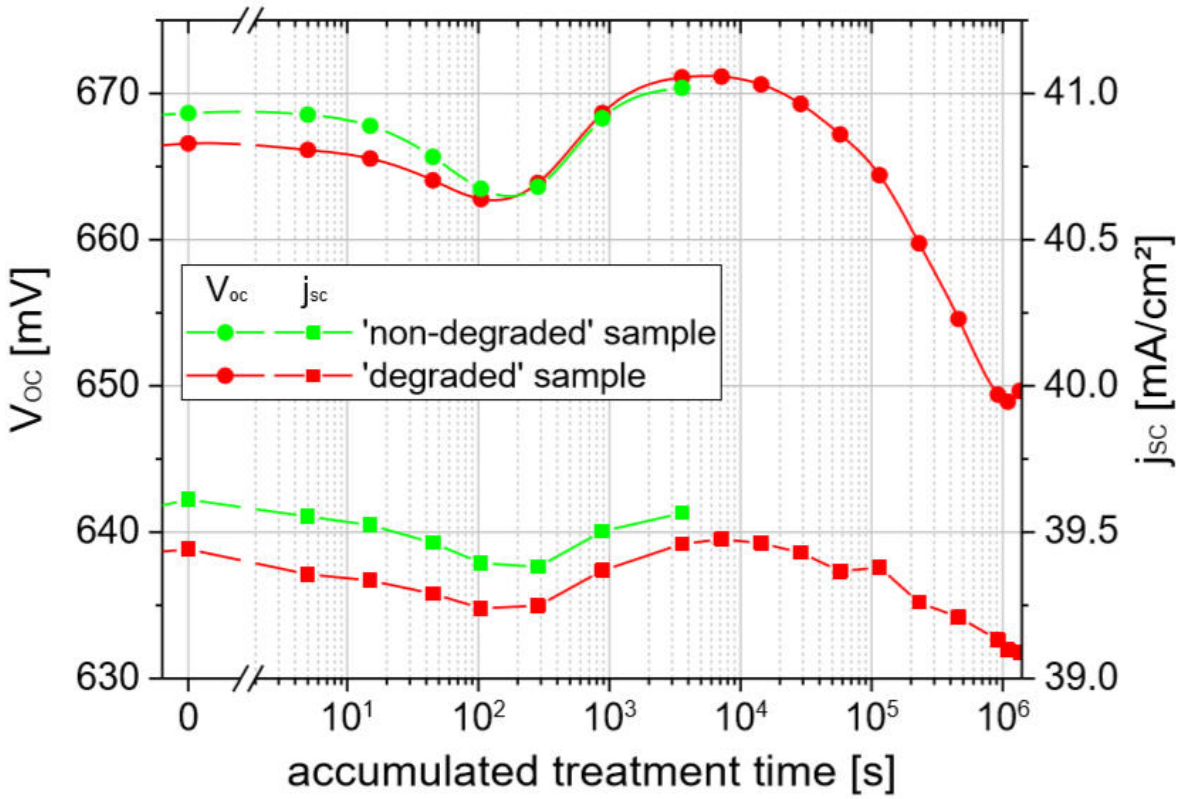


Abb. 10: Degradationsverlauf aus [15]. Das erste Minimum ist der degradierte Zustand B. Das Maximum bei 10000 sec ist der regenerierte Zustand C. Danach erfolgt eine Degradation die außerhalb des Wirkungsbereichs von BO-Komplexen liegt.

Beschleunigte Alterungstests nach diesem Schema sind nur in einem entsprechend ausgestatteten Messlabor bzw. bei Verwendung von spezialisierten Testgeräten[v] möglich. Während des Tests wird eine ausreichende Temperatur und Ladungsträgerinjektion erreicht, um sowohl Degradationsprozess und Regenerationsprozess in der Probe anzutreiben. Noch während der Degradationsphase können bereits degradierte Defektstellen regeneriert werden. Die Proben in diesem kombinierten Degradations-Regenerationsprozess müssen auf ein lokales Minimum ihrer offenen Klemmenspannung überwacht werden. Außerdem kann dieser Test nicht die maximal mögliche BO-Degradation erreichen. Ein weiteres Risiko bei den beschleunigten Alterungstests ist das bisher unbekannte Degradationseffekte angetrieben werden, die unter normale Betriebsbedingungen gar nicht erreicht werden. Das wurde in [15] nachgewiesen.
Eine alternative Methode, aber nicht so schnell besteht darin, die Proben bei geringer Temperatur (< 40°C) und geringer Ladungsträgerinjektion (< 0.1 Sonne Äquivalent) zu degradieren. Unter diesen Bedingungen kann noch keine Regeneration angetrieben werden und die Proben erreichen nach ausreichend langer Wartezeit > 24 Stunden ihren Endzustand. Der Degradationsvorgang muss nicht überwacht werden. Die gewünschte Beleuchtungsbedingung kann sehr einfach durch handelsübliche Leuchtstoffröhren im Abstand von ca. 30 cm erreicht werden. In einem abgeschlossenen Kabinett (Schrank) werden die Proben von der Abwärme der Leuchtstoffröhren auf ca. 40°C erwärmt. centrotherm hat zwei Lichtschränke (z.B. Abb. 11) gebaut die gleichzeitig über 100 Proben degradieren können. Die Materialevaluation (D-AP 2.1) wurde fortlaufend in diesen Lichtschränken durchgeführt. Der zweite Lichtschrank wurde zum Ende des Projekts verbessert und mit Heizung und Isolation in den oberen Etagen ausgestattet für LeTID Versuche (light and elevated temperature induced degradation, 70-80°C).

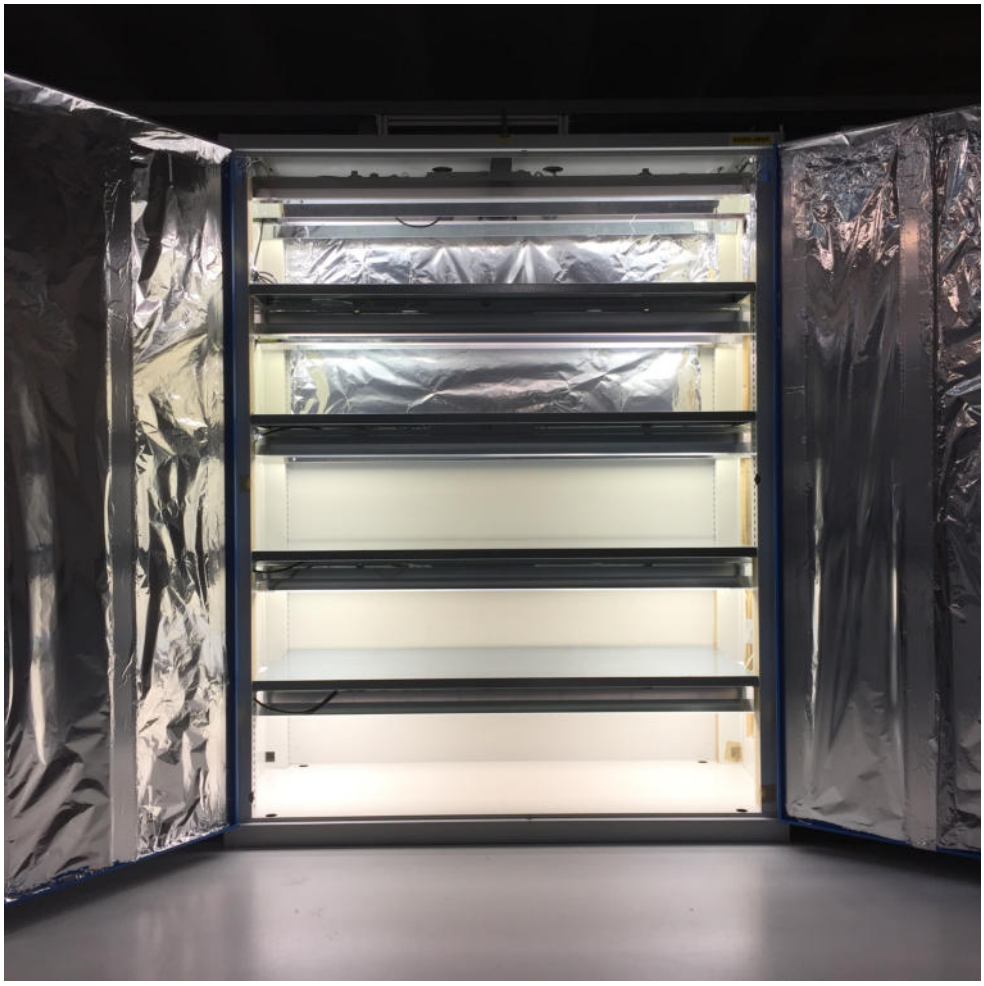


Abb. 11, Lichtschrank mit 5 Etagen, pro Etage 4 Leuchtstofflampen vom Typ L58W. Temperaturregelung durch einfache Lüftersteuerung

D-AP 4.2 Langzeituntersuchung der Regeneration

Um mögliche Fehlinterpretationen durch beschleunigte Alterungstests auszuschließen, wurden beim ISFH laufend Langzeit-Degradationstests regenerierter Zellen bei 0.1 Sonne Beleuchtung und geringer Temperatur (< 40°C) ausgeführt. Dies geschah auch um zu klären, ob Solarzellen ohne zu erwartende Spätfolgen einer schnellen, industriellen Regeneration im Durchlaufofen ausgesetzt werden dürfen und dadurch kein Nachteil erfahren. Es wurden wiederum Zellen aus industrieller Fertigung verwendet von denen 2 im Laborgerät und 45 im Durchlaufofen regeneriert wurden. Der Langzeitverlauf der im Labor behandelten Zellen lag innerhalb der Fehlergrenzen der großen Gruppe nach nur 24 Stunden Degradation. Bei diesem Material ist der 24 Stunden Degradationstest also vollkommen ausreichend. Insgesamt lässt sich sagen dass in der Mehrheit der Fälle die BO-korrelierte Degradation nach 24 Stunden ihren Endwert erreicht hat bzw. keine nennenswerte Verschlechterung mehr zu erwarten ist.
Selbst bei geringer Belastung im Degradationstest sind weitere Effekte möglich, siehe Abb. 11 rechts. Die Messung zeigt Beispiele von Proben, bei denen die Lebensdauer auf langen Zeitskalen nach erfolgter industrieller Regeneration erneut degradierte. Als Ursache für diese neuerliche Degradation, welche typischerweise nicht so stark wie die BO-Degradation ausfällt, werden Hintergrunddefekte vermutet, die sich bereits innerhalb ein- und desselben Wafers je nach gewähltem Messpunkt unterschiedlich verhalten. Allerdings tritt diese neuerliche Degradation nur bei einigen untersuchten Materialien auf. In der Mehrheit der Messungen wurden über den großen Zeitraum von 3500 Stunden nahezu vollständig stabile Lebensdauern beobachtet.

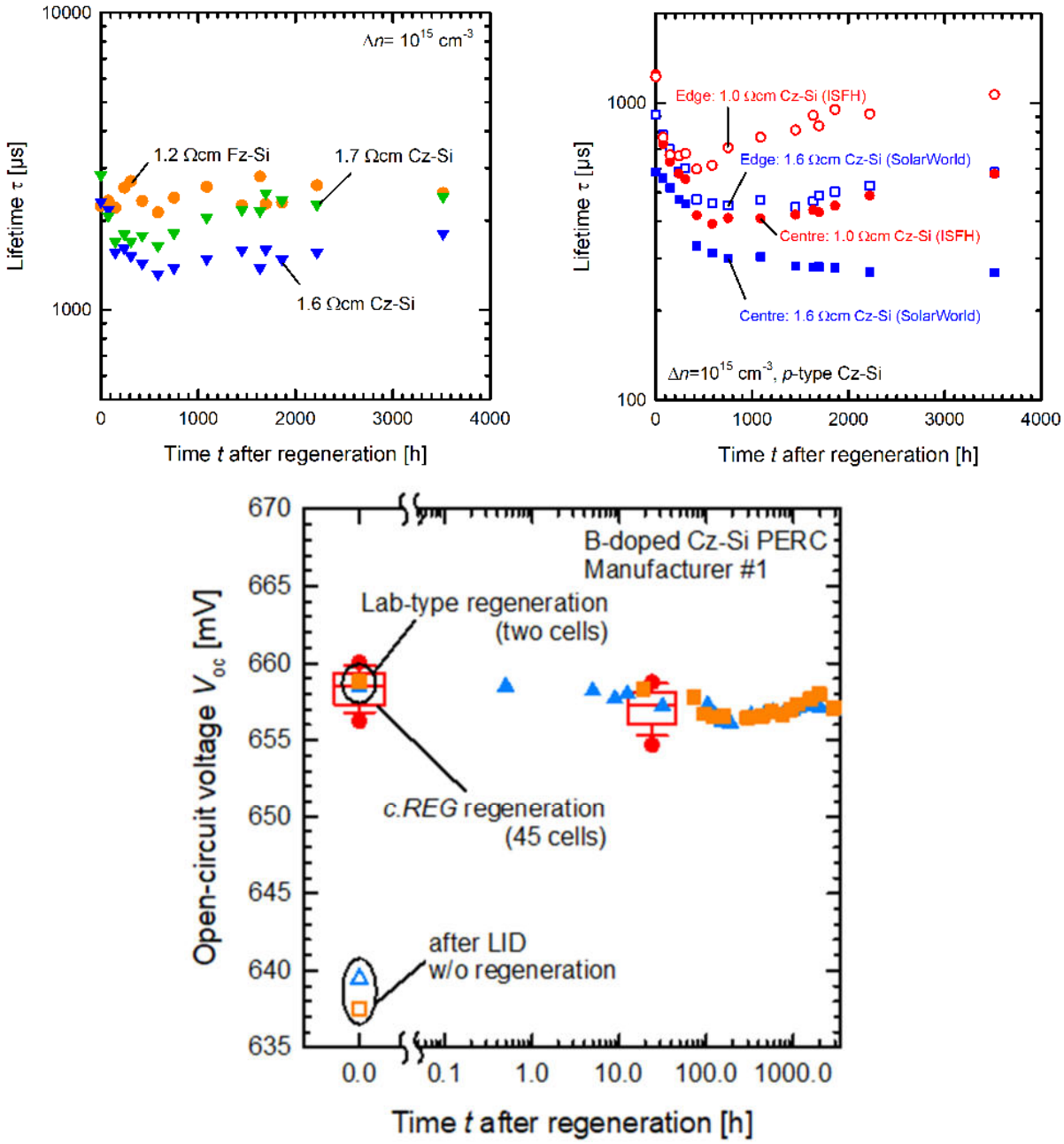


Abb. 11 links: Stabilität der Lebensdauer von verschiedenen Materialen nach erfolgter Regeneration, Langzeittest unter 0.1 Sonne Beleuchtung bei Raumtemperatur. Im Rahmen der Messungenauigkeit sind alle Materialien bis 3500 Stunden stabil. Rechts: unterschiedliches Langzeitverhalten verschiedener Punkte auf dem gleichen Wafer (rot bzw. blau), kein BO-korrelierter Defekt. Unten: Nachweis auf Zellebene, einschließlich einer größeren Charge die auf dem industriellen Regenerator c.REG behandelt wurde. Die Langzeitergebnisse liegen in den Fehlergrenzen des 24h Tests.

P-AP 2.1 Untersuchung unterschiedlicher Tunneloxide

Im Projekt ForTeS wurde die TOPCon-Technologie auf Basis eines dünnen Tunneloxids, welches nasschemisch in heißer Salpetersäure (HNO_3) gewachsen wird, und einer phosphor-dotierten amorph/kristallinen SiC_x-Schicht entwickelt. Zudem wurde gezeigt, dass dünne Tunneloxide guter elektronischer Qualität mit ozonbasierten Oxidationsverfahren erzeugt werden können. Im Projekt PEPPER wurden nun folgende alternative Verfahren untersucht bzw. weiterentwickelt:

- Nasschemische Oxidation in DI-H_2O-O_3
- Trockenchemische Oxidation mittels UV-Excimerstrahler (UV/O_3) und Quecksilberdampfstrahler (Hg)
- Thermische Oxidation (TO) im Rohrofen bei 600°C
- Plasmaoxidation (PO)

Zunächst soll auf die Entwicklung von nass- und trockenchemischen Ozon-Oxidationsprozessen eingegangen werden. Die trockenchemischen Prozesse umfassten die Erzeugung von Ozon und anderer reaktiver Sauerstoffspezies aus Luftsauerstoff mittels UV-Excimerstrahler (UV/O_3) und Quecksilberdampfstrahler (Hg). Der Excimerstrahler emittiert UV-Licht der Wellenlänge 172 nm, welches den Luftsauerstoff in Ozon und Sauerstoffradikale umwandelt, welche dann die Siliciumoberfläche oxidieren. Das Photonenspektrum des Quecksilberdampfstrahlers hingegen hat zwei Intensitätsmaxima bei 185 nm und 254 nm. Licht der Wellenlänge 185 nm erzeugt wie gewohnt Ozon und Sauerstoffradikale; konkurriert aber nun mit dem Licht der Wellenlänge 254 nm, welches Ozon wieder zersetzt. Bei beiden Strahlern lässt sich der Einfluss der Photonen durch den Lampe-Probenabstand regulieren. Dieser wurde im vorliegenden Experiment auf 0,5 cm bzw. 1,5 cm eingestellt. Zudem wurde die Expositionsdauer zwischen einer und drei Minuten variiert. In vorhergehenden Experimenten mit dem Excimerstrahler zeigte sich bereits, dass sowohl Strahler-Probenabstand und Expositionsdauer die Stöchiometrie, Dichte und Schichtdicke des Tunneloxids beeinflussen und sich dies insgesamt auch auf die Oberflächenpassivierung von TOPCon auswirkt.

Im vorliegenden Experiment wurde nun die Passivierungsqualität von n-TOPCon auf planen und texturierten Oberflächen für unterschiedliche Oxidationsmethoden verglichen. TOPCon wurde entweder bei 800°C oder 900°C getempert, wobei letztere Temperatur bei stark substöchiometrischen Tunneloxiden zu einer Degradation der Passivierungsqualität führt.

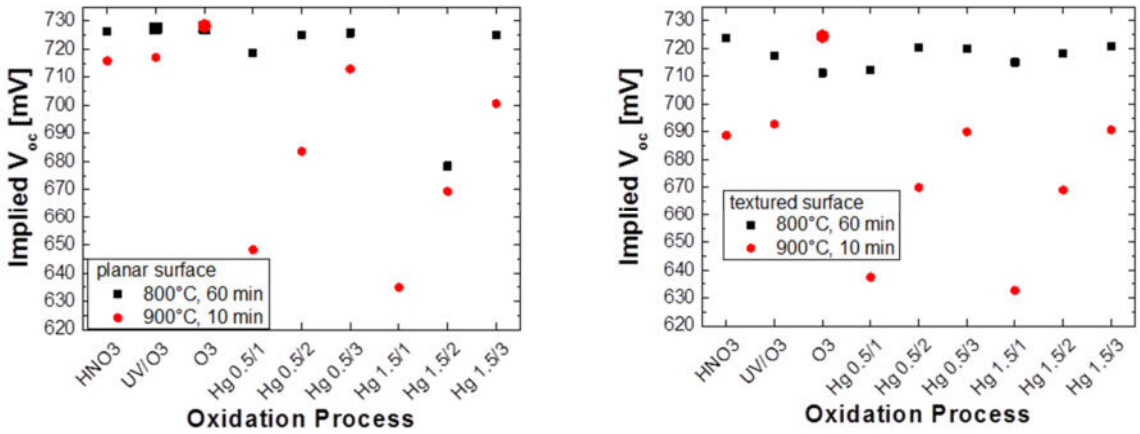


Abb. 12 Vergleich unterschiedlicher Oxidationsprozesse auf planer und texturierter Oberfläche für n-TOPCon und unterschiedlichen Aktivierungsschritten nach Wasserstoffpassivierung mit RPHP

In Abb. 12 (links) sind die implizierten Offenklemmspannungen (iV_{oc}) gemessen an n-TOPCon-Strukturen nach Tempern und Wasserstoffpassivierung aufgetragen gegenüber den einzelnen Oxidationsprozessen. Beim Quecksilberdampfstrahler zeigt sich ganz deutlich der Einfluss von Strahler-Probenabstand und v.a. Expositionsdauer (Hg 0.5/1 bedeutet 0,5 cm Abstand, eine Minute Expositionsdauer): Je länger die Expositionsdauer desto höher die iV_{oc}-Werte nach 900°C-Temperung. Die Proben, die bei 800°C getempert wurden, zeigen diesen Effekt nur deutlich für den Abstand von 1,5 cm. Der Arbeitspunkt des UV-Excimerstrahlers war 0,5 cm Abstand und drei Minuten Expositionsdauer. Hierbei wurden wie beim HNO_3 Oxid und dem Hg-Oxid sehr gute iV_{oc}-Werte bei 800°C-Temperung gemessen und eine leichte Degradation bei 900°C-Temperung festgestellt. Einzig die Proben, deren Tunneloxid im DI-H_2O-O_3 Bad gewachsen wurde, zeigten stabile iV_{oc}-Werte von 725 mV bei beiden Temperbedingungen.
Die Ergebnisse auf texturierten Oberflächen, dargestellt in Abb. 12 rechts, zeigen ähnliche Trends wie auf planen Oberflächen. Wieder wurden hohe iV_{oc}-Werte nach 800°C-Temperung für viele Oxidationsparameter erreicht, jedoch wurden für die 900°C-Temperung einzig mit dem DI-H_2O-O_3-Bad sehr gute iV_{oc} Werte von 725 mV erzielt. Für die anderen Oxide zeigte sich eine noch stärkere Degradation als auf planen Oberflächen.
Zusammengefasst wurden unterschiedliche auf Ozon basierende Oxidationstechniken evaluiert, um Tunneloxide hoher elektronischer Güte für TOPCon zu erzeugen. Die trockenchemisch erzeugten Oxide erzielten eine ähnliche gute Oberflächen-passivierungsqualität wie das HNO_3-Oxid, zeigten aber alle eine deutliche Degradierung auf texturierten Oberflächen bei 900°C-Temperung. Das DI-H_2O-O_3-Oxid hingegen ermöglichte hervorragende Passivierungen auf beiden Oberflächen und bei beiden Tempertemperaturen.

In weiterführenden Experimenten wurde nun der DI-H_2O-O_3-Oxidationsprozess optimiert und mit einem neu entwickelten thermischen Oxidationsprozess (TO) bzgl. Passivierungsqualität und Kontaktwiderständen verglichen. Dazu wurden neben der Oxidationsmethode die Dotierung der SiC_x-Schichten über den PH_3-Gasfluss (50 sccm bzw. 75 sccm) leicht variiert sowie die Tempertemperaturen im Bereich von 800-950°C variiert. Hierbei zeigte sich, dass die optimale Tempertemperatur für TOPCon mit O_3-Oxid bei 900°C liegt, während sich das Optimum für TOPCon mit TO-Oxid bei 950°C befindet. Letzteres ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das TO-Oxid, dessen Schichtdicke ca. 14-15 Å bemaß, im Vergleich zum O_3-Oxid (t_{ox} ≈ 12-13 Å) eine höhere Dichte und Stöchiometrie aufweist. In Abb. 13 sind die iV_{oc}-Werte über die dazugehörigen Kontaktwiderstände, gemessen mittels Transferlängenmethode (TLM) aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Proben mit O_3- bzw. TO-Oxid exzellent passiviert waren und niedrige Kontaktwiderstände im Bereich 1-5 mΩcm² erzielten. Die Proben mit O_3-Oxid erzielten iV_{oc}-Werte von ca. 735 mV und die Proben mit TO-Oxid iV_{oc}-Werte bis zu 743 mV. Dagegen wurden leicht höhere Kontaktwiderstände für das TO-Oxid bestimmt. Beiden Oxiden ist gemein, dass die Kontaktwiderstände für die höher dotierten Kontakte (geschlossene Symbole) leicht reduziert gegenüber den schwächer dotierten Kontakten (halboffene Symbole) waren. Dies ist vermutlich auf eine leicht höhere Oberflächenkonzentration im c-Si unterhalb des Tunneloxids zurückzuführen. Kontaktwiderstände deutlich unterhalb von 1 mΩcm² wurden nur für die Proben mit HNO_3-Oxid, die bei 900°C getempert wurden, bestimmt. Diese zeigten jedoch eine deutliche Degradation in der Passivierung.

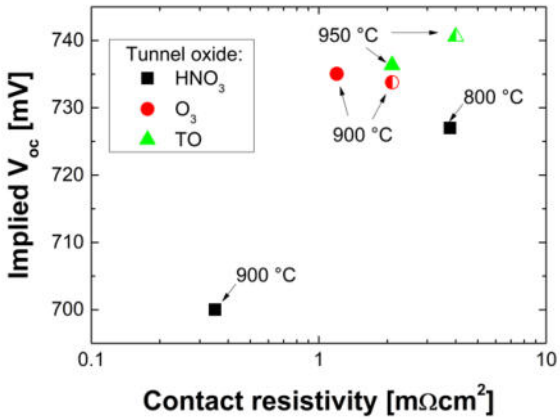


Abb. 13: Implizierte Offenklemmspannungen aufgetragen über Kontaktwiderstände. Die halb-offenen Symbole bezeichnen SiC_x-Schichten, die bei PH_3 = 50 sccm abgeschieden wurden, während die geschlossenen Symbole SiC_x-Schichten, die bei PH_3 = 75 sccm abgeschieden wurden, bezeichnen.

Zusammengefasst standen zum Zeitpunkt von Projektmonat 12 nun mehrere n-TOPCon Prozesse zur Verfügung, die hohe Offenklemmspannungen größer 730 mV ermöglichen und zugleich keinen nennenswerten Serienwiderstandsbeitrag generieren. Diese Prozesse wurden sehr erfolgreich in hocheffiziente n-Typ Solarzellen mit Bor-diffundiertem Emitter integriert und es wurden somit Wirkungsgrade von 25,8% auf 2x2 cm² (Ergebnis des Projektes 26+, FKZ) bzw. 24,5% auf 10x10 cm² großen Zellen demonstriert. Letztere Ergebnisse werden ausführlich in AP4 vorgestellt.

Anwendung auf p-TOPCon

Die obengenannten Oxidationsprozesse wurden auch zur Weiterentwicklung des Löcherkontakts (p-TOPCon) herangezogen. Da der Hochtemperaturschritt und die damit einhergehende Diffusion von Boratomen einen starken Einfluss auf die Güte von p-TOPCon haben können, wurden sowohl die Dotierung der SiC_x-Schicht als auch die Tempertemperatur variiert. In dem hier vorzustellenden Experiment wurde dann die optimale Dotierung gewählt.
Die p-TOPCon-Strukturen wurden auf glanzgeätzten und gereinigten Si-Wafern ausgebildet. Abb. 14 (links) zeigt die gemessen Rekombinationsströme (J_0) aufgetragen über der Tempertemperatur. Nach Temperung bei 850 °C erzielten alle Proben vergleichbar moderate J_0-Werte im Bereich von 22-25 fA/cm². Eine Temperung bei 900 °C führte bei den nasschemischen Oxiden zu einem Anstieg des Rekombinations-stromes auf über 30 fA/cm². Die Proben mit UV/O_3-Oxid und TO-Oxid lieferten hingegen leicht reduzierte J_0-Werte von ca. 20 fA/cm². Tempertemperaturen oberhalb von 900 °C führten zu einer starken Degradation der p-TOPCon Proben mit HNO_3, UV/O_3 und O_3-Oxid. Die Proben mit thermischem Oxid hingegen degradierten nicht und bei 950°C wurde der niedrigste J_0-Wert von 15 fA/cm² erzielt. Die Lebensdauerproben wurden anschließend metallisiert und es wurden die spezifischen Kontaktwiderstände mittels TLM-Methode gemessen. Diese sind in Abb. 14 (rechts) dargestellt. Erfreulicherweise lag eine Vielzahl der Proben im Bereich von 10-30 mΩcm², welches den Anforderungen an einen vollflächigen Kontakt vollkommen genügt. Interessanterweise führte eine höhere Tempertemperatur zu einer leichten Absenkung des Kontaktwiderstands bei Proben mit thermischem Oxid während die Proben mit UV/O_3-Oxid und O_3-Oxid stark erhöhte Kontaktwiderstände aufwiesen. Letzteres widerspricht den Erwartungen, konnte aber noch nicht nachvollzogen werden.

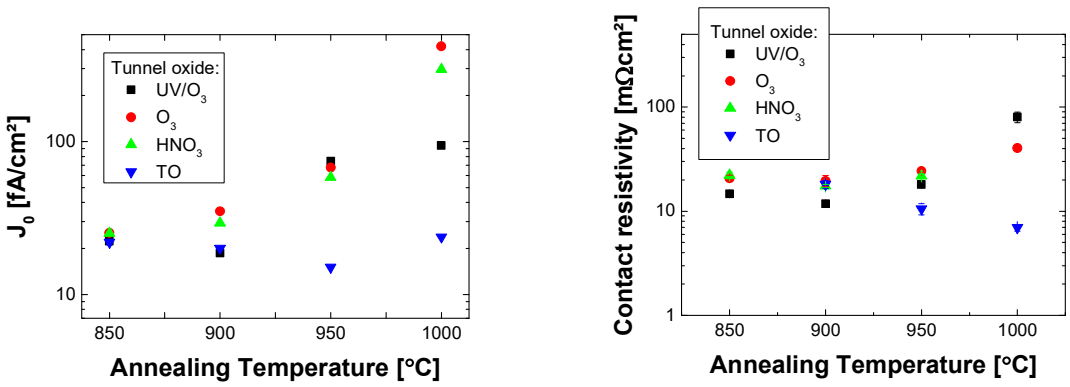


Abb. 14 Links: Vergleich unterschiedlicher Oxidationsprozesse für p-TOPCon mit unterschiedlichen Aktivierungsschritten nach Wasserstoffpassivierung mit RPHP. Rechts: Gemessene Kontaktwiderstände, die die Übergänge c-Si/TOPCon und TOPCon/Metall zusammenfassen.

Um die gemessenen Trends bzgl. der Rekombinationsströme besser zu verstehen, wurden die Dotierprofile aller Proben mittels ECV-Profiler gemessen. Exemplarisch sind die Borprofile von den Proben, die bei 950°C getempert wurden, in Abb. 15 (links) dargestellt, da sich auch für die anderen Tempertemperaturen das gleiche Verhalten zeigte. So wurde bei der jeweiligen Tempertemperatur immer die mit Abstand niedrigste Oberflächenkonzentration im c-Si für TOPCon mit thermischem Oxid gemessen. Hingegen vergleichbare Profile wurden für Proben mit den anderen drei Oxiden gemessen. Dies zeigt, dass das thermische Oxid stärker die Diffusion von Bor ins c-Si hemmt, diese jedoch nicht vollständig blockt.
Um den mittels QSSPC gemessenen J_0-Werten effektive Oberflächenrekombinationsströme, die die Rekombination an der SiO_x/Si Grenzfläche und im SiC_x(p) zusammenfassen, zuordnen zu können, wurden die Dotierprofile im c-Si in das freiverfügbare Programm „EDNA“ von PVLighthouse geladen. Unter Vorgabe verschiedener S_{eff}-Werte im Bereich von 1 cm/s bis 10^7 cm/s wurde eine J_0-S_{eff}-Kurve berechnet. Mit Hilfe der gemessenen J_0-Werte wurden die jeweiligen S_{eff}-Werte rechnerisch bestimmt. Das eindeutige Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die Proben mit thermischem Oxid die mit Abstand niedrigsten effektiven Rekombinationsgeschwindigkeiten aufweisen. Dies kann auf eine geringere Grenzflächenzustandsdichte (D_{it}) des thermischen Oxids zurückgeführt werden und/oder auf die erzielte geringere Oberflächenkonzentration, da bekannter Weise die Rekombination von dielektrisch passivierten Emitterregionen mit zunehmender Dotierstoffkonzentration an der Oberfläche erhöht ist. Der Einfluss unterschiedlicher Tunneloxide und Tempertemperaturen auf die Passivierung und den Kontaktwiderstand von p-TOPCon wurde gründlich untersucht. Es wurde festgestellt, dass ein dichteres Oxid, wie das thermische Oxid, die Diffusion der Boratome stärker hemmt und so zu der Ausbildung eines flacheren Dotierprofils im c-Si führt. Dies begünstigt die Passivierqualität des Kontakts. Diese Arbeiten wurden 2017 veröffentlicht.

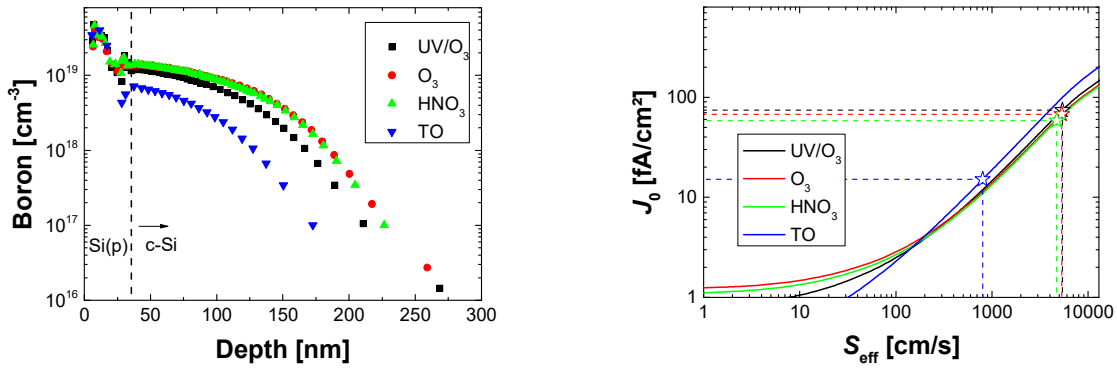


Abb. 15 Dotierprofile für unterschiedliche Tunneloxide mittels ECV-Profiler gemessen (links) und die dazugehörige Analyse der Rekombinationsparameter (rechts).

Plasmaoxidation

Zur Erlangung eines besseren Verständnisses um die weiterhin signifikanten Unterschiede in der Passivierungsqualität zwischen n- und p-TOPCon wurden Versuche in Zusammenarbeit mit centrotherm und HQ-Dielectrics zur Plasmaoxidation und Plasmanitridierung durchgeführt. Dies ist eine etablierte Technologie aus der Mikroelektronik und ermöglicht sowohl das kontrollierte Wachsen dünner Oxide von hoher Qualität bei geringer Temperatur als auch eine in-situ Nitridierung dieser Oxide, wobei Stickstoffatome an die SiO_2-Oberfläche angelagert bzw. ins Volumen eingebaut werden. Aus der Mikroelektronik ist bekannt, dass die Implementierung von nitridierten Gateoxiden die Bor-Diffusion aus dem poly-Si ins Gateoxid hemmt und somit dessen negativen Einfluss auf die Schaltcharakteristik von Feldeffekttransistoren unterdrückt.

Der hier vorzustellende Versuch umfasste die Untersuchung folgender Oxide:

- 19 Å dünnes Plasmaoxid (bezeichnet als PO)
- 19 Å dünnes Plasmaoxid welches für eine Zeit t_1 abschließend nitridiert wurde (PO + N(t_1))
- 19 Å dünnes Plasmaoxid welches für eine Zeit t_2 abschließend nitridiert wurde (PO + N(t_2))
- 12 Å dünnes thermisches Oxid, welches am ISE gewachsen wurde (TO)

Im Anschluss an die Oxidation wurde im LPCVD-Verfahren 45 nm a-Si abgeschieden und entweder mit Bor oder Phosphor per Ionenimplantation dotiert. Die Wafer wurden in N_2-Atmosphäre bei 900 °C für 10 Minuten getempert bzw. mittels „Rapid Thermal Anneal Process“ bei 1050 °C für 10 s gefeuert und wurden final mit Wasserstoff passiviert.

Abb. 16 a) zeigt die iV_{oc}-Werte für n-TOPCon nach Temperung im Ofen sowie anschließender H-Passivierung. Wie erwartet erzielte das Schichtsystem mit dem Referenzoxid iV_{oc}-Werte von ca. 730 mV. Ähnlich gute iV_{oc}-Werte wurden mit dem reinen Plasmaoxid erreicht. Jedoch lieferten die beiden nitridierten Oxide (PO + N(t)) deutlich geringe iV_{oc}-Werte zwischen 670 mV und 707 mV. Zudem war der implizierte FF (iFF) kleiner als 83% (nicht dargestellt). Dies deutet auf stärkere Rekombination in Niederinjektion hin.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für den p-Kontakt in Abb. 16 b). Wieder erzielen das ISE-Referenzoxid und das Plasmaoxid vergleichbare iV_{oc} und iFF-Werte. Jedoch liegen die Spitzenwerte für p-TOPCon mit 705 mV deutlich unter denen von n-TOPCon. Auch hier wirkte sich die Nitridierung des Plasmaoxids nicht positiv auf die Passivierung aus. Immerhin wurden mit dem kürzeren Nitridierungsprozess (N(t_1)) nur geringfügig schlechtere iV_{oc}-Werte im Vergleich zum Plasmaoxid erreicht. Eine stärkere Nitridierung des Oxids führt jedoch zu einer deutlichen Verschlechterung der Oberflächenpassivierungsqualität.

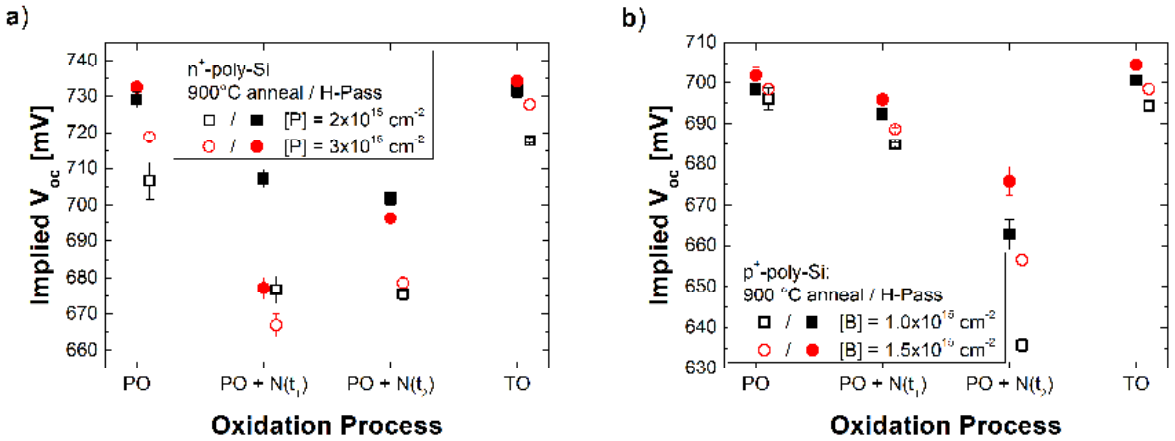


Abb. 16: Implizierte Offenklemmspannungen für a) n-TOPCon und b) p-TOPCon. Die offenen Symbole zeigen den iV_{oc} nach Temperung bei 900 °C und die geschlossenen geben den iV_{oc} nach zusätzlicher H-Passivierung an.

Zur Erlangung eines besseren Verständnisses wurden die Dotierprofile ausgewählter Proben mittels ToF-SIMS (time of flight – secondary ion mass spectroscopy) gemessen. Hierdurch

konnte die Dotierstoffverteilung am Tunneloxid sowie im c-Si sehr genau aufgelöst werden, welches mittels ECV-Profilometrie nur sehr grob aufzulösen ist. Abb. 17 a) und b) zeigen die Phosphor- bzw. Bor-Profile unterschiedlicher Proben für beide Hochtemperaturschritte. Die Phosphorprofile zeigen alle ein sehr ähnliches Verhalten unabhängig von Tunneloxid bzw. Hochtemperaturschritt. Die Verteilung der Phosphoratome im poly-Si ist sehr gleichmäßig und zur Oberfläche sowie am Tunneloxid ist ein starker Anstieg des Signals zu erkennen. Beim Übergang zum c-Si fällt die Konzentration hingegen sehr steil ab. Die Signalerhöhung an der Oberfläche ist wahrscheinlich auf den SIMS-Matrix Effekt zurückzuführen, der die Ionisierungsrate von Phosphor in der Gegenwart von Sauerstoff und Cäsium erhöht[vi]. Die deutliche Signalerhöhung am Tunneloxid ist auch teilweise durch vorherigen Effekt verursacht, deutet jedoch auch auf eine Anlagerung von Phosphoratomen an der poly-Si/SiO_x-Grenzfläche hin. Dieses Phänomen (auch pile-up genannt) ist in der Literatur [Inoue] beschrieben. Somit wirken die Tunneloxide als effektive Diffusionsbarriere und die Diffusion von Phosphor ins c-Si wird stark unterdrückt.
Bei den Bor-Profilen sind andererseits deutlich Unterschiede im Profil – insb. beim Verlauf im c-Si – zu erkennen. Die Proben mit Plasmaoxid und thermischen Oxid weisen eine deutliche Bordiffusion ins c-Si auf und je nach Temperaturprozess ergab sich ein Dotierprofil mit einer Oberflächenkonzentration von ca. $1x10^{19}$ cm^{-3} bzw. $4x10^{19}$ cm^{-3}. Die Proben mit nitridiertem Oxid wiesen hingegen einen sehr steilen Abfall der Borkonzentration im c-Si auf.
Somit lässt sich schlussfolgern, dass die gewöhnlichen Tunneloxide keine effektive Diffusionsbarriere zu Bor darstellen, diese jedoch durch Nitridierung gehemmt werden kann. Dieser Prozess wiederum erzeugte vermutlich Defekte an der SiO_x/c-Si Grenzfläche wodurch die Passivierungsqualität sowohl von n- als auch p-TOPCon erheblich reduziert wurde. Somit erfordert die Optimierung von p-TOPCon ein sehr feines Einstellen der Dotierung sowie Hochtemperaturprozesse. Die gemessenen Dotierprofile dienten zur Kalibrierung einer Prozesssimulation mittels „Sentaurus Process“, welches es nun erlaubt Vorhersagen über den Einfluss verschiedener Hochtemperaturprozesse auf die Bor-Diffusion zu treffen. Dies soll zukünftig für die weitere Optimierung von Bor-dotierten Kontakte genutzt werden.
Diese Arbeiten wurden in [31] veröffentlicht.

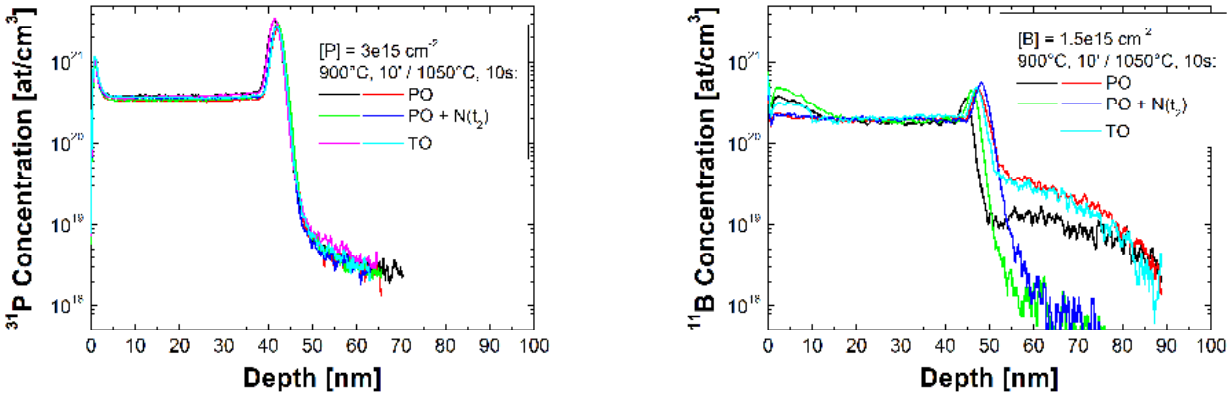


Abb. 17: links: Phosphor-Tiefenprofile und rechts: Bor-Tiefenprofile aufgenommen per ToF-SIMS.

P-AP 2.2 Abscheidung von Si-reichen SiC Schichten

Untersuchungen zur Eignung von centrotherms c.Plasma PECVD Anlagenkonzepts für die Abscheidung von TOPCon-Schichten waren ein zentraler Punkt dieses Projektes. Diese Rohrofen-PECVD Anlagen werden in der PV-Produktion erfolgreich zur Abscheidung von AlO_x- und SiN_x-Schichten verwendet und stellen ein sehr preiswertes Anlagenkonzept aufgrund niedriger Investitionskosten und geringem Platzverbrauch dar. Die Herausforderungen bei diesem Ansatz sind zum Einem die geringe Plasmaanregungsfrequenz von 40 kHz (a-Si wird üblich bei 13,56 MHz abgeschieden) und

zum anderen die Beschichtung des Boots mit leitfähigen Schichten, welche die voneinander isolierten Graphitplatten kurzschließen können.
Im Folgenden wird zunächst auf die erfolgreiche Demonstration eines TOPCon-Prozesses auf einem Horizontalboot, welches üblicherweise für Testzwecke aber nicht im Produktionsbetrieb eingesetzt wird, eingegangen. Im zweiten Teil wird die Übertragung der entwickelten Prozesse auf ein Vertikalboot, welches dem Industriestandard ähnelt, beschrieben. Im dritten Teil werden aktuelle Problemstellungen und mögliche Lösungsansätze aufgezeigt.
Die c.PLASMA Anlage wurde in Projektmonat 18 mit einer Verspätung von ca. 12 Monaten am ISE in Betrieb genommen. Im Anschluss an die erfolgreiche Abnahme der centrotherm c.PLASMA Anlage wurden Prozesse zur Abscheidung von dotierten a-SiC_x Schichten für TOPCon entwickelt. Seitens centrotherms gab es schon Erfahrungen zur Abscheidung von a-Si:H. Jedoch wurde dieser Prozess mit einem älteren Plasmageneratormodell, welches sich vom heutigen centrotherm-Standard unterscheidet, umgesetzt. Da zudem der Plattenabstand des Horizontalbootes am ISE von centrotherms Standard-Vertikalboot abweicht, konnte dieser Prozess nicht übertragen werden und es wurde ein neuer Prozess, der in einem anderen Prozessfenster arbeitet, am ISE entwickelt. Aufgrund der Spannungslimitierung des Generators wurde dessen Leistung deutlich reduziert und somit verringerte sich die Abscheiderate auf ca. 2 nm/min (zum Vergleich: SiN_x ca. 4 nm/min). Die geringe Generatorleistung bedingt auch eine reduzierte Gasausnutzung. Beide Punkte werden in Teil 2 adressiert.
Aufgrund der geringen Leistung war zu erwarten, dass bspw. Methan nicht effektiv aufgespalten wird. Vorversuche ergaben, dass die Zugabe von Methan das Plasma weiter stabilisiert. Jedoch wird Kohlenstoff nur in geringen Mengen in die a-Si Schicht eingebaut.
In einem ersten Versuch wurde der Einfluss von Methan herausgearbeitet. Dazu wurden symmetrische Lebensdauerproben beidseitig mit TOPCon beschichtet. Im Anschluss an das nasschemische Wachsen des Tunneloxids wurden ca. 30 nm dicke Phosphor-dotierte a-SiC_x Schichten abgeschieden. Hierbei wurde das Methan/Silangasflussverhältnis γ von 0 bis 3.6 variiert und der Phosphingasfluss konstant bei 3 slm gehalten. Die implizierten Offenklemmspannungen (iV_{oc}) nach Tempern und Wasserstoffpassivierung sind in Abb. 18a über γ aufgetragen. Nach dem Tempern wurde ein maximaler iV_{oc} von knapp 700 mV bei γ = 0.5 gemessen. Für höhere bzw. niedrige CH_4-Flüsse war der iV_{oc} nach Tempern deutlich geringer. Nach Wasserstoffpassivierung wurden iV_{oc}-Werte von ca. 730 mV für γ = 0.5 und γ = 3.6 gemessen. Andererseits zeigte die Probe mit reiner a-Si-Schicht nur eine marginale Verbesserung des iV_{oc} auf ca. 680 mV. Diese signifikanten Unterschiede in der Passivierungsqualität lassen sich gut mit den Dotierprofilen, die per ECV-Messung aufgenommen wurden, erklären. Aus Abb. 18 b lässt sich entnehmen, dass die elektrisch aktive Dotierstoffkonzentration der Schichten mit Kohlenstoff (γ ≥ 0.5) um einen Faktor 2-3 gegenüber der poly-Si-Schicht (γ = 0.0) reduziert ist. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die Zugabe von CH_4 im Plasma den Einbau von Phosphor in den resultierenden Si-reichen SiC_x Schichten deutlich reduziert. Somit wiesen die Proben mit SiC_x-Schicht auch ein sehr flaches Dotierprofil im c-Si auf, wohingegen eine deutlich höhere Dotierstoffmenge aus der poly-Si-Schicht ins c-Si diffundierte. Die stärker dotierte oberflächennahe c-Si(n^+) Schicht bedingt einen deutlichen Anstieg im Rekombinationsstrom aufgrund erhöhter Augerrekombination sowie einer erhöhten Rekombinationsgeschwindigkeit (S_{eff}) an der Si/SiO_x-Grenzfläche. Der Anstieg von S_{eff} mit zunehmender Oberflächenkonzentration ist ein bekanntes Phänomen, welches für dielektrische Passivierschichten detailliert beschrieben wurde.

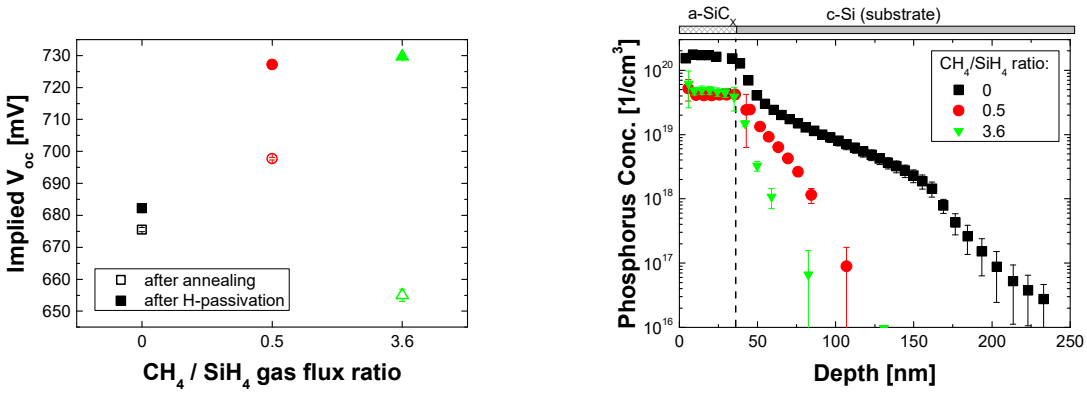


Abb. 18: a) Implizierte Offenklemmspannung aufgetragen über das Methan/Silan-Gasflussverhältnis. b) Die zugehörigen Dotierprofile wurden per ECV-Messung nach Tempern aufgenommen.

Die relativ geringen iV_{oc}-Werte für die poly-Si-Schicht (γ = 0.0) ließen sich auf eine zu starke Dotierung der poly-Si-Schicht und der damit verbundenen Ausdiffusion ins c-Si zurückführen. Im Folgenden wurde die Dotierung der poly-Si-Schicht mittels Variation des PH_3-Gasflusses auf Passivierqualität hin optimiert. Zudem wurde das HNO_3-Tunneloxid durch den thermischen Tunneloxid-Prozess, der in AP2.1 beschrieben wurde, ersetzt. Letzteres verbreiterte das Prozessfenster bzgl. Dotierung und Hochtemperaturschritt. Diese Ergebnisse sind in Detail im HJB 4 beschrieben.
Abb. 19 a) zeigt die Ergebnisse eines Lebensdauertests, der zum Ziel hatte, sowohl die beiden Tunneloxide miteinander als auch die c.PLASMA SiC_x-Schicht (γ = 0.5) mit der SiC_x-Schicht aus der Labor-PECVD-Anlage AK400, die im Rahmen des BMWi Projektes ForTeS entwickelt wurde, zu vergleichen. Es ist klar zu erkennen, dass TOPCon mit SiC_x-Schicht aus der c.PLASMA Anlage eine deutlich höhere Passivierqualität erzielt, welches vermutlich auf eine bessere Schichtqualität zurückzuführen ist. Die per spektraler Ellipsometrie gemessenen Bandlücken (1.43 eV im Vergleich zu 1.84 eV) deuten darauf hin, dass deutlich weniger Kohlenstoff in der SiC_x-Schicht, abgeschieden an der c.PLASMA Anlage, vorhanden ist. Des Weiteren zeigte sich, dass die Verwendung des thermischen Tunneloxids die Passivierung weiterhin verbessert. Mit der Kombination aus TO und SiC_x-Schicht aus der c.PLASMA Anlage konnten sogar Lebensdauern, die über dem parametrisierten Augerlimit für c-Si liegen, gemessen werden. Neben der Passivierqualität wurde auch der Kontaktübergangswiderstand zwischen Metall/TOPCon/c-Si mittels TLM-Methode gemessen. Dazu wurde ein Schichtstapel bestehend aus Ti/Pd/Ag aufgedampft und strukturiert. Die Kontaktwiderstände, die für diese vier Proben gemessen wurden, lagen im Bereich von 2-5 mΩcm² und sind somit vernachlässigbar klein für eine Anwendung als vollflächigen Kontakt. Diese Arbeiten wurden in Solar Research Letters veröffentlicht.
Des Weiteren wurde die Homogenität der Abscheidung über das Horizontalboot untersucht. Dazu wurde zunächst die Passivierung und Schichtdicke auf sägeschadengeätzten 156er Cz n-Typ Wafern untersucht. Dieser Versuch ergab, dass die über 22 Wafer gemittelte Schichtdicke im Bereich von 34.5±1.9 nm lag. Zudem wurde iV_{oc}-Werte von 719±2 mV vor H-Passivierung gemessen. Im zweiten Versuch anschließend die Passivierqualität auf texturierten Cz Wafern untersucht. Hierzu wurden insgesamt 40 156er n-Typ Cz Wafer beidseitig texturiert und anschließend an Reinigung und Herstellung des Grenzflächenoxids mit 15 nm a-Si(n) im Horizontalboot beschichtet. Die Wafer wurden dann bei 900°C getempert und die Wasserstoffpassivierung wurde mittels Abscheidung von Al_2O_3:H per Fast-ALD und anschließendem Formiergasanneal (FGA) realisiert. Die Lebensdauer der Proben wurde mittels QSSPC gemessen und die daraus extrahierten implizierten Offenklemmspannungen (iV_{oc}) und Füllfaktoren (*iFF*) wurden den jeweiligen Nestern des Horizontalboots zugeordnet (siehe Abb. 19b). Es wurden iV_{oc}-Werte im Bereich von 730 mV bis 739 mV gemessen und der Mittelwert betrug 734,9 ± 2,6 mV. Somit wichen die gemessen Werte nur um maximal 0,7% vom Mittelwert ab.

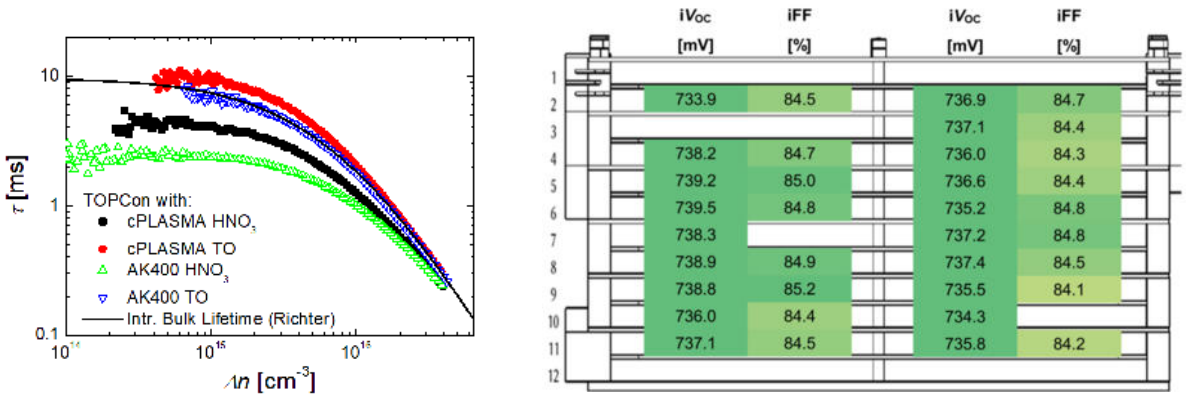


Abb. 19: a) Lebensdauercharakteristik als Funktion der Überschussladungsträgerkonzentration für TOPCon-Strukturen mit unterschiedlichem Tunneloxid bzw. unterschiedlicher SiC_x-Schicht. b) Verteilung der iV_{oc} und iFF-Werte über den Carrier.

Im zweiten Teil wird über die Umsetzung des entwickelten a-Si Prozesses auf ein 144er Vertikalboot, welches in Abb. 20 dargestellt ist, berichtet. Letzteres ist hinsichtlich Anordnung der Platten und des Plattenabstands identisch zu centrotherms Standardbooten und unterscheidet sich von diesen prinzipiell nur in der Anzahl der Wafernester (144 Slots gegenüber 320 Slots). Somit ist dies ein guter Indikator dafür, ob der Prozess sich auch auf eine Industrieanlage umsetzen ließe.

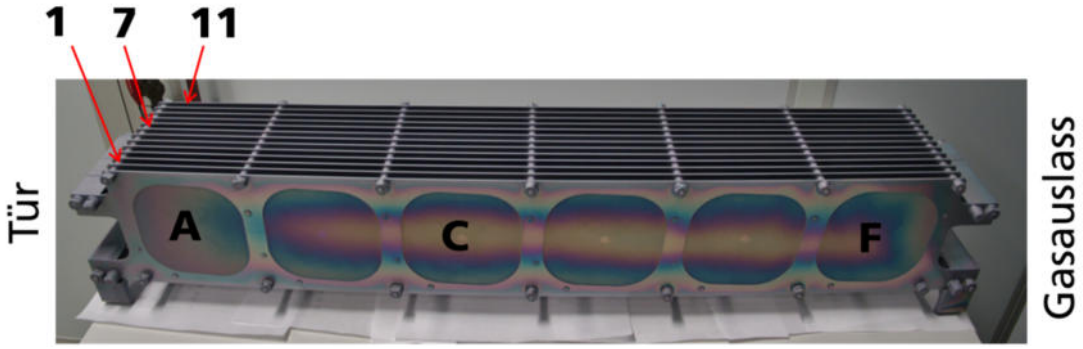


Abb. 20: Foto eines Vertikalboots, welches 144 Stück 156er Wafer fasst. Die im Versuch verwendeten Positionen sind entsprechend gekennzeichnet.

Im Vergleich zum Horizontalboot ist der Plattenabstand von 13 mm auf 11 mm beim Vertikalboot verringert. Der Effekt des Plattenabstandes auf die Abscheidung wurde durch einen Vergleich zweier Horizontalboote, die einen Plattenabstand von 13 mm bzw. 11 mm aufwiesen, untersucht. In Abb. 21 (links) sind die Spannungsverläufe für die jeweiligen Bootkonfigurationen dargestellt. Durch Verwendung eines geringeren Plattenabstands stieg die Bias-Spannung von ca. 450 V auf ca. 550 V erheblich an und lag somit sogar über der angegebenen maximalen Bias-Spannung von 500 V des Plasmagenerators. Insbesondere beim Übertrag des Prozesses auf das Vertikalboot zeigte sich, dass der Arbeitsbereich des Prozesses am Limit des Generators lag und somit keine stabilen Plasmabedingungen erzeugt werden konnten. In Abb. 21 (rechts) sind exemplarisch die Spannungsverläufe für zwei unterschiedliche Prozesse gezeigt. Die rote Kurve zeigt den Spannungsverlauf eines a-Si:H-Prozesses bei einer Leistung von 900 W, welches einer deutlichen geringeren Leistungsdichte im Vergleich zum Prozess auf dem Horizontalboot entspricht. Es ist gut zu erkennen, dass die Bias-Spannung zu Anfangs deutlich über 550 V anstieg und einige Schwankungen aufwies, die auf instabile Plasmabedingungen zurückschließen lassen. Dies resultierte in einer inhomogenen Abscheidung (Schichtdicke schwankte von 35 nm bis 65 nm) mit zugleich geringer Abscheiderate. Die Plasmabedingungen konnten durch Zugabe von CH_4, welches einen Teil des H_2 ersetzte, deutlich stabilisiert werden. Die blaue Kurve zeigt den zugehörigen

Spannungsverlauf, der im Gegensatz zum Prozess ohne Zugabe von Methan deutlich stabiler ist. Wichtig ist zudem, dass dieser Prozess bei einer Leistung von 2500 W lief und somit erheblich höhere Abscheideraten erzielt werden konnten. Wie oben erwähnt, führt jedoch die Zugabe von Methan zu einer Reduktion der Dotiereffizienz. Daher wurde im Folgenden ein reaktionsneutrales Gas anstelle von Methan verwendet, um das Plasma zu stabilisieren und weiterhin hohe Leistungen einkoppeln zu können.

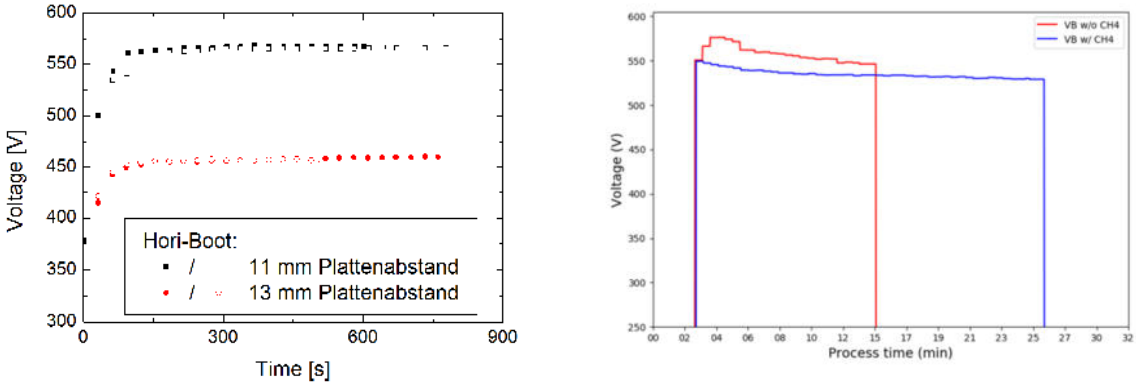


Abb. 21: Zeitliche Verläufe der Bias-Spannung gemessen an Horizontalbooten mit unterschiedlichen Plattenabständen (links) sowie auf dem Vertikalboot bei unterschiedlichen Prozessbedingungen (Zugabe von CH_4).

Im Folgenden wird ein repräsentativer Versuch zur Evaluation der Homogenität des PECVD-Prozesses über das Vertikalboot vorgestellt. Dazu wurden ausgewählte Positionen im Boot (Tür / Mitte / Gasauslass bzw. vorne / Mitte / hinten) mit Prozesswafern belegt, während die restlichen Positionen mit Dummy-Wafern aufgefüllt wurden.
Abb. 22 (links) zeigt den Verlauf der per Ellipsometrie gemessenen a-Si Schichtdicke über Position der Wafer im Vertikalboot. Die Symbole unterscheiden zwischen markierter Seite (ms) und weißer Seite (ws). Letztere wurde als Erstes beschichtet und weist eine höhere Schichtdicke im Mittel von ca. 102 nm als die als Zweites beschichtete Seite (85 nm) auf. Diese Abweichung der Schichtdicken ist ein bekanntes Phänomen von Rohr-PECVD Anlagen und ist darauf zurückzuführen, dass der Kontakt zwischen Pin und Wafer durch die erste Beschichtung verschlechtert und somit die eingekoppelte Plasmaleistung effektiv reduziert wurde. Dieses Verhalten wurde auch im dritten Halbjahresbericht bei der Abscheidung von SiN_x mit dem Horizontalboot beschrieben. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Wafer, die in der Nähe des Gasauslasses positioniert waren, deutlich geringere Schichtdicken von ca. 90 nm bzw. 78 nm aufwiesen. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Prozessgase, die nahe der Tür eingelassen werden, bereits teilweise verbraucht waren. Eine Anpassung der Taktzeiten des Plasmagenerators kann den Gasverbrauch auf den vorderen Positionen verringern und somit eine homogenere Abscheidung ermöglichen.
Abb. 22 (rechts) zeigt iV_{oc}-Werte, die vor bzw. nach der Wasserstoffpassivierung gemessen wurden, über die Waferpositionen. Vor H-Passivierung erzielten die Wafer der Spalten A und C iV_{oc}-Werte über 705 mV während die iV_{oc}-Werte der Wafer der Spalte F im Bereich von 690 mV bis 700 mV schwankten. Zwar korrelieren die iV_{oc}-Werte mit den a-Si Schichtdicken, jedoch ist vielmehr davon auszugehen, dass nicht nur die Abscheiderate, sondern auch der Einbau von Phosphor in die Schicht reduziert war. Dies ist darin begründet, dass die Passivierung von TOPCon vor Wasserstoffpassivierung stark von der verwendeten Dotiergasmenge abhängt. Nach H-Passivierung erzielten alle Proben (bis auf A02b, die nur einseitig beschichtet wurde) sehr hohe iV_{oc}-Werte von 740 mV. Zudem wurden die Schwankungen in der Passivierungsqualität nach Tempern durch den Wasserstoffspendeprozess ausgeglichen.

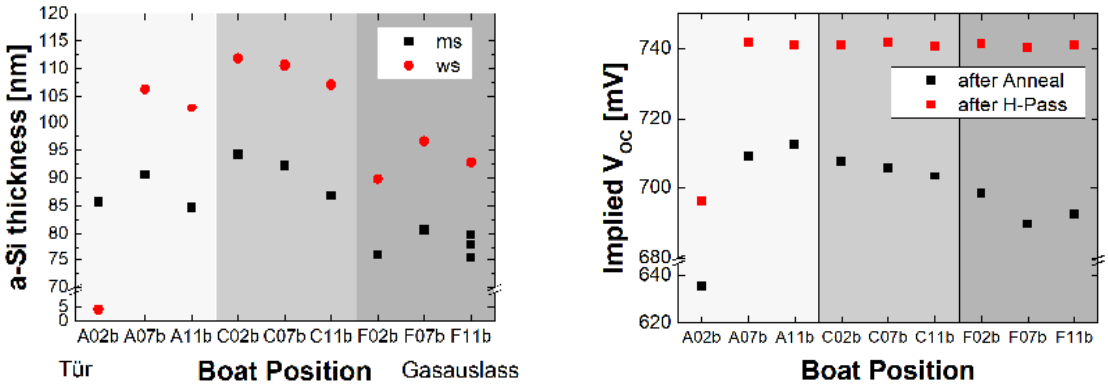
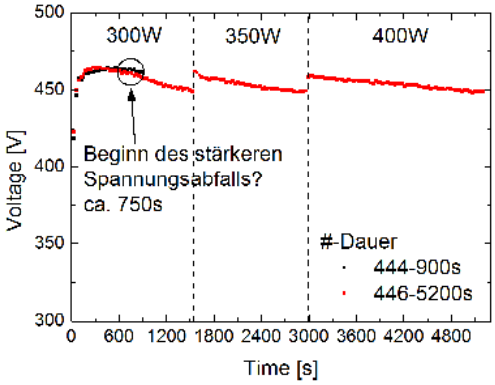


Abb. 22: Gemessene a-Si Schichtdicke (links) bzw. per QSSPC bestimmte iV_{oc} Werte (rechts) aufgetragen über die Position des Wafers im Vertikalboot.

Zusammengefasst wurde gezeigt, dass mittels der c.PLASMA PECVD-Anlage Phosphor-dotierte a-Si Schichten homogen abgeschieden werden können. Integriert in eine TOPCon Struktur konnten somit iV_{oc} von bis zu 739 mV auf Cz Wafern mit texturierter Oberfläche gemessen werden. Die vorgestellten Ergebnisse unter Verwendung des 144er Vertikalboots zeigten die prinzipielle Machbarkeit der Umsetzung dieses Prozesses auf eine industrielle Anlage. Ein weiteres wichtiges Ergebnis hierbei war, dass >100 nm dicke Schichten nicht blisterten und diese somit mittels Siebdruck-Metallisierung kontaktiert werden können. Weiterführende Experimente zeigten jedoch auch einige Problemstellungen auf, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Die Lebensdauer des Bootes bzw. dessen maximale Beschichtungszeit / -dicke wurde parallel zu den Experimenten evaluiert. Hierbei zeigte sich, dass während der Abscheidung neben den Wafern und Graphitplatten auch die Keramikisolatoren, die die einzelnen Graphitplatten voneinander isolieren, beschichtet wurden und diese somit nach einigen Prozessen sehr leitfähig wurden und die Platten kurzschlossen. In Abb 23 (links) sind die zeitlichen Verläufe der Bias-Spannung für einen kurzen und längeren Prozess aufgetragen. Bei dem längeren Prozess ist gut zu erkennen, dass die Bias-Spannung nach initialem Anstieg monoton abfiel. Nach ungefähr 1500 s wurde dann manuell die Generatorleistung um 50 W erhöht, um konstante Abscheidebedingungen soweit wie möglich zu gewährleisten. Nach weiteren 1500 s musste jedoch wieder die Leistung um 50 W auf nun 400 W erhöht werden. Geschieht diese Anpassung der Leistung nicht, resultierte dies in einer deutlich reduzierten Schichtdicke. Jedoch ist diese starke Abnahme der Bias-Spannung ein klares Signal, dass die maximale Beschichtungszeit des Bootes erreicht ist. Je nach Bootkonfiguration und Beschichtungszeit der einzelnen Prozesse wurde die Lebensdauer der Boote zu fünf bis zehn Prozessen bestimmt. Die leitfähige Beschichtung der Keramikisolatoren kann zwar in einem Ätzbad wieder entfernt werden und ermöglicht somit den Weiterbetrieb des Bootes, jedoch wäre dies keine praktikable Lösung für eine industrielle Umsetzung dieses Verfahrens. In fortführenden Arbeiten soll der Einsatz von alternativen Keramikisolatoren untersucht werden.

Eine weitere technische Herausforderung – insb. bei der Abscheidung von >100 nm dicken a-Si:H Schichten, ist der Umgriff der Beschichtung auf die nicht zu beschichtende Seite. Abb. 23 (rechts) zeigt ein Foto der Rückseite eines Wafers, die eigentlich nicht beschichtet sein sollte. Da der Wafer vorab mit SiN_x beschichtet wurde, ist der Umgriff der Abscheidung optisch deutlich zu erkennen. Bei Abscheidungen von 100-150 nm wurden auf der Rückseite eine bis zu 5 nm dicke a-Si-Schicht gemessen. Insbesondere zeigte sich diese Problematik bei der Verwendung des Vertikalboots, da die Platten Aussparungen aufweisen und somit zwischen den Rückseiten der Wafer ein parasitäres Plasma brennen kann. Durchgehende Platten würden dieses Problem entschärfen, jedoch auch das Gesamtgewicht des Bootes signifikant erhöhen. Da unter Verwendung eines Horizontalbootes, wo die Wafer in geschlossenen Nestern liegen, auch ein leichter Umgriff am Rand festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass immer ein minimaler Umgriff verbleibt.



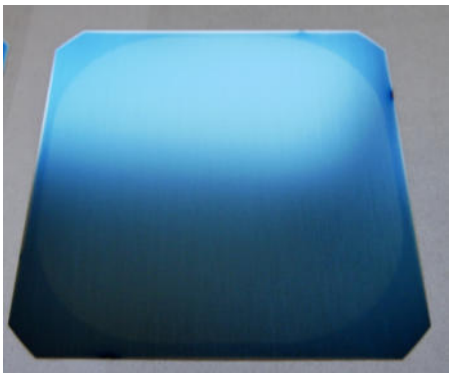


Abb. 23: Links: Zeitlicher Verlauf der Bias-Spannung dargestellt für eine kurze und lange Prozessdauer. Rechts: Foto von der Rückseite eines Wafers, der auf der Vorderseite beschichtet wurde.

P-AP 2.3 Untersuchung thermisches Ausheilen und Wasserstoffpassivierung

Die Wasserstoffpassivierung, die sich dem Hochtemperaturschritt anschließt, ist ein essentieller Bestandteil des TOPCon-Prozesses ist, da diese die Passivierung erheblich verbessern kann. Zu Beginn dieses Projektes war die atomare Wasserstoffpassivierung im Rohrofen bei 400 °C für 30 Minuten (Remote Plasma Hydrogen Passivation, RPHP[vii]) der Standardprozess am ISE. Dieser wurde auch fortlaufend im Projekt als Referenzprozess verwendet, stellt jedoch nur bedingt einen industriell umsetzbaren Prozess dar[viii]. Daher wurden dielektrische Schichten, wie z.B. SiN_x oder AlO_x, als Wasserstoffspender evaluiert. In Abb. 24 ist der Einfluss unterschiedlicher Wasserstoffpassivierprozesse auf die Passivierung von n-TOPCon Proben dargestellt. Ein Formiergasanneal (FGA) verbesserte leicht die Passivierung der n-TOPCon Proben nach dem Hochtemperaturschritt (bezeichnet mit „Anneal“). Da dieser Prozess Wasserstoff nicht aufspaltet, sondern nur molekular bereitstellt, ist eine Hypothese, dass die leichte Verbesserung der Passivierung weniger auf die Passivierung von Defekten mit Wasserstoff, sondern auf die Relaxation der Schichtspannungen innerhalb der TOPCon-Struktur zurückzuführen sind. Hingegen ist der RPHP-Prozess, der atomaren Wasserstoff bereitstellt, sehr effektiv und verbesserte den iV_{oc} auf über 725 mV. Die Abscheidung von SiN_x:H mittels PECVD verbesserte bereits auch die Lebensdauer der Proben. Zur Erlangung optimaler Passivierung ist jedoch ein nachgelagerter FGA-Schritt notwendig. Hierbei wird der atomare Wasserstoff aus der SiN_x Schicht in den Wafer diffundiert und passiviert vermutlich dabei Defektzustände an der Si/SiO_x Grenzfläche. Alternativ zum FGA-Schritt kann der Wasserstoff aus der SiN_x:H-Schicht auch per Feuerprozess freigesetzt werden. Dies ist die aktuell bevorzugte Prozesssequenz, da somit zeitgleich die Kontaktausbildung von Siebdruckpasten und H-Passivierung von TOPCon ermöglicht wird.

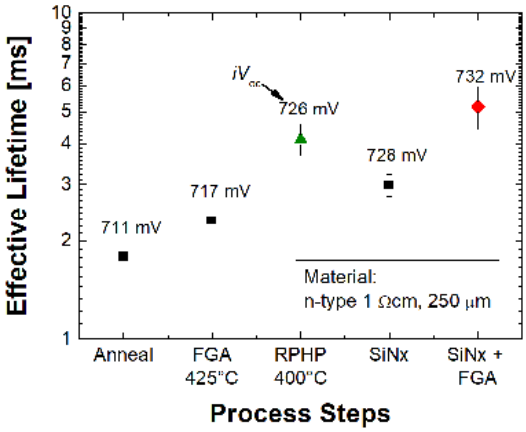


Abb. 24: Einfluss der unterschiedlichen Wasserstoffpassivierprozesse auf die Passivierung von n-TOPCon. Das grüne Dreieck bezeichnet den Referenzprozess RPHP und der rote Diamant den im Projekt entwickelten H-Spendeprozess.

P-AP 3.1 Evaluation unterschiedlicher TCO Schichten

Im Projekt wurde das Sputtern von TCOs (transparent conductive oxides) als ein mögliches industriell umsetzbares Kontaktierverfahren erkannt. Dies hat den Vorteil, dass erheblich dünnere Schichten im Vergleich zur durchfeuernden Siebdruckmetallisierung verwendet werden können. Zudem fungiert das TCO als optische Zwischenschicht und stellt zudem eine hohe Querleitfähigkeit zur Verfügung und ermöglicht somit sowohl die monofaziale als auch bifaziale Ausbildung der Rückseitenmetallisierung. Es wurden verschiedene TCO Schichten, AZO, ITO versuchsweise evaluiert. Parallel wurde ein Metallisierungskonzept entwickelt, welches geringe Kontaktwiderstände und gute Lötbarkeit, sowie Temperaturstabilität >300°C aufzuweisen hat.
Die Untersuchung der Sputterschäden ausgewählter ITO Schichten ließ Schlüsse zu deren Reduzierung im Beschichtungsprozess zu. Im Hinblick auf eine mögliche Integration in Solarzellen wurde die Schichtdicke von vormals 200nm auf 100nm variiert. Dies war mit einer Parameteranpassung verbunden. Die Prozesse wurden im Bereich von durchschnittlich +-3% von run to run reproduziert.
Zu Beginn der Arbeiten wurden die Beschichtungsprozesse für Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Aluminium dotiertes Zink-Oxid (AZO) entwickelt. Auf diese Weise wurden etwa 200 nm dicke ITO- und AZO-Schichten mit einem minimalen spezifischen elektrischen Widerstand von 4,7E-4Ωcm bzw. 1,3E-3Ωcm hergestellt. Deren über den Wellenlängenbereich von 400nm bis 1250nm gemittelte Transmission liegt bei 83% und 85%.
Durch weitere Anpassung der Prozessparameter konnten TCOs auf Silizium-Wafern abgeschieden und weiterführenden Tests bei Fraunhofer ISE unterzogen werden. Der Übergangswiderstand für das AZO-Schichtsystem war mit ρ_c > 100 mΩcm^2 nicht optimal (Bestimmung durch FHG ISE). Es wurde daher der Fokus auf die ITO Schichten gelegt.
Im Rahmen der weiteren Schichtoptimierung brachte die Verkürzung des Weges zwischen Sputterquelle (TCO) und dem Heizer im Beschichtungsprozess den Vorteil, dass dadurch die abgeschiedene Schicht weniger mit Wassermolekülen (Desorption) beaufschlagt wird. Die Prozessparameter für die ITO Schicht wurden unter Reproduktion der wesentlichen Schichteigenschaften iterativ angepasst. Es konnte kontinuierlich die Haftung von Al auf ITO verbessert werden.
Ein weiteres Ziel der Arbeiten ist die Reduktion von Sputterschäden an der auf den Wafern vorliegenden Oxidschicht. Dafür wurde Zunächst ein der TCO-Beschichtung vorgelagerter Ätzschritt abgeschwächt, da Haftungsprobleme ausgeschlossen werden sollten. Im weiteren Verlauf zeigte sich, dass es möglich ist, den Ätzschritt komplett einzusparen. Die Erhöhung der Heizleistung steigert die Transmission von 70% auf 80%. Die wesentlichen Schichteigenschaften konnten somit in diesem Arbeitspaket auch für Solarzellenintegrationen auf die erforderliche reduzierte Schichtdicke von 100nm erzielt werden.

Weiterhin erfolgte der Übergang von TOPCon auf 165nm poly-Si-Wafer, -der voraussichtliche Anwendungsfall für den entwickelten Beschichtungsprozess. Die spezifischen elektrischen Widerstände der Schichten wurden auf Werte im Bereich von 4-5E-4 Ωcm eingestellt. Die Minimierung der Leistung beim Ätzschritt brachte nur eine marginale Verbesserung. Deshalb wurde in die folgenden Versuche ohne diesen durchgeführt. Parallel wurde die Sputterleistung versuchsweise abgesenkt, wodurch Sputterschäden verringert werden konnten. Der Sauerstoffgehalt wurde innerhalb von ±12,5% variiert. Dies entspricht einer Variation um das Optimum von Transmission vs. Elektrischer Widerstand. Der Einfluss auf die Sputterschäden ist weiterhin zu untersuchen. Die Kernparameter für die TCO Beschichtung belaufen sich auf 12%-37% Sauerstoff und 20% Heizleistung.
Die spezifischen elektrischen Widerstände der ITO-Schichten liegen bei Werten im Bereich von 3 bis 5E-4Ωcm. Die über den Messbereich gemittelten Transmissionen auf Glas liegen bei über 85%. Diese Konstellation stellt eine günstige Ausgangsposition für alle weiteren Arbeiten dar. Aus dem Verlauf der Versuche ergibt sich das Prozessfenster für ITO gemäß Tabelle 1.

Tabelle 1: Prozessfenster für ITO, nach abgeschlossener Optimierung

Kriterium Transmission	**Kriterium el. Schicht- Wider-stand**	**Heizleistung (Temperatur)**	**Gaskonstella-tion Sauerstoff**	**Sputterleis-tung**
85% (+-5%)	4,5E-4 Ωcm (+-6%)	20% (100°C) (+-8%)	37,5%-12,5%	1,0kW-1,5kW

Da in diesem Projekt ausschließlich Solarzellen mit passivierendem Rückseitenkontakt entwickelt werden, lässt sich die Sputterschädigung durch Verwendung einer ca. 30-40 nm dicken poly-Si Schicht vermeiden (minimieren). In Verbindung mit gesputterter Metallisierug konnten Kontaktübergangswiderstände im Bereich 5-10 mΩcm² nach Tempern bei 250°C erzielt werden, wodurch Meilenstein 5 erfüllt wurde.

P-AP 3.2 Rückseiten-Metallkontakt

Im Laufe dieses Projekts wurden verschiedene Metallisierungsstrategien, die entweder auf PVD-Verfahren (physical vapor deposition) oder Siebdruckkontaktierung fußten, untersucht. Als alternatives PVD-Verfahren zur Sputterabscheidung eines TCO/Metallschichtstapels (siehe AP3.1), wurde die direkte Beschichtung von TOPCon mit aufgedampftem Aluminium getestet. Dieses Verfahren verspricht tendenziell niedrigere Fertigungskosten, stellte sich jedoch als ungeeignet heraus, da die Aluminiumschicht eine hohe parasitäre Absorption im IR-Bereich auszeichnet und somit eine Zelle mit passivierendem Rückseitenkontakt optisch ähnlich schlecht wie eine Al-BSF Zelle ist. Im Laufe des Projekts, aber auch in der PV Community, stellte sich heraus, dass die Kontaktierung von TOPCon mittels durchfeuernder Siebdruckpasten das aktuell bevorzugte Metallisierungsverfahren ist. Da erst gegen Projektende >100 nm dicke TOPCon-Schichten abgeschieden werden konnten, wurde zwischenzeitlich die Siebdruckkontaktierung von 40 nm TOPCon/ITO/SiN_x-Schichtstapeln untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die damalige Pastengeneration, die zur Kontaktierung von Phosphoremittern entwickelt wurde, die Passivierung von 40 nm TOPCon, auch unter Verwendung einer 150 nm dicken ITO-Pufferschicht, erheblich degradierte. TLM-Messungen ergaben, dass zwar geringe Kontaktwiderstände von ca. 1 mΩcm^2 zwischen ITO und Ag-Paste vorlagen, jedoch wurde der Kontaktwiderstand zwischen TOPCon und ITO – ähnlich wie in AP 3.1 beschrieben – durch den Feuerschritt massiv erhöht. Die Arbeiten zur Kontaktierung dicker TOPCon-Schichten waren dann nicht mehr Gegenstand dieses Projektes. Die mit diesem Verfahren hergestellten Zellen werden in AP4 vorgestellt.

P-AP 4.1 Integration in p-Typ Zellkonzept - Weiterentwicklung PERC

Ziel dieses APs war die Entwicklung eines Prozessflusses zur Fertigung großflächiger Solarzellen, der die TOPCon-Schichten der c.PLASMA Anlage integriert sowie industrierelevante Metallisierungstechnologien implementiert. Da diese Technologien erst gegen Ende des Projektes zur Verfügung standen, wurde zunächst der bereits bestehende Zellprozess für 2x2 cm² große Hocheffizienzzellen auf ein Zellformat von 10x10 cm² skaliert und vereinfacht. Während im ersten Schritt die Metallisierungsverfahren der Hocheffizienzzellen (Photolithographie und PVD-Prozesse) übernommen wurden, wurde im zweiten Schritt die Metallisierung der Vorderseite mittels Laserablation und Galvanikabscheidung von NiCuAg eingeführt. Gegen Ende des Projektes wurden Zellen im Format 156x156 mm^2 hergestellt.
Die Zellstruktur umfasst einen homogenen Boremitter, der einen Schichtwiderstand von 100 Ω/sq bzw. 130 Ω/sq hat und mit Al_2O_3/SiN_x passiviert ist. Der 100 Ω/sq Emitter hat eine höhere Oberflächenkonzentration als der 130 Ω/sq Emitter und weist somit einen höheren Rekombinationsstrom im passivierten Bereich auf (J_{0e} ~ 30 fA/cm² vs. J_{0e} ~ 15 fA/cm²). Jedoch schirmt der 100 Ω/sq Emitter die Rekombination am unpassivierten Metall-Halbleiterkontakt besser ab ($J_{0,met}$ ≈ 1100 fA/cm² vs. $J_{0,met}$ ≈ 1800 fA/cm²). Auf der Rückseite ist TOPCon als vollflächiger Rückseitenkontakt ausgebildet. Neben dem damaligen Standardprozess, wobei das Tunneloxid in heißer HNO_3-Säure gewachsen wurde, wurden die in AP 2.1 beschriebenen Prozesse (O_3-Oxid und thermisches Oxid) verwendet. Die letzteren beiden Prozesse reduzieren den Rekombinationsstrom an der Rückseite von ~7 fA/cm² auf ~1-3 fA/cm².
In Abb. 25 sind die Solarzellenergebnisse vor der Beschichtung mit MgF_2 dargestellt. Aufgrund der geringen Anzahl an gemessenen Solarzellen, wird hier auf eine detaillierte Analyse und Interpretation der Ergebnisse verzichtet. Auffällig ist, dass die Solarzellen mit 100 Ω/sq bzw. 130 Ω/sq Emitter vergleichbare Offenklemmspannungen von ca. 709 mV erzielten. Dies ist eine Folge der in diesem Fall außerordentlich gut funktionierenden Passivierung des 100 Ω/sq Emitters (20-25 fA/cm^2), sowie der etwas geringeren Rekombination in den metallisierten Bereich im Falle des 100 Ω/sq Emitters. Durch die neu eingeführten TOPCon Prozesse (O_3 bzw. TO) wurde die Rekombination an der Rückseite fast vollständig unterdrückt, da jedoch der Rekombinationsstrom an der Vorderseite deutlich höher ausfiel, ergab sich für beide Variationen nur eine leichte Steigerung der Offenklemmspannung auf bis zu 713 mV.
Die gemessenen pFF-Werte deuten an, dass der 130 Ω/sq Emitter weniger Rekombination in Niederinjektion aufweist, jedoch war der Füllfaktor der Solarzellen nicht signifikant erhöht, da die gemessenen Serienwiderstände im Durchschnitt um ca. 0,1 Ωcm² höher ausfielen.
Die Solarzellen mit 130 Ω/sq Emitter wiesen einen um 0,3 mA/cm² erhöhten Kurzschlussstrom auf. Dieser Effekt ist eventuell auf erhöhter freier Ladungsträgerabsorption im 100 Ω/sq-Emitter zurückzuführen, wird aber noch genauer untersucht.
Insgesamt erzielten alle Solarzellen hohe Wirkungsgrade von über 23%, wobei die beste Solarzelle nach Beschichtung mit MgF_2 einen Wirkungsgrad von 24,5% erzielte (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: I-V Parameter der besten Solarzelle, kalibriert gemessen

VS-Metallisierung	Emitter [Ω/sq]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm^2]	*FF* [%]	*PFF* [%]	η [%]
Lithographie + Aufdampfen	140	713	41,4	83,1	85,0	24,5
Laser + Galvanik	140	697	41,4	81,2	84,3	23,4

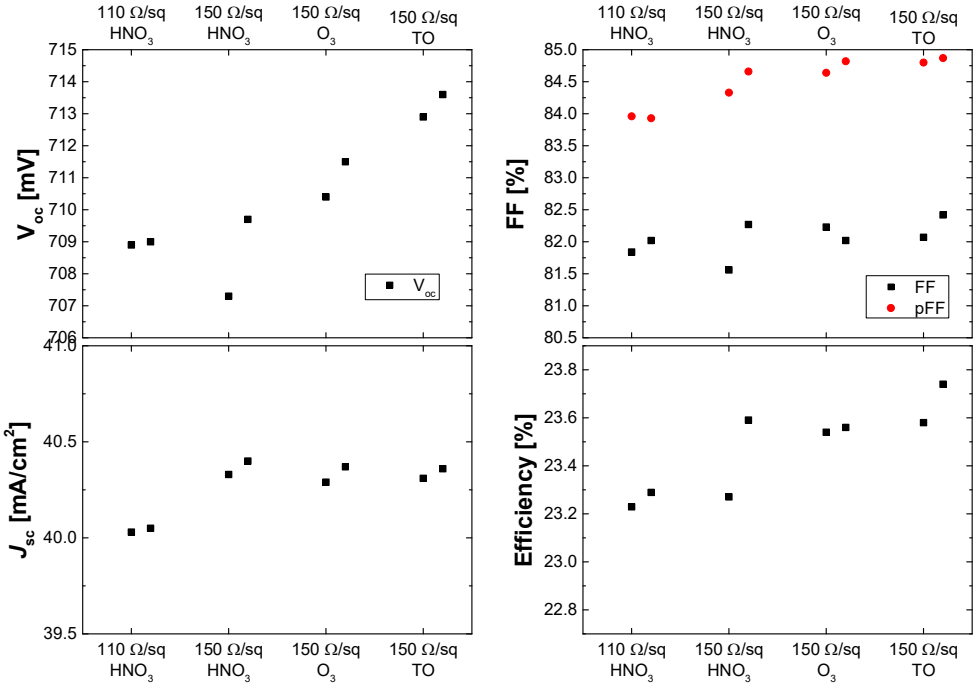


Abb. 25: Solarzellenparameter der 100x100 mm² großen n-Typ Solarzellen mit einlagiger Antireflexionsschicht (vor Beschichtung mit MgF_2). Auf der x-Achse sind der Schichtwiderstand des Emitters sowie der für das Tunneloxid verwendete Oxidationsprozess angegeben.

In einer weiteren Zellcharge wurde nun die Photolithographie-basierte Vorderseiten-metallisierung ersetzt, da für die industrielle Umsetzung die Verwendung von Laserkontaktöffnung in Kombination mit galvanisch aufgebrachten Kontakten aus Nickel und Kupfer interessanter ist. In der Spitze konnte ein Wirkungsgrad von 23,4% erzielt werden, ebenfalls unabhängig vom Fraunhofer ISE CalLab gemessen. Die gemessenen IV-Parameter sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt. Der Unterschied in der Offenklemmspannung ist hier die Folge von zwei Effekten. Zum einen bedingte die Laserkontaktöffnung einen erhöhten Rekombinationsstrom unter den Kontakten, da die Oberfläche geschädigt wurde. Dies wurde mittels Photolumineszenz gezielt untersucht und so der Prozess für den verwendeten Emitter optimiert, wie in Abb. 26 gezeigt. Der zweite Effekt ist, dass für die Solarzellen mit galvanischen Kontakten auch die Busbars kontaktiert wurden. Dies führt zu einer signifikanten Erhöhung der kontaktierten Fläche von 0,5% auf ca. 1,5%. Wie in Abb. 27 zu sehen, bedingt dies eine Reduktion der Offenklemmspannung auf knapp unter 700 mV, was im Einklang mit dem gemessenen Wert von 697 mV ist. Die Ergebnisse wurden auf der EU-Konferenz 2017 und der IEEE PVSC 2018 vorgestellt.

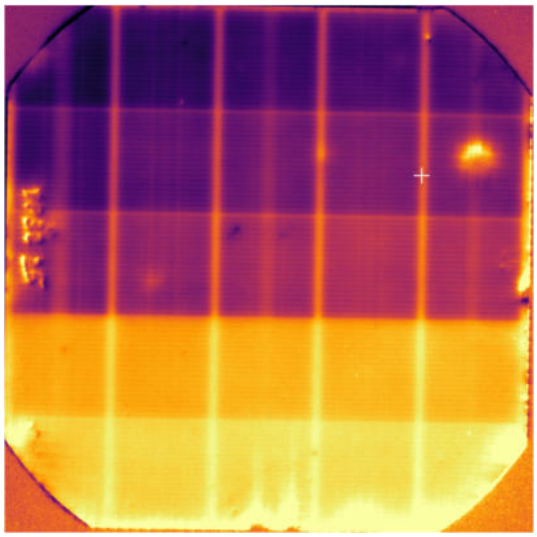


Abb. 26: Photolumineszenzbild einer J_{0e}-Testprobe nach Laserkontaktöffnung. In der obersten Reihe wurde die höchste Leistung verwendet, nach unten wurde die Leistung reduziert, bis auf ein Zehntel in der untersten Reihe.

Abb. 27: Offenklemmspannung in Abhängigkeit von der Kontaktfläche für die nasschemische Öffnung im Vergleich zur Laserkontaktöffnung.

Die oben beschriebenen Zellergebnisse basierten noch auf 15 nm dünnen TOPCon-Schichten, die an der AK-400 abgeschieden und mittels thermischen Aufdampfens von Silber kontaktiert wurden. Im Folgenden wird über Ergebnissen zu ganzflächigen Solarzellen auf industrieller Wafergröße (156×156 mm^2), deren TOPCon-Schicht mittels c.PLASMA Anlage abgeschieden und mittels siebgedruckten Pasten kontaktiert wurde, berichtet. Die Entwicklung des Gesamtprozessflusses sowie Einzelprozesse, wie z. B. LP-BBr_3-Diffusion und Siebdruckkontaktierung fanden im BMWi-Projekt PV-BAT 400 (FKZ 0324145) statt.
Im vorliegenden Experiment wurden zwei unterschiedliche TOPCon Schichtdicken verwendet sowie die Feuertemperatur variiert. In *Abb* 28 sind die jeweiligen IV-Parameter über der TOPCon Schichtdicke in Abhängigkeit der Feuertemperatur aufgetragen. Die Offenklemmspannung der Solarzelle war deutlich durch die TOPCon-Schichtdicke sowie Feuertemperatur beeinflusst. Dickere poly-Si Schichten stellen scheinbar einen besseren Puffer gegenüber der durchfeuernden Silberpaste dar und ermöglichten somit einen V_{oc} von 685 mV bei der im Experiment verwendeten niedrigsten Feuertemperatur. Der FF der Zellen mit 100 nm poly-Si zeigte den umgekehrten Trend zur Offenklemmspannung und stieg mit zunehmender Feuertemperatur. Die Zellen mit 170 nm poly-Si zeigten diesen Trend nicht, sondern streuten um Werte von 78% bis 79%. Bei letzteren glichen sich Gewinne im FF aufgrund eines niedrigeren Kontaktwiderstands durch Verluste im Pseudo FF (nicht gezeigt) wieder aus. Der Kurzschlussstrom war nicht durch die Feuertemperatur beeinflusst, jedoch fiel dieser um ca. 0.2 mA/cm² niedriger aus für die Zellen mit 170 nm poly-Si. Dieser Verlust ist auf freie Ladungsträgerabsorption im poly-Si zurückzuführen. Aufgrund der höheren Offenklemmspannungen und FF-Werte wiesen die Zellen mit 170 nm eine deutliche höhere Effizienz im Gegensatz zu den Zellen mit 100 nm poly—Si auf. Die beste Zelle erzielte eine Effizienz von 21,6%.
Eine detaillierte Verlustanalyse der Zellen zeigte einige Problemstellungen auf, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird. Die moderate Offenklemmspannung von 685 mV ist nicht ausschließlich auf Rekombination am Metall-Halbleiterkontakt (Vorder- bzw. Rückseite: J_{0met} = 600±100 fA/cm² bzw. 530±140 fA/cm²) zurückzuführen, sondern auch in einer mäßigen implizierten Spannung der nicht metallisierten Zellvorläufer begründet. So zeigten weiterführende Experimente, dass TOPCon nach Feuern deutlich erhöhte J_0-Werte von ca. 15 fA/cm² aufwies und somit die implizierte Offenklemmspannung des Zellvorläufers nur bei 700 mV lag. Die relativ niedrigen FF-Werte sind größtenteils auf hohe Serienwiderstandsverluste zurückzuführen, welche ihren Ursprung in sehr hohen

Kontaktwiderständen von ca. 5 Ωcm² gemessen am Metall/TOPCon Kontakt haben. Zwar verbesserte sich die Kontaktbildung unter Verwendung von höheren Feuertemperaturen, jedoch reduzierten diese wiederum maßgeblich den pFF der Zellen. Die Unterschiede im Kurzschlussstrom zu den 100x100 mm² Zellen sind zum einen in höheren Abschattungsverlusten aufgrund breiterer Finger auf der Vorderseite, in einer deutlich reduzierten Waferdicke (ca. 160 µm im Vergleich zu ca. 240 µm) sowie in freier Ladungsträgerabsorption im poly-Si begründet.

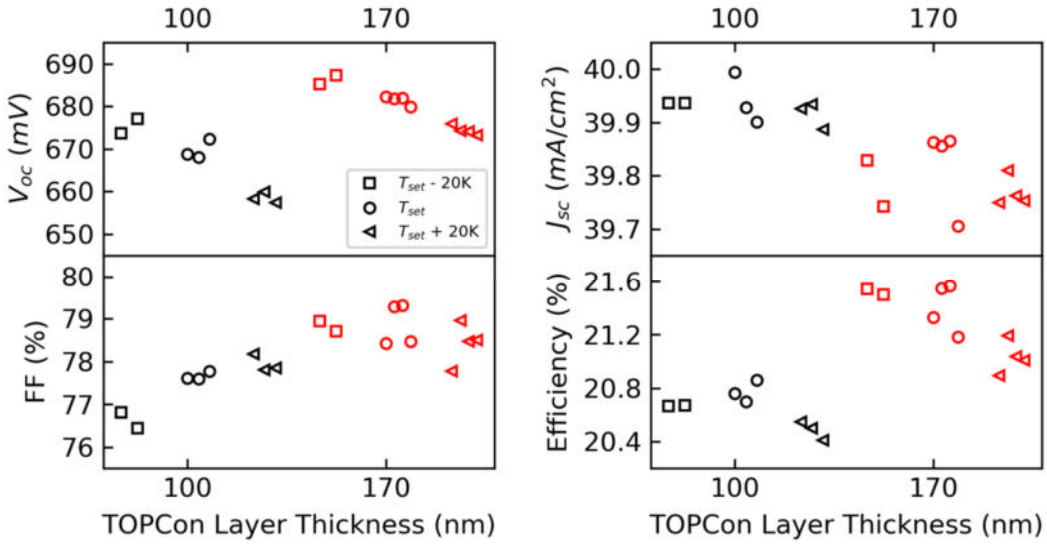


Abb. 28: IV-Parameter von 156x156 mm² TOPCon Zellen, deren TOPCon-Schicht per c.PLASMA Anlage abgeschieden wurde.

P-AP 4.2 Charakterisierung und Simulation

Im vorherigen Abschnitt 4.1 wurde die Entwicklung hocheffizienter Solarzellen auf 100×100 mm² unter der Verwendung der TOPCon Technologie berichtet. Mit dem Ziel diese Solarzellen besser zu verstehen, sowie potentielle Verbesserungsmöglichkeiten aufzudecken, wurden diese Solarzellen mit Quokka nachgebildet. Quokka modelliert die Oberflächen als 1D-Element (sog. Skins) mit den Input-Parametern Sättigungsstromdichte J_0 und Kontaktwiderstand ρ_c und reduziert somit den Rechenaufwand für eine Einheitszelle erheblich im Vergleich zu anderen numerischen Simulationstools wie Sentaurus Device. Durch die Wahl ein Viertel der gesamten Zelle als Einheitszelle darzustellen, werden bei der Optimierung der Finger- und Busbargeometrien neben Rekombinations- und Abschattungsverlusten auch Verluste aufgrund der Fingerleitfähigkeit korrekt abgebildet.
In einem ersten Schritt wurde die 100x100 mm² Zelle mit homogenem Emitter in Quokka simuliert. Auf einer Teststruktur wurde ein $J_{0,pass}$-Wert von ca. 12 fA/cm² gemessen und $J_{0,met}$ für die kontaktierten Bereiche wurde per EDNA-Analyse auf ca. 1800 fA/cm² bestimmt. Die Quokka-Simulation ermittelt einen V_{oc} von 713 mV, welcher sehr gut mit dem gemessenen V_{oc} übereinstimmt. Die simulierten PFF und FF-Werte weichen geringfügig nach oben von den gemessenen Werten ab. Dies könnte noch durch eine Erhöhung des J_{02}-Wertes in der Simulation berücksichtigt werden. Auch der simulierte J_{sc} ist geringfügig höher als der gemessene J_{sc}. Dieser Unterschied kann auf Inhomogenitäten in der Breite der Metallfinger auf der Vorderseite zurückgeführt werden. Insgesamt bildet das Simulationsmodell in Quokka die experimentellen Ergebnisse gut ab.

Tabelle 3: Quokka Simulation der 100x100 mm² Zelle. Zum Vergleich sind die IV-Parameter der besten Zelle gezeigt.

Modifizierung	**Emitter [Ω/sq]**	**V_{oc} [mV]**	**J_{sc} [mA/cm²]**	***FF* [%]**	***PFF* [%]**	**η [%]**
Simulation	140	713,0	41,6	83,3	85,5	24,7
Experiment	140	713,0	41,4	83,1	85,0	24,5

Aufbauend auf diesem Simulationsmodell wurde das Wirkungsgradpotential von Solarzellen mit plattierter NiCuAg-Metallisierung bestimmt. Der durch die Laserablation erhöhte Rekombinationsstrom am Vorderseitenkontakt wurde durch einen $J_{0,met}$-Wert von 2600 fA/cm² beschrieben. Unter Berücksichtigung einer deutlich erhöhten metallisieren Fläche (Kontaktöffnung musste auch unterhalb des Busbars erfolgen) ergab die Simulation einen V_{oc} von 697 mV. Eine Vermeidung des Laserschadens, d. h. die Annahme von $J_{0,met}$ = 1800 fA/cm², ergibt nur eine minimale Steigerung des V_{oc} auf 701 mV. Hingegen ist Tabelle 4 zu entnehmen, dass die Ausführung der Zelle ohne kontaktierende Busbars die Offenklemmspannung erheblich steigert und der Laserschaden die Spannung nur geringfügig gegenüber der nasschemischen Kontaktöffnung reduziert (vgl. 709 mV mit 712 mV).

Tabelle 4: Quokka Simulation zur NiCuAg-Zelle.

	Laser Damage	**$J_{0,met}$ [fA/cm²]**	**Kontaktier-ter Busbar**	**V_{oc} [mV]**
LCO/NiCu Zelle (η=23,4%)	✗		✗	697
Simulation	✗	2600	✗	697
Simulation	-	1800	✗	701
Simulation	✗	2600	-	709
Simulation	-	1800	-	712
Photolitho-Zelle (η=24,5%)	-		-	713

Da die Kontaktöffnung unterhalb der Busbars bei einer plattierten Zelle nur durch zusätzliche Prozessschritte wie z. B. Drucken einer Saatschicht vermieden werden kann, wurde in einem weiteren Schritt das Wirkungsgradpotential von Zellen mit strukturierten Busbars untersucht. Dies wurde zunächst für den Fall des nicht-kontaktierenden Busbars untersucht. Die Zelle wurde mit dem Busbar wie in Abb. 29 dargestellt simuliert. Der Busbar unterteilt sich dabei in Kontaktierungselemente („Pads“), welche den Kontakt zur Messapparatur bzw. Zellverbindern gewährleisten sollen, sowie Verbindungselementen zwischen den Pads. Um hier ein Optimum zu finden, wurden der Abstand der Pads und die Breite der Verbindungselemente variiert. Wie in Abb. 30 (links) zu sehen ist, hat die Breite der Verbindungselemente („BB-Breite“) einen signifikanten Einfluss auf den Füllfaktor, sofern eine Breite von etwa 200 µm unterschritten wird. Gleichzeitig wirkt sich dieser Parameter aber stark auf die Kurzzschlussstromdichte J_{SC} (Abb. 30 (rechts)) aus, so dass ein Kompromiss gefunden werden muss. Der beste Kompromiss wurde bei einem Padabstand von 6mm und einer BB-Breite von ca. 100-150 µm gefunden. Durch den recht geringen Padabstand ist der FF Verlust gering, allerdings kann so ein Gewinn im J_{SC} von ca. 0,4 mA/cm² erzielt werden, was zu einem Wirkungsgradgewinn von 0,2 $\%_{abs}$ führen sollte und damit Wirkungsgraden nahe 25% (siehe Tabelle 5 „getaperter Bus“). Es ist anzumerken, dass diese Strategie insbesondere für den Ansatz Laserablation und Ni/Cu/Ag Galvanik sehr vielversprechend ist, da somit gleichzeitig die kontaktierende Busbarfläche reduziert wird.

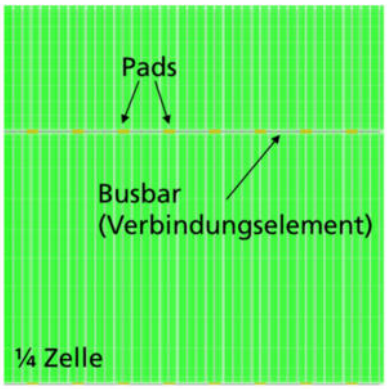


Abb. 29: Quokka-Simulation einer Viertel-Solarzelle mit strukturiertem Busbar bestehend aus Kontaktierungs-elementen (Pads) und Verbindungs-elementen.

Abb. 30: Füllfaktor (links) und Kurzschlussstromdichte (rechts) für Variation des Padabstands sowie der Breite der Verbindungselemente (BB-Breite). mit d, h und b werden der Abstand, die Höhe und Breite der Pads angegeben.

Tabelle 5: Quokka Simulation zur inkrementellen Verbesserung der 100x100 mm² Zelle mit homogenen Emitter. Der Einfluss einzelner Technologie-Schritte wird aufgezeigt.

Modifizierung	**Emitter [Ω/sq]**	**V_{oc} [mV]**	**J_{sc} [mA/cm²]**	***FF* [%]**	***PFF* [%]**	***H* [%]**
Homogener Emitter	140	713.0	41.6	83.3	85.5	24.7
Getaperter Busbar	140	713.3	42.0	83.2	85.5	24.9
BB0 Zelle mit Pads und Plating	140	708	42,4	83,0		24,9

P-AP 5 Kostenanalyse

Im Projekt wurden Cost of Ownership (CoO) Kalkulationen für die Herstellung von TOPCon-Zellen mit Fokus auf die Abscheidung der a-Si-Schicht mittels einer c.PLASMA Anlage durchgeführt und mit dem Industriestandard, einer PERC-Zelle, verglichen. Das hierzu verwendete Kalkulationstool SCost, welches auf dem SEMI Standard E35-0307 basiert, ermöglicht eine Bottom-up Simulation industrieller Solarzellenproduktion auf Siliziumbasis entlang der gesamten Wertschöpfungskette – vom Siliziumwafer über Zell- und Modulproduktionskosten bis zu Stromgestehungskosten.
Im Projekt liegt der Fokus auf der Berechnung der Zellherstellungskosten (ohne Wafer) von TOPCon Zellen in direktem Vergleich zu PERC Solarzellen, welche bereits im großen Maßstab industriell hergestellt werden. Um die Berechnung der Zellherstellungskosten einer TOPCon Solarzelle zu ermöglichen, wurde der Prozess der a-Si Abscheidung in einem centrotherm-Rohrofen in SCost implementiert. Hierfür wurden die von centrotherm zur Verfügung gestellten Anlagendetails herangezogen.
Abb. 31 zeigt die einzelnen Kostenpositionen unterschiedlich langer a-Si Abscheideprozesse in einer centrotherm c.PLASMA Anlage mit vier Rohren. Es wurde eine Abscheiderate von 10 nm/min angenommen. Die Prozesskosten belaufen sich je nach Schichtdicke auf 1,68 €ct bis 2,59 €ct pro Wafer, wobei die Anlagenkosten und die Prozessmedien die größten Kostenfaktoren sind. Der dominierende Kostentreiber der Prozessmedien ist eindeutig das Silan, welches alleine für gut 20% der gesamten Prozesskosten verantwortlich ist. Diese Rechnung verdeutlicht, dass die TOPCon-Schichtdicke ein wichtiger Hebel ist, um die Herstellungskosten zu reduzieren. Des Weiteren würden sich Prozesse mit niedriger Schichtdicke auch positiv auf die Langzeitstabilität der Boote auswirken, welche wiederum die Produktionskosten positiv beeinflussen würden.
Im Folgenden wurde die Produktionskosten einer TOPCon Zelle berechnet. Dazu wurde jeweils ein möglicher industrieller Prozessfluss für n-Typ und p-Typ Zellen konzipiert. Diese Prozessflüsse sind zusammen mit einem PERC-Referenzprozess in Tabelle 6 dargestellt. Es ist anzumerken, dass die n-TOPCon Prozessroute bereits am Fraunhofer ISE etabliert ist. Die p-TOPCon Route wurden hingegen noch nicht experimentell umgesetzt, sondern es wurden nur einzelne Prozesssequenzen evaluiert.

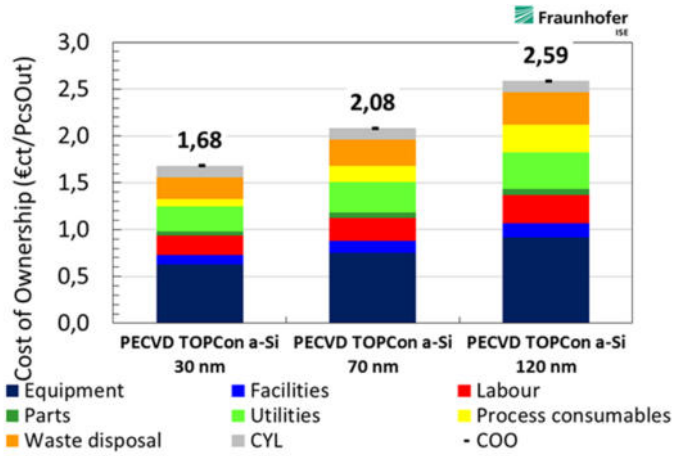


Abb. 31: Produktionskosten für 30, 70 bzw. 120 nm dicke TOPCon Schichten hergestellt in einer c.PLASMA Anlage mit 4 Rohren. Mittlerweile ist ein Anlagentyp mit 10 Rohren verfügbar der die Gerätekosten pro behandelten Wafer nahezu halbiert.

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Prozessflüsse einer PERC und TOPCon Solarzelle.

#	PERC	p-TOPCon	n-TOPCon
1	Sägeschadenätze + alkalische Textur		Sägeschadenätze + alkalische Textur
2	$POCl_3$ Diffusion		BBr_3 Diffusion
3	Chemische Kantenisolation + PSG Ätze		Chemische Kantenisolation + BSG Ätze
4	-	TOPCon: Tunneloxid	TOPCon: Tunneloxid
5	Al_2O_3 + SiN_x (RS)	TOPCon: PECVD Abscheidung	TOPCon: PECVD Abscheidung
6	-	TOPCon: Ofentemperung	TOPCon: Ofentemperung
7	SiN_x (VS)		Al_2O_3 + SiN_x (VS)
8	-	SiN_x (RS)	SiN_x (VS)
9	LCO (rear)	-	
10	Siebdruck Ag (VS)		Siebdruck AgAl (VS)
11	Siebdruck Ag + Al (RS)	Siebdruck Ag (RS)	Siebdruck Ag (RS)
12	Feuern + Regeneration		Feuern
Gesamt	9	11	11

In Abb. 32 sind die Produktionskosten pro Solarzelle der einzelnen Zelltechnologien gegenübergestellt. Die bifaciale PERC-Zelle stellt die Referenz dar, deren Einzelprozesse sowie die Gesamtprozesssequenz wohl bekannt und definiert sind. Demgegenüber gab es zu Projektbeginn keine Prozessdaten aus der Industrie für einige Einzelprozesse der TOPCon-Zelle. Dies traf auf den nasschemischen Tunneloxidprozess sowie die Abscheidung der dotierten a-Si Schicht zu. Jedoch konnten hier auf Basis der in PEPPER gewonnen Erkenntnisse der PECVD-Prozess genau spezifiziert und somit dessen Kosten und Durchsatz gut abgeschätzt werden. Auf für den nasschemischen Tunneloxidprozess konnte mit Hilfe von Daten zur Ozon-basierten Reinigung eine gute Abschätzung vorgenommen werden.
Die Herstellung der p-Typ TOPCon Zelle bedarf netto zweier zusätzlicher Prozesseschritte sowie das Drucken eines Ag-Grids auf der Rückseite. Dies erhöht die Zellfertigungskosten um ca. 7 $ct pro Zelle. Eine Umstellung der Produktion von p-Typ auf n-Typ Silicium würde die Fertigungskosten aufgrund des höheren Waferpreises sowie zusätzliche Kosten für Al_2O_3-Abscheidung und BBr_3-Diffusion um noch einmal 7 $ct pro Zelle erhöhen.
Zur Berechnung der Modulkosten pro Wp wurden folgende Zellwirkungsgrade angenommen:

- PERC bifi: 22,5%
- p-TOPCon: 22,7%
- n-TOPCon: 23,1%

Die Modulkosten der bifacialen PERC Zelle liegen bei 26,4 $ct/Wp und die Kosten der p-Typ bzw. n-Typ Zelle liegen bei 27,6 $ct/Wp bzw. 28,3 $ct/Wp. Die leicht höheren Modulkosten der TOPCon-Zellen müssen sich aber nicht zwangsläufig negativ auf die Stromgestehungskosten (LCOE) auswirken, da diese eine höhere Bifacialität (80% ggü. 70% bei biPERC) aufweisen. Somit können sich Trends in LCOE je nach der Sonneneinstrahlung der betrachteten Region wieder ausgleichen oder sogar umkehren.
Abschließend lässt sich sagen, dass eine TOPCon Zelle ein Plus im Wirkungsgrad gegenüber PERC von mind. 0,6% aufweisen muss, damit sich die höheren Produktionskosten wieder ausgleichen.

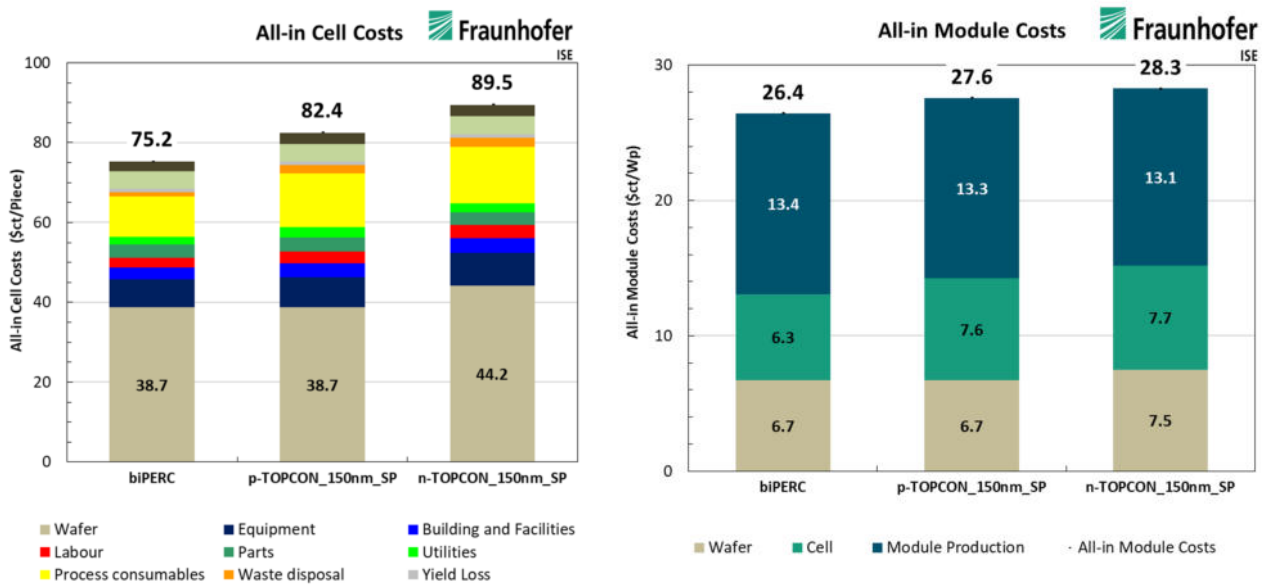


Abb. 32: Produktionskosten pro Solarzelle (links) sowie die Modulkosten pro Wp von PERC bifacial und TOPCon auf p-Typ und n-Typ Substrat.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Siehe Einzelberichte der Projektpartner

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit der Förderung des Vorhabens ist in dem Innovationsgrad der erreichten Lösungen und dem damit verbunden wissenschaftlich-technischen Risiko gegeben. Ohne diese Förderung hätten die beteiligten industriellen Partner, die sich aufgrund von starker internationaler Konkurrenz, Überkapazitäten und Preisdruck aktuell in einem harten Konsolidierungs- und Differenzierungsprozess befinden, die Arbeiten nicht oder nicht in der notwendigen Zeit allein finanzieren und ausführen können. Das Zeitfenster für die getätigten Investitionszyklen waren 2015/2016 für die beteiligten Institute und 2018 bis voraussichtlich über 2020 hinaus für die Industriepartner. Die Bearbeitung derartig komplexer Aufgaben war durch die Industrieunternehmen allein ohne die Kompetenzen der Institute nicht möglich. Eine exklusive Finanzierung der Arbeiten bei den Instituten durch die Industriepartner alleine wäre nicht möglich gewesen und man hätte das Vorhaben nicht durchgeführt.
Für eine Inanspruchnahme von europäischen Fördermitteln waren die dafür notwendigen Voraussetzungen aufgrund der thematischen Zielstellung sowie der Zusammensetzung der Verbundpartner nicht gegeben.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Einige Erkenntnisse im Projektteil Demo, insbesondere zur Prozessoptimierung bei der Regeneration konnte sofort umgesetzt werden. Es wurde eine komplette Optimierung des Feuerofen-Regenerators durchgeführt und deren Vorteile am UKON-Ofen demonstriert. Der optimierte Feuerofen-Regenerator im Sinne des Projekts ist als Standardprodukt verfügbar und es liegen Kundenanfragen dazu vor. Es wurden LED-Module entwickelt die den Einsatz eines Regenerators auch bei sehr temperaturempfindlichen Material oder auch bei nochmals verkürzten Regeneratoren erlauben. Auch dazu liegen Anfragen vor.

Die verwendete PECVD Technologie im Projektteil Pepper hat einen Vorteil, der oft nur beiläufig erwähnt wird: sie ist nativ einseitig. Es können auf der Vorder- und Rückseite sehr einfach unterschiedliche Schichten zum Einsatz kommen in dem der Wafer gedreht wird. Das macht die Schicht sehr interessant im Einsatz auch wenn PECVD teurer ist als der Konkurrent LPCVD. Mit dem Projekt wurde die 40 kHz PECVD Technologie prinzipiell für TOPCon ertüchtigt. Es wurde auch die prinzipielle Skalierbarkeit der Boote nachgewiesen, somit ist eine weitere Skalierung auf aktuelle Produktionsanlagen wahrscheinlich. Dadurch erweitern sich die Einsatzmöglichkeit und der daraus resultierende Absatz von PECVD-Anlagen.

II.5 Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

LeTID

Beim Halbjahrestreffen 2017 wurde erkannt, dass der bereits auf Multi-Material bekannte Effekt „light and elevated temperature degradation“ (LeTID)[ix] auch auf Cz-Material eine Rolle spielen kann[x]. Aufgrund dessen wurden folgende Punkte beschlossen:

- LeTID-Auswirkungen können nicht vollumfänglich im Projekt untersucht werden, es sollte jedoch sichergestellt werden dass die angestrebten Projektziele nicht unerwartet durch LeTID gefährdet werden. Nach Möglichkeit sollten stichprobenartige Untersuchungen durchgeführt werden ob zusätzliche Degradationseffekte außerhalb der bekannten BO-Kinetik erkannt werden
- Institute beobachten im Rahmen anderer Projekte die Langzeitstabilität der Oberflächenpassivierung → möglicher Ausfall wird erkannt
- centrotherm ist dazu übergegangen einen Teil der bei 0,05-0,1 Sonne / 40°C degradierten Zellen auch mit härteren Degradationsbedingungen zu testen (von etlichen asiatischen Modulherstellern wurde bereits ein Degradationstest mit 1 Sonne 60 h verlangt, Temperatur undefiniert 50-70°C je nach Testaufbau).
- centrotherm plante 4-12 zusätzliche Degradationsplätze mit 1 Sonne tageslichtähnlicher Beleuchtung und 50-75°C (bereits vorhanden: 36 Plätze mit 0,8 Sonnen Na-Lampen). Nachdem klar wurde dass die 1 Sonne Hochtemperatur-Testbedingungen außerhalb der LeTID-Testempfehlung liegen wurde das Vorhaben aufgegeben.
- UKN hat 16 Degradationsplätze mit 1 Sonne Halogenlampen und kann erweiterte Tests durchführen
- Bei Bedarf und Verfügbarkeit konnten die zusätzlichen bei centrotherm verfügbaren Degradationsplätze auch von den Instituten genutzt werden

Im weiteren Verlauf wurden die Zusammenhänge von Graf[xi] und Winter[xii] genauer geklärt. Die Maßnahmen zur Abgrenzung innerhalb des Projekts waren erfolgreich und die weitere Arbeit im Projekt musste nur geringfügig angepasst werden.

Alternative PECVD Beschichtung

Am SERIS wurden die TOPCon Schichten mittels Mikrowellen-Durchlaufanlagen[xiii] erzeugt. Die Anlagenstruktur unterscheidet sich deutlich von den hier verwendeten 40 kHz Anlagen mit Parallelplattenbooten. Aufgrund der Komplexität der Mikrowellen-Plasma Anlagen ergeben sich weitere Mehrkosten für die TOPCon-Schichten. Technisch gesehen können auf der Mikrowellen-Anlage zur 40 kHz Anlage vergleichbare Schichten erzeugt werden, die Erkenntnisse sind auch für dieses Projekt gültig.

Alternative LPCVD-Beschichtung

Selbstverständlich können TOPCon-Schichten auch im LPCVD-Verfahren hergestellt werden, siehe z.B. ein relevantes paper von Yifeng Chen von der chinesischen Fa. Trina[xiv]. Nach der

LPCVD-Abscheidung muss eine amorphe oder Mikrokristalline Siliziumschicht von einer Seite wieder abgetragen werden. Aus eigenen Vorversuchen ist bekannt dass die ungewollte LPCVD-Beschichtung der Frontseite nicht durch Front-zu-Front Platzierung der Wafer im LPCVD Boot verhindert werden kann, auch nicht in speziellen Rahmenbooten (Rahmen drücken die Waferkanten zusammen). Nach der LPCVD-Abscheidung müssen zusätzliche Nasschemie-Schritte verwendet werden, was im paper nicht explizit erwähnt wird. Dieser Aufwand ist vor allem bei einer Abscheidung in Parallelplatten-Booten der 40 kHz PECVD-Anlage nicht erforderlich.

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Veröffentlichungen ISE

[1] R. van der Vossen, F. Feldmann, A. Moldovan, M. Hermle, Comparative study of differently grown tunnel oxides for p-type passivating contacts, Energy Procedia 124 (2017) 448–454. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.273.

[2] F. Feldmann, J. Schön, J. Niess, W. Lerch, M. Hermle, Studying dopant diffusion from Poly-Si passivating contacts, Solar Energy Materials and Solar Cells 200 (2019) 109978. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109978.

[3] B. Steinhauser, J.-I. Polzin, F. Feldmann, M. Hermle, S.W. Glunz, Excellent Surface Passivation Quality on Crystalline Silicon Using Industrial-Scale Direct-Plasma TOPCon Deposition Technology, Sol. RRL 2 (2018) 1800068. https://doi.org/10.1002/solr.201800068.

[4] L. Tutsch, F. Feldmann, M. Bivour, W. Wolke, M. Hermle, J. Rentsch, Integrating transparent conductive oxides to improve the infrared response of silicon solar cells with passivating rear contacts, Lausanne, Switzerland, Author(s), 2018, p. 40023.

[5] F. Feldmann, B. Steinhauser, V. Arya, A. Büchler, A.A. Brand, S. Kluska, M. Hermle, S.W. Glunz, Evaluation of TOPCon Technology on Large Area Solar Cells. 3 pages / 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition;, in: 33rd EU PVSEC, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 465–467.

[6] B. Steinhauser, F. Feldmann, J.-I. Polzin, L. Tutsch, V. Arya, B. Grubel, A. Fischer, A. Moldovan, J. Benick, A. Richter, A.A. Brand, S. Kluska, M. Hermle, Large Area TOPCon Technology Achieving 23.4% Efficiency, in: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), Waikoloa Village, HI, IEEE, 10.06.2018 - 15.06.2018, pp. 1507–1510.

[7] F. Feldmann, M. Nicolai, R. Müller, C. Reichel, M. Hermle, Optical and electrical characterization of poly-Si/SiO x contacts and their implications on solar cell design, Energy Procedia 124 (2017) 31–37. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.336.

[8] F. Feldmann, T. Fellmeth, B. Steinhauser, H. Nagel, D. Ourinson, S. Mack, E. Lohmüller, J. Polzin, J. Benick, A. Richter, A. Moldovan, M. Bivour, F. Clement, J. Rentsch, M. Hermle, S.W. Glunz, Large Area TOPCon Cells Realized by a PECVD Tube Process, in: 36th EU PVSEC, Marseille, 2019.

Veröffentlichungen UKON

[9] A. Herguth, C. Derricks and G. Hahn, "Regeneration of boron-oxygen related degradation in Cz-Si PERC-type solar cells at high temperatures," Proceedings of the 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 557-560, 2017.

[10] C. Derricks, A. Herguth, G. Hahn, O. Romer and T. Pernau, "Elimination of BO-LID in mass production using illuminated annealing in a coupled firing and regeneration tool," AIP Conference Proceedings, no. 1999, p. 130002, 2018.

[13] C. Derricks, A. Herguth, G. Hahn, O. Romer and T. Pernau, "Industrially applicable mitigation of BO-LID in Cz-Si PERC-type solar cells within a coupled fast firing and halogen lamp based belt-line regenerator : A parameter study," Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 195, pp. 358-366, 2019.

[15] A. Herguth, C. Derricks, D. Sperber, A detailed study on light-induced degradation of Cz-Si PERC-type solar cells: Evidenceof rear surface related degradation, IEEE Journal of Photovoltaics 8(5), pp. 1190–1201 (2018)

[22] A. Herguth, C. Derricks, D. Sperber, Evidence of rear surface related degradation in Cz-Si PERC-type solar cells, Proc. IEEE 7 th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC), pp. 996–999 (2018) / (Poster 7 th WCPEC)

[23] A. Herguth, B. Hallam, A generalized model for boron-oxygen related light-induced degradation in crystalline silicon, AIP Conference Proceedings 1999, 130006 (2018) / (Vortrag Silicon PV 2018)

[24] A. Herguth, C. Derricks, D. Sperber, Evidence of rear surface related degradation in Cz-Si PERC-type solar cells, Proc. 35 th EU PVSEC, pp. 395–397 (2018) / (Vortrag 35 th EU PVSEC)

Veröffentlichungen ISFH:

[25] D. C. Walter, V. Steckenreiter, L. Helmich, T. Pernau, J. Schmidt, Production-compatible regeneration of boron-doped Czochralski-silicon in a combined fast-firing and regeneration belt line furnace Proceeding 33rd EUPVSEC, Amsterdam, Niederlande (2017) 377-381

[26] V. Steckenreiter, D. C. Walter, J. Schmidt, Kinetics of the permanent deactivation of the boron-oxygen complex in crystalline silicon as a function of illumination intensity AIP ADVANCES 7, 035305 (2017)

[27] L. Helmich, D. C. Walter, D. Bredemeier, R. Falster, V. V. Voronkov, J. Schmidt, In-situ characterization of electron-assisted regeneration of Cz-Si solar cells Solar Energy Materials and Solar Cells 185 (2018) 283–286

[28] L. Helmich, D. C. Walter and J. Schmidt, Direct examination of the deactivation of the boron-oxygen center via electroluminescence characterization of Cz-Si solar cells under regeneration conditions IEEE Journal of Photovoltaics 1-5 (2019)

[29] V. Steckenreiter, D. C. Walter, J. Schmidt, Two-stage permanent deactivation of the boron-oxygen-related recombination center in crystalline silicon Energy Procedia 124 (2017) 799-805

[30] D. C. Walter, L. Helmich, T. Pernau, O. Romer, J. Schmidt, Comparing Cz-Si PERC solar cells from various manufacturers regarding BO-related light-induced degradation and regeneration Proceeding 36th EUPVSEC, Marseille, Frankreich (2019) 468-471

Anhang / Literatur

[i] Hiroshi Hashigami et al. in J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 7, 1 April 2003, 4240-4245
[ii] Brett Hallam et al. in Proc. 31st EUPVSEC, 2015, 531-535, DOI 10.4229/EUPVSEC20152015-2DO.16.4
[iii] Axel Herguth et al. Proc. 21st EUPVSEC, 206, p530-536
[iv] Xiajie Meng et al. in Proc. 31st EUPVSEC, 2015, 470-472, DOI 10.4229/EUPVSEC20152015-2DO.3.2
[v] Chia-Mei Lin et al. in Proc. 33rd EUPVSEC 2017, 978-982, DOI 10.4229/EUPVSEC20172017-2CV.2.85
[vi] V.R. Deline, W. Katz, C.A. Evans, P. Williams, Mechanism of the SIMS matrix effect, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 832–835. https://doi.org/10.1063/1.90546
[vii] Markus Spiegel et al. in Proc. 13th EUPVSEC 1995, p. 421-424
[viii] Thomas Pernau et al. in Proc. 16th EUPVSEC 2000, p. 1373-1376
[ix] Klaus Ramspeck et al., Light Induced Degradation of Rear Passivated mc-Si Solar Cells, Proc. 27th EUPVSEC 2012, DOI 10.4229/27thEUPVSEC2012-2DO.3.4
[x] D. Chen, Evidence of an identical firing-activated carrier-induced defect in monocrystalline and multicrystalline silicon, Solar Energy Materials and Solar Cells 172 (2017) 293–300
[xi] A. Graf, Determination of BO-LID and LeTID related activation energies in Cz-Si and FZ-Si using constant injection conditions, AIP Conference Proceedings 2147, 140003 (2019)
[xii] M. Winter, Light-induced lifetime degradation effects at elevated temperature in Czochralski-grown silicon beyond boron-oxygen-related degradation, Solar Energy Materials and Solar Cells 201 (2019) 110060
[xiii] Nandakumar N, Rodriguez J, Kluge T, et al. Approaching 23% with large - area monoPoly cells using screen - printed and fired rear passivating contacts fabricated by inline PECVD. Prog Photovolt Res Appl. 2018. https://doi.org/10.1002/pip.3097
[xiv] Chen Y, Chen D, Liu C, et al. Mass production of industrial tunnel oxide passivated contacts (i - TOPCon) silicon solar cells with average efficiency over 23% and modules over 345 W. Prog Photovolt Res Appl. 2019;1 – 8. https://doi.org/10.1002/pip.3180