

Openbaar eindverslag van het onderzoeksplan

# "<u>R</u>ealization of <u>H</u>igh efficiency <u>Industrial N-type sOlar cells</u> with selective emitter"

## **Acroniem 'RHINO'**

## **Deelproject van Fraunhofer ISE**

Subsidiekenmerk: 0324224A

Looptijd van het project: 01-01-2018 - 31-03-2021

Rapportage:

Dr. Sebastian Mack, Dr. Elmar Lohmüller, Dr. Andreas Wolf, Max Mittag, Li Carlos Rendler

Freiburg, 20-10-2021

Begunstigden en uitvoerende instelling:

Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg Tel. 0761 4588 -5580; Fax 0761 4588 -9250 E-mail: andreas.wolf@ise.fraunhofer.de

Projectleider: Dr. Andreas Wolf

Het project is uitgevoerd met

subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Subsidieregeling energie en innovatie (SEI),

Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.



Rijksdienst voor Ondernemend Nederland

## Inhoudsopgave

- 1 Samenvatting 4
- 2 Opdrachtbeschrijving, doel en voorwaarden 6

### 3 Planning en uitvoering van het project 7

Wetenschappelijke en technische stand van zaken bij aanvang van het project 7

Laserdoteren 7

 $BBr_3$ -diffusie 7

N-type zonnecellen met poly-Si gepassiveerde achterkant 9

Vooruitgang op het gebied tijdens het project 9

## 4 Behaalde resultaten 11

AP 2 LPCVD-dispositie 11 AP 3 / AP 4 BBr<sub>3</sub>-diffusie, laserdoteren en metalliseren 13 AP 5 integratie van zonnecelprocessor 24

AP 6 moduleproductie en karakterisering 27

- 5 Publicaties 28
- 6 Bibliografie 28

## 1 Samenvatting

In het kader van het project kon de kennis op het gebied van de emitter-vorming voor industriële *tunnel oxide passivating contact* (TOPCon)zonnecellen aanzienlijk verder worden ontwikkeld. Dit omvat zowel homogene emitters van BBr<sub>3</sub>-diffusie als selectieve emitterstructuren, die bovendien met behulp van laserdoteren zijn gemaakt.

In de diffusieontwikkeling konden processen verder worden ontwikkeld en de proceskennis van de BBr<sub>3</sub>-diffusie worden verdiept, met name met betrekking tot industrieel uitvoerbare processen met een homogeen procesresultaat over de gehele procesbuis. Door middel van *Atomic Layer Deposition* (ALD)-al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-passivering konden zeer lage verzadigingsstroomdichtheden van maximaal 15 fA/cm<sup>2</sup> worden bereikt (gelaagde weerstand 150  $\Omega$ /sq, getextureerde oppervlakte, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiN<sub>x</sub>- gepassiveerd, geblakerd). Het blijkt dat zeer diepe profielen (tot 1,2 µm) duidelijke voordelen bieden ten opzichte van door metallisering veroorzaakte verliezen. Deze in het project nieuw ontwikkelde diffusieprocessen met zeer diepe profielen konden in de volgende projecten met succes in TOPCon-zonnecellen worden geïntegreerd, waardoor het rendement ten opzichte van de huidige stand van zaken aanzienlijk kon worden verhoogd.

Op het gebied van laserdotering is een breed opgezette parameterstudie uitgevoerd om de interactie tussen het diffusieproces, de daaruit resulterende laag boorsilicaatglas (BSG) en laserdotering te onderzoeken. Het is duidelijk dat in vergelijking met laserdoteerprocessen met fosforsilicaatglas (PSG), aanzienlijk hogere laservermogens nodig zijn om een significante dotering teweeg te brengen. Dit leidt tot een sterke versmelting van het oppervlak en daarmee tot een verhoogde laserbeschadiging en hoge reflectieverliezen door een sterke planarisering van de textuur. In het project konden veelbelovende benaderingen worden geïdentificeerd om de veroorzaakte laserschade te genezen, waardoor lage verzadigingsstroomdichtheden konden worden bereikt in het laserdoteerde bereik vanj<sub>0e,laser</sub> ≈ 64 fA/cm<sup>2</sup> bis j<sub>0e,laser</sub> ≈ 123 fA/cm<sup>2</sup> (afhankelijk van het laservermogen. Met procescombinaties konden waarden van  $j_{0e,laser,met} \approx 300$  Fa/cm<sup>2</sup> met een contactweerstand van  $\Omega$  cm<sup>2</sup> worden gedemonstreerd, echter bij een sterke planarisatie van het oppervlak en een gelijktijdig relatief hoge recombinatie in het gelaserde, niet-gemetalliseerde gebied. Over het algemeen hebben de werkzaamheden in het kader van het project aangetoond dat de belangrijkste metaalcontact parameters van het (contactweerstand ρ en lokale verzadigingsstroomdichtheid j<sub>0e,met</sub>) voor een deel positief kunnen worden beïnvloed door lokale laserdotatie, maar dat potentiële voordelen in zonnecellen waarschijnlijk teniet worden gedaan door de toegenomen optische verliezen. Voor toepassingen op de achterkant van de zonnecellen kan laserdotering daarom zinvol zijn.

In het hele proces kon samen met de projectpartner TEMPRESS een TOPconzonnecelproces worden opgezet. Het ontwikkelde zonnecelproces leverde aan het eind van het project een rendement van 22% op en werd in vervolgprojecten al aanzienlijk verder ontwikkeld tot een niveau van actueel 23,5% (bevestigd door ISE CalLab). Tijdens de opvolging van het project konden met succes kleine demomodules worden gemaakt met de in het project geproduceerde TOPCon-zonnecellen en kon een bifacialiteit van 84% worden gedemonstreerd.

De aanvankelijke vertragingen in het project, veroorzaakt door vertragingen in de ingebruikname van de benodigde apparatuur (diffusieovens en laserapparatuur), konden tijdens het project worden gecompenseerd, waardoor bijna alle mijlpalen zijn bereikt. Er werden aan de hand van het project twee conferentiebijdragen geleverd, waarvan er een als tijdschrift-

publicatie is gepubliceerd. De resultaten worden verder ontwikkeld in diverse lopende projecten en het gebruik voor industriële projecten wordt op dit moment gepland.

## 2 Opdracht, doelstellingen en voorwaarden

Het volledige project RHINO is gericht op de ontwikkeling van een industrieel realiseerbaar productieproces voor een n-type zonnecelstructuur, die in een cleanroomomgeving meer dan 25% rendement genereert. Sleutelelementen van de celstructuur zijn een afzonderlijke boor-gedoteerde emitter en een volledig vlak gepassiveerde achterzijde. Voor deze sleutelelementen worden productieprocessen en productieinstallaties met een hoge doorvoer ontwikkeld en geïntegreerd in een gestroomlijnd productieproces van zonnecellen. Door de vermindering van het recombinatieverlies van de ladingdrager aan de voorkant door de selectieve emitterstructuur wordt het rendement van de ontwikkelde industriële zonnecel verhoogd van momenteel ca. 21% tot waarden boven de 23%, met een V<sub>oc</sub> van bijna 700 mV, bij gebruik van een zeefgedrukte metallisering en gevestigde productie-installaties. Testmodules die van deze bifaciale zonnecellen zijn gemaakt, late hoge bifaciale factoren van 90% zien en overtreffen de huidige PERC-modules wat betreft efficiëntie en bifacialiteit.

## 3 Planning en uitvoering van het onderzoeksplan

#### 3.1 Wetenschappelijke en technische stand van zaken bij de start van het project

De wetenschappelijke en technische stand aan het begin van het project is uitvoerig beschreven in het projectvoorstel. De inhoud wordt hier beknopt weergegeven.

#### Laserdoteren

De selectieve emitter, in deze context het genereren van een selectieve hoge dotering onder het contact aan de voorkant, leidt tot een afscherming van de minoriteitsladingdrager en zo tot een verminderde recombinatie van ladingsdragers in het contactgebied metaal/halfgeleider. Tegelijkertijd vermindert deze lokale hoge dotering de contactovergangsweerstand naar de elektrode. Tussen de contacten is de homogene emitter in de oppervlakteconcentratie gedaald (in het bereik van enkele 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>) en daardoor minder recombinatie-actief. Op dit moment bestaan er tal van verschillende benaderingen voor de generatie van selectieve emitters door middel van lasers, doteerpasta's, maskeren en opnieuw etsen, laser chemical processing (LCP) of ionenimplantatie, die commercieel verkrijgbaar zijn. De meest prominente hiervan is de Laser Doped Selective Emitter (LDSE), waarbij na de diffusie uit de in het proces gevormde laag boorsilicaatglas (BSG) met behulp van een laser een nadotering plaatsvindt. Deze methode is gebaseerd op laserdiffusie van lagen fosforsilicaatglas (PSG), die bij de productie van p-gedoteerde PERC-zonnecellen al gedeeltelijk industrieel wordt gebruikt. Daarbij wordt met behulp van een laser het silicium onder de doteermiddelbron lokaal gesmolten en met het daarboven liggende doteermiddel vermengd. Nadat het stollen van de halfgeleider wordt zo een hoge dotering verkregen, waarvan de expansie via het laserproces kan worden ingesteld. De doteermiddelconcentratie hangt naast het opgesmolten volume af van de concentratie in de bron. In tegenstelling tot fosfor zijn er tot nu toe weinig gegevens beschikbaar voor laserdoteren met BSG-lagen, omdat dit proces tot nu toe nauwelijks is onderzocht en er tegenstrijdige publicaties bestaan [1, 2]. Een van de problemen is onder andere dat er na een standaard boordiffusie aanzienlijk minder boor beschikbaar is dan fosfor na een POCl<sub>3</sub>diffusie. Om deze beperking te omzeilen, werd bij de Fraunhofer ISE in het verleden een benadering toegepast waarbij boorgedoteerd amorf silicium, dat eerst op een drager gecoat werd, met een laser op het oppervlak van de zonnecel werd geplaatst om hieruit extra boor op te nemen. De ECV-metingen die daarop zijn uitgevoerd, laten zien dat op deze manier tenminste zeer hoge boorconcentraties in het silicium kunnen worden bereikt, maar geven geen informatie over de toestand van het gedoteerde materiaal. Bij het Fraunhofer ISE kon verder worden aangetoond dat met een UV-laser direct na een aangepaste BBr<sub>3</sub>-diffusie een significante hoeveelheid boor in het silicium kon worden ingedoteerd, die tot een verlaging van de laagweerstand tot in een bereik van 60 Ω/sq leidt, maar de lokale recombinatiestromen van het laserdoteergedeelte met ca. 400 FA/cm<sup>2</sup> zijn nog relatief hoog [3].

#### BBr<sub>3</sub>-diffusie

Een veelgebruikte technologie voor de generatie van de booremitter van n-doteerde silicium-zonnecellen aan de voorkant is gasfasendiffusie in een buisvormige oven waarbij boortribromide (BBr<sub>3</sub>) als doteermiddelbron wordt gebruikt. Alternatieve technologieën, zoals dotering door middel van ionenimplantatie, hebben tot nu toe geen relevant marktaandeel.

Wat het diffusieproces betreft, is er een trend naar diffusieprofielen met een verminderde concentratie van het oppervlak waargenomen. Daardoor kan een duidelijk gereduceerde ladingsdragercombinatie worden bereikt. Daarbij wordt gebruik gemaakt van het feit, dat de BBr<sub>3</sub>-diffusie meestal aan het einde van het proces een korte in-situ oxidatiestap bevat. Tijdens deze oxidatie wordt een hoogrecombinatieve laag (Boron Rich Layer, BRL) geoxideerd. Door een verlenging van deze oxidatiestap kan de oppervlakteconcentratie worden verlaagd en zo de ladingdragercombinatie verder worden gereduceerd. Op afbeelding 1 worden diepteprofielen diepteprofielen van de concentratie van de lading van BBr<sub>3</sub>-diffusieprocessen met een verschillende duur van de in-situ oxidatiestap [4] weergegeven. Bij een toename van de duur van de in-situ oxidatie daalt de oppervlaktedichtheid bij een maximale ladingsdragerconcentratie  $N_{max}$  van  $N_{max} = 9,1\cdot10^{19}$  cm<sup>-3</sup> voor BBr<sub>3</sub>-diffusieproces "Gen3" tot  $N_{max} = 1,8\cdot10^{19}$  cm<sup>-3</sup> voor de ladingsdragercombinatie tot de helft gereduceerd, van  $j_{0e} = 60$  FA/cm<sup>2</sup> tot  $j_{0e} = 30$  FA/cm<sup>2</sup>, voor monsters met een getextureerd oppervlakte en AlO<sub>x</sub>/SiN<sub>x</sub>-passivering [4].



#### Afbeelding 1:

Diepteprofielen van de ladingsdragerconcentratie van BBr<sub>3</sub>-diffusieprocessen met een in situ oxidatiestap met een verschillende tijdsduur (oplopend van "PO1" tot "PO5") [4]. Naarmate de

tijdsduur van de in-situ oxidatie toeneemt, neemt de oppevlaktenabijheid van de maximale ladingsdragerconcentratie  $N_{max}$  af, terwijl de profieldiepte toeneemt.

Voor het contacteren van booremitters worden industriële zeefdrukpasta's gebruikt. Om lage overgangsweerstanden tussen de emitter en het metalen contact te bereiken, moet een laag aluminiumgehalte (al) aan de zilverpasta (Ag) worden toegevoegd [5–8]. Met commercieel verkrijgbare AgAl-zeefdrukpasta's konden specifieke contactweerstanden van minder dan 4 mk $\Omega$  cm<sup>2</sup> worden gerealiseerd voor alle ladingsdragerprofielen die op afbeelding 1 worden weergegeven [4, 9].

Maar juist deze AgAI-pasta's veroorzaken een hogere recombinatie onder het metaalcontact, omdat ze enkele µm-grote metaalkristallieten genereren. Dit zorgt voor aanzienlijke verliezen in de open klemspanning van de zonnecel [7, 10–14]. Voor de ladingsdragerprofielen van de processen "Gen3" en "PO5" op afbeelding 1 wordt de ladingsdragerconcentratie geschat op 3400 FA/cm<sup>2</sup> en 2400 FA/cm<sup>2</sup>. Daarnaast laten simulaties zien dat op deze manier wellicht kleinere metaalkristallieten of diepere doteringsprofielen een lagere recombinatie op het metaalcontact mogelijk maken [9, 14, 15]. Door deze hoge recombinatie bij het contact is bijvoorbeeld het gebruik van een selectieve emitter veelbelovend om de totale recombinatie van de voorkant van de zonnecellen te verminderen.

#### N-type zonnecellen met poly-Si gepassiveerde achterkant

De huidige zonnecelgeneratie werd aan het begin van het project gekenmerkt door relatief lage offsetspanningen van ca. 670 mV, omdat een aanzienlijk deel van de ladingdragercombinatie plaatsvindt op de metalen-halfgeleidercontacten [7, 10-14]. Er bestaan verschillende benaderingen om deze recombinatie te onderdrukken, enerzijds door de invoering van een lokale hoge dotering, zoals hierboven beschreven, anderzijds door de invoering van zogenaamde passieve contacten die de recombinatie van de minoriteitsladingsdragers onderdrukken en tegelijkertijd een efficiënt transport van de majoriteitsladingsdragers mogelijk maken. Dit laatste is in dit onderzoeksproject het geval voor de achterkant van de onderzochte zonnecelstructuur. De term gepassiveerde contacten heeft hier betrekking op een gelaagd systeem dat bestaat uit een 10-20 Angström dunne oxidelaag en een sterk gedoteerde siliciumlaag (poly-Si, SiC, SIPOS), die in een proces met hoge temperatuur gedeeltelijk of volledig kristalliseert. Deze contacten op basis van poly-Si werden voor het eerst gebruikt in bipolaire transistors [16]. Met name door de toevoeging van een dunne oxidelaag zijn onderzoekers erin geslaagd de stroomversterking van transistors aanzienlijk te verhogen door de recombinatietstroom aanzienlijk te verlagen. Vanwege deze gunstige eigenschap werd dit contactsysteem destijds ook gebruikt in zonnecellen of teststructuren voor zonnecellen [17-20]. Dit concept werd echter niet verder vervolgd, totdat het door werkzaamheden aan diverse onderzoeksinstituten opnieuw werd opgepakt. Met de introductie van de TOPCon-concept (Tunnel Oxide Passivating Contact) kon het Fraunhofer ISE voor het eerst demonstreren dat een gepassiveerd contact inderdaad de efficiëntie van zonnecellen kan verbeteren [21]. Hoewel het TOPCon-proces een silicium houdende laag in het PECVD-proces op een dunne oxidelaag afscheiden, is er ook de methode die uit de micro-elektronica bekend is in het LPCVD-proces amorf of polykristallijn silicium op het oxide. Beide benaderingen hebben gemeen dat een volgend proces met hoge temperaturen de Si-laag (gedeeltelijk) kristalliseert, eventueel de oxidelaag verandert en een vlak doteerprofiel in de wafer creëert. Met beide benaderingen konden recombinatiestromen van minder dan 5 Fa/cm<sup>2</sup> voor elektronencontacten en doorgaans iets hogere waarden voor gatenontacten [22-24] worden gerealiseerd. De twee benaderingen verschillen in die zin dat het LPCVD-proces het voordeel biedt dat er in situ een dunne thermische oxide kan worden gevormd voor een Si/poly-Si-dispositie [23]. Bovendien heeft de Si-laag die in het LPCVD-proces wordt geproduceerd, duidelijk minder waterstof dan een laag die in het PECVD-proces wordt verkregen, waardoor lagen dikker dan 50 Nm zonder problemen kunnen worden geproduceerd zonder dat er blisters in de laag ontstaan. Een nadeel van dit celconcept is de dubbelzijdige dispositie van de LPCVD Si-laag, zodat er minimaal een extra processtap nodig is om deze laag aan de voorkant van de zonnecel te verwijderen.

In dit betreffende project was het de bedoeling een via LPCVD afgescheiden ngedoteerde poly-Si-laag te gebruiken als een aan de achterkant gepassiveerde contact in een n-type celstructuur. Een soortgelijke celstructuur werd reeds in samenwerking met partner Tempress uitgevoerd met een ander onderzoeksinstituut, waarbij met een homogene boorgedoteerde emitter een efficiëntiegraad van 20,7% werd bereikt [23]. De belangrijkste beperking van deze celstructuur is de sterke recombinatie op de contacten aan de voorzijde, die in dit project o.a. door de invoering van de selectieve emitter moeten worden overwonnen.

#### 3.2 Vooruitgang op het gebied tijdens het project

Aan het begin van het project had de TOPCon-zonnecel nog geen belangrijke marktaandelen. In de loop van het project hebben veel grote zonnecelfabrikanten het concept getest in pilotlijnen en ook in productie genomen, met een rendement van 23% tot 24%. Maar ook met de PERC-technologie is vooruitgang geboekt en deze technologie domineert de markt op dit moment. Volgens de toepassingsontvangers is de TOPCon-technologie de afgelopen jaren echter nog relevanter geworden.

Ondanks de intensieve ontwikkelingen op het gebied van TOPCon zijn er in de loop van het project maar weinig publicaties verschenen over de benadering van het laserdoteren van boorgedoteerde emitters [25, 26]. De auteurs uit ref. [26] hebben deze benadering op teststructuren geëvalueerd en daarmee een efficiëntievoordeel van 0,2%<sub>abs</sub> voorspeld op basis van simulaties met zonnecellen. Het effect van de verhoogde reflectie wordt in dit werk niet behandeld.

Bij de ontwikkeling van de boordiffusie is het afgelopen jaar een trend te zien geweest naar zeer diepe emitter-profielen met een profieldiepte van meer dan 1  $\mu$ m. Dit komt overeen met de resultaten van het RHINO-project, waar eveneens zeer diepe profielen zijn ontwikkeld en inmiddels voordelen bij TOPCon-zonnecellen kunnen worden gedemonstreerd.

## 4 Behaalde resultaten

### 4.1 AP 2 LPCVD-dispositie

Het zonnecelproces is in tegenstelling tot de oorspronkelijke planning nu toch volledig in kaart gebracht bij het Fraunhofer ISE. Dit houdt in dat ISE ook actief is geworden op het gebied van in situ fosfor-gedoteerde LPCVD-dispositie. Tijdens intensieve uitwisselingen met projectpartner TEMPRESS werd eerst een recept overgedragen voor de bij Fraunhofer ISE opgebouwde installatie. Vervolgens is dit recept verder aangepast met betrekking tot de homogeniteit van de laagdikte en dotering via de procesboot en de wafer. Na de dispositie vindt in het proces thermische activering van het doteermiddel plaats in een proces waarbij hoge temperaturen worden gebruikt. De ontwikkelingen hebben geleid tot een voldoende homogene dispositie via de procesbuis. Tegelijkertijd kon de recombinatiestroomdichtheid tot minder dan 3 Fa/cm<sup>2</sup> worden teruggebracht.

Er zijn verschillende inspanningen geleverd om de passiveringskwaliteit te verbeteren, met name op getextureerde oppervlakken. In een experiment werd daarvoor de dikte van de tunneloxidelaag gevarieerd (vanaf \_V15 tot V23 en V24) en gelijktijdig een variatie van de anneal-temperatuur uitgevoerd om rekening te houden met de veranderende diffusie-barrière. Er zijn symmetrische monsters gemaakt met een getextureerd oppervlak, die de achterkant van de zonnecel zonder contacten vormen. De resultaten van dit experiment zijn weergegeven in afbeelding 2. De resultaten laten mooi zien dat er voor de twee tunneloxiden in de polyrecepten V15 en V23 minimale waarden uitkomen voor de recombinatie bij 840 en 860 °C. Daarentegen blijkt dat als de oxidedikte aanzienlijk toeneemt, zoals voor V24, nu de ideale anneal-temperatuur verschuift, zodat hier nu bij 880 °C het minimum wordt bereikt. Het is op dit moment onduidelijk of nog hogere temperaturen leiden tot lagere of hogere J<sub>0</sub>-waarden. Over het geheel bekeken, ligt het globale minimum bij V24 en een anneal-temperatuur van 880°C, bij ongeveer 5 Fa/cm<sup>2</sup>. Dit toont het belang aan van dit experiment om verschillende processen te combineren en te variëren, omdat door de sterke afhankelijkheden een variatie van slechts één parameter niet tot de gewenste verbeteringen zou leiden.



**Afbeelding 2:** Verzadigingsstroomdichtheid  $J_{0,rear}$  voor verschillende combinaties van tunneloxide/LPCVD-proces en gloeiproces van n-type poly-Si monsters op getextureerde oppervlakken gemeten na SiNx-coating en thermische behandeling.

#### 4.2 AP 3 / AP 4 BBr<sub>3</sub>-diffusie, laserdoteren en metallisering

Een selectie van de belangrijkste resultaten uit AP 3 (laserdoteren) en AP 4 (BBr<sub>3</sub>diffusie en metallisering) wordt hierna op basis van de nauwe onderlinge verbanden tussen beide werkpakketten als samenvatting weergegeven.

Aan het begin van het project zijn enkele numerieke simulaties uitgevoerd met betrekking tot de dichtheid van de verzadigingsstroom bij contact  $j_{0,met}$  [27]. In afbeelding 3 wordt een voorbeeld van de resultaten van een dergelijke simulatie weergegeven. Hieruit blijkt dat  $j_{0,met}$  kleiner is, als de kristallieten niet zo diep in het silicium doordringen, waardoor de pieken verder van de "virtual junction" blijven. Omgekeerd betekent dit dat ook door het verhogen van de doteerprofieldiepte de parameter  $j_{0,met}$  kan worden verminderd, omdat de "virtual junction" hierdoor dieper in het silicium ligt, wat leidt tot een grotere afstand tot de kristallietpieken bij een constante kristallietdiepte.



**Afbeelding 3:** Voorbeeld van een 2D-doorsnede uit de numerieke simulatie. Hier wordt weergegeven: de elektronen-stroomdichtheid onder maximale verlichting tijdens een QSSPC-meting voor een vlakke (links) en een diepe (rechts) kristalliet, die duidelijk dichter in de buurt komt van de *pn*-overgang (virtual junction) en daarom ook tot een hogere recombinatie ( $j_{0,met}$ ) leidt.

Door middel van een serie etsen laagsysteem boorsilicaatglas kan het (BSG)/siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>), dat tijdens de BBr<sub>3</sub>-diffusie op het siliciumoppervlak groeit, verder worden gekarakteriseerd. Hiervoor is ene proces ontwikkeld [28], gebaseerd op de ervaringen van de analyse van PSG-lagen. In afbeelding 4 worden de etsen en in afbeelding 5 de daaruit resulterende dikte van de afzonderlijke lagen BSG en SiO<sub>2</sub> weergegeven. Het is duidelijk dat de procesaanpassing in de BBr3-diffusie met bijvoorbeeld een tweede bezetting aan het einde van het proces (actieve N2-flow door de BBr<sub>3</sub>-bubbler, "2<sup>ND</sup> dep") in vergelijking met de referentie ("Ref") de laagdikte van de BSG-laag verhoogt en de laagdikte van de SiO<sub>2</sub>-laag aanzienlijk verlaagt. Bij de voorbereiding van het project kon al worden aangetoond dat de tweede bezetting de oppervlaktedosis van boor in het laagsysteem verdubbelt. Naast de ca. 40% hogere BSG-laagdikte stijgt dus ook de concentratie aan boor in de BSG-laag. De hogere concentratie van boor in de BSG-laag komt ook tot uiting in de hogere etssnelheid voor het proces "2nd dep" (afbeelding 4). De hogere dosis boor is gunstig voor wat betreft de laserdotering uit dit laagsysteem. Tijdens de voorbereidende werkzaamheden aan het project kon worden aangetoond dat het doteerprofiel en de laagweerstand, evenals de recombinatie van ladingsdragers (verzadigingsstroomdichtheid) in het nietlasergedoteerde bereik door de tweede bezetting nauwelijks beïnvloed zijn.



**Afbeelding 4:** Etsverwijdering gedurende etstijd voor BSG/SiO<sub>2</sub>-laagsystemen uit een referentie- BBr<sub>3</sub>-diffusieproces ("Ref") en een proces met tweede bezetting aan het proceseinde ("2<sup>nd</sup> dep"). De etsverwijdering is bepaald aan de hand van monsters met een vlak oppervlak. Afbeelding 5: De uit de reeks etsen in afbeelding 4 bepaalde laagdiktes van het BSG/SiO<sub>2</sub>-laagsysteem uit BBr<sub>3</sub>diffusieprocessen zonder ("Ref") en met ("2<sup>nd</sup> dep") tweede bezetting aan het proceseinde.

De diffusiesoven van TEMPRESS, die voor dit project nodig waren, konden in november 2018 in gebruik worden gesteld. In het begin werden eerst enkele BBr3diffusieprocessen met succes overgedragen naar de nieuwe diffusieoven van TEMPRESS, die tijdens het PV-TEC-brand in februari 2017 werd vernietigd, succesvol over te dragen naar de nieuwe difussieoven van TEMPRESS,. In afbeelding 6 worden met behulp van ECV-metingen vastgestelde diepteafhankelijke de ladingsdragerconcentraties N(d) na BBr<sub>3</sub>-diffusie, weergegeven. De oplopende laagweerstand R<sub>sh</sub> kan worden bepaald aan de hand van de geleidelijke daling van de maximale concentratie N<sub>max</sub> en de gerelateerde, samenhangende verhoging van de profieldiepte  $d_{prof}$ . Zowel het profielverloop N(d) als de daarmee verband houdende inductief verkregen schakelweerstanden R<sub>sh</sub> zijn voor de drie beschreven recepten in vergelijking met "voor" en

"na" de PV-TEC-brand vrijwel identiek – de overdracht is dus met succes uitgevoerd.

In afbeelding 7 worden de bijbehorende emitterdonkerverzadigingsstroomdichtheden  $j_{0e}$ .weergegeven De  $j_{0e}$ -waarden

"na" de PV-TEC-brand zijn overal lager. Of de iets lagere  $j_{0e}$ -waarden uit de nieuwe doteerprofielen kunnen worden afgeleid, is niet met zekerheid te zeggen, omdat na de PV-TEC brand ook alle meetinstrumenten moesten worden vervangen en dus het verschil hierdoor, of in ieder geval gedeeltelijk hierdoor, kan worden veroorzaakt.



**Afbeelding 6:** Ladingsdragerconcentraties N(d) gemeten met behulp van een ECV-meting op geëtste oppervlakken voor de aangegeven BBr<sub>3</sub>- diffusieprocessen. De gevulde symbolen staan voor de profielen vóór de PV-TEC-brand ("voor"), de open symbolen staan voor de profielen die na de PV-TEC-brand ("na") zijn overgedragen naar de nieuwe diffusieoven. De laagweerstand  $R_{\rm sh}$  is telkens aangegeven. De ECV-profielen zijn telkens aan inductief gemeten laagweerstanden  $R_{\rm sh,ind}$  aangepast.



Afbeelding 7: Emitterdonkerverzadigingsstroomdichtheid İ0e na thermische behandeling afgezet tegen de inductief bepaalde emitterlaagweerstand Rsh voor de aangegeven BBr3-diffusierecepten. De n-gedoteerde CZ-Si monsters zijn aan beide zijden alkalisch getextureerd en gepassiveerd met een laagstapel van aluminiumoxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en siliciumnitride (SiN<sub>x</sub>). De Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-laag is opgebracht middels atomaire-laagdispositie de SiNx-laag middels plasma-(ALD), ondersteunde chemische gasfasendepositie (PECVD). Zoals in afbeelding 6 al is aangegeven, zijn de waarden telkens voor de situatie "voor" en "na" de PV-TEC-brand, die zijn gemeten met verschillende meetapparaten.

Wat betreft de specifieke contactweerstanden met het gebruik van een zeefgeprinte en thermisch behandelde zilver-aluminiumpasta met een vingerbreedte van ongeveer 40 µm, zijn zeer lage mediaanwaarden van ongeveer 2 m $\Omega$  cm<sup>2</sup>  $\leq \rho_{\rm C} \leq 3$  m $\Omega$  cm<sup>2</sup> vastgesteld. Daardoor is een zeer laagohmig contact mogelijk, ondanks de duidelijk verschillende dotatieprofielen.

Een eerste optimalisatie van het BBr<sub>3</sub>-diffusieproces voor de generatie van een homogene booremitter vond vanaf medio 2019 in drie optimalisatieronden A t/m C plaats. Het doel was om de emitterlaagweerstand verder te ontwikkelen op  $R_{sh} \approx 150 \Omega/sq$ , waarbij een doteerprofiel met een zeer lage maximale doteerconcentratie  $N_{max}$  en een grote profieldiepte  $d_{prof}$  werd nagestreefd. Naast processen met cyclustijden  $t_C$  van meer dan 3 uur, zoals die in de industrie doorgaans voor zeer hoogefficiënte booremitters worden gebruikt, stond ook de verkorting van de cyclusduur tot ongeveer 2 uur centraal bij de werkzaamheden. De drie optimaliseringsronden kunnen als volgt worden samengevat:

- A) Variatie van de indrijftijd t<sub>dr-in</sub> en de naoxidatietijd t<sub>po</sub> met cyclustijd
- $t_{\rm c}$  = 205 min (maximale temperatuur  $T_{\rm max}$ )
- B) Verhoging van  $T_{max}$  en variatie in  $t_{dr-in}$
- C)  $T_{max}$  zoals in B), verdere optimalisatie van het diffusieproces met 133 min  $\leq t_c \leq$  143 min

De emittereigenschappen zoals *R*<sub>sh</sub>, *N*<sub>max</sub> en *d*<sub>prof</sub> zijn gekarakteriseerd. Voor *de R*<sub>sh</sub>bepaling zijn testmonsters gelijkmatig verdeeld op vijf posities op de procesboot aangebracht, omringd door verse dummywafers (zonder BSG-laag) en zelfs in een pakket van reeds gebruikte dummywafers (met BSG-laag) aangebracht; zie afbeelding 8. Dit geeft informatie over de eigenschappen en de algemene toepasbaarheid van het desbetreffende BBr<sub>3</sub>-diffusieproces voor volledig beladen procesboots. Het boordoteerprofiel is op het monster op positie P1 met behulp van ECV bepaald. Voor het onderzoek werden p-gedoteerde CZ-Si-wafers met door zaagschade geëtste (SDE)



**Afbeelding 8:** Schematische weergave van de waferopstelling in de kwartsboot voor de karakterisering van de BBr<sub>3</sub>-diffusieprocessen (niet op schaal). De bootposities zijn voorzien van P1 - P5-aanduidingen. De boot heeft in totaal 300 wafers in de zogenaamde "full pitch"-belading met 4,76 mm slotafstand. Positie P1 bevindt zich bij de gasinlaat; positie P5 op de ovendeur. De aan de testmonsters grenzende wafers zijn verse wafers om elke invloed door oppervlakken die zijn voorzien van boorsilicaatglas/siliciumdioxide BSG/SiO<sub>2</sub>) te voorkomen.

#### **Optimalisatieronde A**

Op basis van het proces "B\_AFQ46S" (een verdere ontwikkeling van "B\_AFQ30H" uit afbeelding 6) zijn verdere aanpassingen uitgevoerd in de indrijftijd  $t_{dr-in}$ en de post-oxidatietijd  $t_{po}$ , die uiteindelijk leidden tot het proces "B\_AFQ59O" met een emitterlaagweerstand  $R_{sh} \approx 150 \Omega/sq$ . Tabel 1 geeft een overzicht van de eigenschappen van de processen. De doteerprofielen van de processen "B\_AFQ46S" en "B\_AFQ59O" zijn weergegeven in afbeelding 9. De maximale ladingsdragerconcentratie  $N_{max}$  wordt verlaagd van  $N_{max} = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  voor "B\_AFQ46S" tot  $N_{max} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  voor "B\_AFQ46S" tot  $N_{max} = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  voor "B\_AFQ59O". Tegelijkertijd neemt de profieldiepte slechts licht af van  $d_{prof}$ , 910 Nm naar  $d_{prof} \approx 860$  Nm. In afbeelding 10 worden de emitterlaagweerstanden  $R_{sh}$  op de vijf verschillende bootposities weergegeven: P1 (slot 10) tot P5 (slot 291), die waarden van  $R_{sh} \approx 125 \Omega/sq$  voor "B\_AFQ46S" en  $R_{sh} \approx 155 \Omega/sq$  voor "B\_AFQ59O" opleveren. Een belangrijke opmerking hierbij is dat alle vijf de verwarmingszones van de oven op dezelfde temperatuur zijn ingesteld, omdat er tot nu toe geen temperatuurinstructies zijn geïmplementeerd die een nauwkeurigere instelling van een homogene laagstandaarden via de procesboot mogelijk maken.



**Afbeelding 9:** Boordotatieprofiel gemeten aan de hand van ECV-metingen op het SDEoppervlak van het monster op positie P1. De meting is in het midden van het monster uitgevoerd. De opgegeven  $R_{sh}$  is door middel van een inductieve meting in de buurt van de ECV-plaats bepaald. De profielen zijn op deze  $R_{sh}$ -waarde gecorrigeerd.



**Afbeelding 10:** Gemiddelde waarde en standaardafwijking van de inductief gemeten *R*<sub>sh</sub>-waarde voor de SDE-monsters op de vijf verschillende bootposities P1-P5 (voorzien van specifieke slotnummers van links naar rechts) zoals afgebeeld op afbeelding 8. De stippellijnen zijn opgenomen voor een betere oriëntatie.

Tabel 1: Samenvatting van de parameters van de onderzochte BBr3-diffusieprocessen va	۱n
optimalisatierun A. In de cyclustijd tc is rekening gehouden met het laden en uitladen van de boo	ot,
waarvoor telkens 6,5 min. in acht is genomen. De gemiddelde waarde van Rsh van alle monste	rs
op de vijf posities boven de boot is aangegeven als R <sub>sh,mean,boat</sub> . De profieldiepte d <sub>prof</sub>	is
geanalyseerd bij een doteerconcentratie $N = 10^{17}$ cm <sup>-3</sup> .	

BBr <sub>3</sub> diffusie	t <sub>c</sub> (min)	Rsh,mean,boat (Ω/sq)	N <sub>max</sub> (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	d <sub>prof</sub> (nm)	j₀₀ (fA/cm²)
B_AFQ46S	205	124 ± 1	1,4	910	22 ± 1
B_AFQ59O	205	154 ± 5	1,1	860	15 ± 3
B_AFQ65V	205	151 ± 6	1,2	860	-

Zoals te zien is op afbeelding 9, wordt de doteerconcentratie N(d) voor beide profielen duidelijk lager in de richting van het oppervlak Omdat de oplosbaarheid van boor in SiO<sub>2</sub> hoger is dan in silicium, is de segregatiecoëfficiënt van boor lager dan 1. Voor de metallisering volgens de stand van de techniek, d.w.z. het gebruik van zeefgedrukte en thermisch behandelde zilver-aluminiumpasta, is deze afname niet relevant, omdat de kristallieten aanzienlijk dieper in de emitter binnendringen. De verarming naar het oppervlak toe kan echter ook door procestoepassingen worden verlaagd en nagenoeg worden voorkomen.

#### **Optimalisatieronde B**

De eigenschappen van de emitter van optimalisatieronde A zijn uitermate veelbelovend. Om laaggedoteerde emitters te realiseren met een vergelijkbare diepte en tegelijkertijd de cyclustijd  $t_c$  aanzienlijk in te korten, zijn er drie verdere aanpassingen doorgevoerd. De resultaten voor de drie uitgevoerde BBr<sub>3</sub>-diffusieprocessen "B\_AFQ48F", "B\_AFQ52C" en "B\_AFQ53H" zijn in afbeelding 11, afbeelding 12 en tabel 2 weergegeven. Hierbij is de maximumtemperatuur verhoogd tot  $T_{max}$  en zijn de twee laatstgenoemde processen  $t_{dr-in}$  ca. 10 min resp. 20 min ingekort. De resulterende  $R_{sh}$ waarden liggen tussen 60  $\Omega/sq \le R_{sh} \le 90 \Omega/sq$ . Hiermee kon  $t_c$  aanzienlijk worden verlaagd tot waarden tussen 129 min  $\le t_c \le 149$  min. De profieldiepte  $d_{prof}$  wordt daarbij zelfs iets verhoogd. De maximale concentratie  $N_{max}$  is echter hoger dan 2,10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> en dus hoger dan bij optimaliseringsronde A. Dit gaat ook gepaard met een zeer lage  $R_{sh}$ , die nog lager is dan 100  $\Omega/sq$ . Door de verhoogde temperatuur  $T_{max}$  kan er meer boor in het silicium oplossen en zich ook sneller uitbreiden, wat leidt tot de hogere  $N_{max}$  en lagere  $R_{sh}$ .



Afbeelding 11: Boor-doteerprofiel gemeten met behulp van ECV-metingen op het SDEoppervlak op het monster op positie P1, geschaald op de lokaal gemeten laagweerstand.



**Afbeelding 12:** Gemiddelde waarde en standaarddeviatie van de inductief gemeten  $R_{sh}$ -waarden voor de SDE-monsters op de vijf verschillende bootposities P1-P5.

Tabel 2: Samenvatting van de parameters van de BBr3-diffusieprocessen uit optimalisatierun B.

BBr₃ diffusie	t₀ (min)	Rsh,mean,boat (Ω/sq)	N <sub>max</sub> (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	d <sub>prof</sub> (nm)	j₀₀ (fA/cm²)
B_ AFQ48F	149	61 ± 2	3,2	1000	-
B_AFQ52C	139	72 ± 1	2,8	920	-
B_ AFQ53H	129	90 ± 1	2,3	850	-

#### **Optimalisatieronde C**

Om  $N_{\text{max}}$  weer tot onder 2·10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> te verlagen en daarmee op een niveau te komen dat vergelijkbaar is met dat van optimalisatieronde A, maar tegelijkertijd korte procestijden mogelijk te maken, zijn verdere processen uitgevoerd. De resultaten van de aangepaste BBr<sub>3</sub>-diffusieprocessen "B\_AFQ63L", "B\_AFQ68N" en "B\_AFQ64Q" zijn weergegeven in afbeelding 13, afbeelding 14 en tabel 3. Dezelfde maximumtemperatuur als in optimalisatieronde B is gebruikt. De resulterende  $R_{sh}$ -waarden liggen tussen 130  $\Omega/sq \leq R_{sh} \leq 170 \Omega/sq$ . Met  $d_{prof} \approx 800$  nm blijven de profielen relatief diep, zoals voor de optimalisatieronden A en B. Terwijl  $t_c$  met 133 min  $\leq t_c \leq 143$  min even kort werd gehouden als in optimalisatieronde B, is het gelukt om  $N_{max}$  te verlagen tot  $N_{max} \approx 1,5\cdot10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Uit de vergelijking van de resultaten van bijvoorbeeld "B\_AFQ68N" met "B\_AFQ59O" blijkt dat de cyclustijd van het BBr<sub>3</sub>-diffusieproces met meer dan een uur kan worden verminderd, terwijl booremitters met zeer vergelijkbare eigenschappen worden verkregen. Met proces

"B\_AFQ68N" werd een verzadigingsstroomdichtheid van  $j_{0e} \approx 17$  FA/cm<sup>2</sup> (lokaal tot 14 FA/cm<sup>2</sup>) gedemonstreerd bij een emitterlaagweerstand  $R_{sh} \approx 150 \Omega/sq$  en een procestijd van 125 minuten (cyclustijd 138 min). Verdere verkorting van de procestijd tot 2 uur lijkt mogelijk op industriële schaal, maar is niet zinvol voor O&O-activiteiten.



**Afbeelding 13:** Boor-doteerprofiel gemeten met behulp van ECV-metingen op het SDEoppervlak op het monster op positie P1, geschaald op de lokaal gemeten laagweerstand.



**Afbeelding 14:** Gemiddelde waarde en standaarddeviatie van de inductief gemeten *R*<sub>sh</sub>-waarden voor de SDE-monsters op de vijf verschillende bootposities P1-P5.

Tabel 3: Samenvatting van de parameters van de BBr3-diffusieprocessen uit optimalisatierun C.

BBr₃ diffusie	t <sub>c</sub> (min)	R <sub>sh,mean,boat</sub> (Ω/sq)	N <sub>max</sub> (10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	d <sub>prof</sub> (nm)	j₀₀ (fA/cm²)
B_ AFQ63L	143	133 ± 4	1,6	760	-
B_ AFQ68N	138	144 ± 6	1,5	780	17 ± 3
B_ AFQ64Q	133	165 ± 8	1,3	820	-

Samenvattend kan met behulp van afbeelding 15 worden gesteld: door de opeenvolgende aanpassingen konden de diffusieprofielen met betrekking tot  $R_{sh}$  en  $j_{0e}$  worden geoptimaliseerd zoals weergegeven.  $j_{0e}$  kon worden verlaagd tot  $j_{0e} \approx 15$  fA/cm<sup>2</sup> bij een laagweerstand  $R_{sh} \approx 150$  Ω/sq.



**Afbeelding 15:** Emitter-donkerverzadigingsstroomdichtheid  $j_{0e}$  na thermische behandeling afgezet tegen de inductief bepaalde emitterlaagweerstand  $R_{sh}$  voor de aangegeven BBr<sub>3</sub>-diffusierecepten. De n-gedoteerde Cz-Si-monsters zijn aan beide zijden alkalisch getextureerd en middels aluminiumoxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/siliciumnitride (SiN<sub>x</sub>) gepassiveerd. De Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-laag is opgebracht middels atomaire-laagdispositie (ALD), de SiN<sub>x</sub>-laag middels plasma-ondersteunde chemische gasfasen depositie (PECVD).

Het lasersysteem van de firma Innolas voor de vorming van selectieve doteringen (zie afbeelding 16) was eind 2019 bij Fraunhofer ISE operationeel, zodat in het kader van dit experiment ook met laserdoteringstests met een groene laser kon worden begonnen. Van de hierboven besproken 21 verschillende diffusiegroepen werden er 16 ook onderworpen aan laserdoteringsexperimenten. Naast monsters ter bepaling van de laagweerstand  $R_{sh,4pp}$  middels vierpuntsmeting (4pp) op getextureerd oppervlak, die ook dienen om het doteringsprofiel te bepalen, werden ook monsters vervaardigd om de gemiddelde emitter-verzadigingsstroomdichtheid van de gelaserde zones  $j_{0e \ laser}$  en contactweerstanden van de metallisatie ten opzichte van de gelaserde oppervlakken  $p_{C}$  te karakteriseren.



Afbeelding 16: Foto van de laserdoteringsinstallatie, die vanaf eind 2019 beschikbaar was voor experimenten.

Afbeelding 17 toont de verkregen  $R_{sh,4pp}$ -gegevens over verschillende laservermogens voor de verschillende procesgroepen. Voor alle groepen is een duidelijke verlaging van  $R_{sh,4pp}$  bij hogere laservermogens zichtbaar. Voorbeeld: voor het proces "B\_AFQ43D" (linkerafbeelding) is een verlaging van  $R_{sh,4pp}$  van aanvankelijk ca. 140  $\Omega$ /sq tot iets onder 70  $\Omega$ /sq verkregen. Voor middelhoge vermogens is er in eerste instantie sprake van een stijging van  $R_{sh,4pp}$ . De oorzaak hiervan is het ontstaan van kleine "kogeltjes" die zich op de piramidepunten vormen.



**Afbeelding 17:** *R*<sub>sh,4pp</sub>-meetwaarden afgezet tegen het laservermogen in eenheden van een bepaalde modus ("CPEM-modus"). Een hogere waarde komt overeen met een hoger vermogen. De betreffende y-assen hebben in elk deelbeeld een andere schaal, de x-as is voor alle gevallen hetzelfde. Elk meetpunt komt overeen met de 4pp-meting van een testveld.

De joe,laser-waarden, die werden verkregen op basis van symmetrisch verwerkte ngedoteerde testmonsters door metingen met behulp van quasi-statisch fotogeleidingsvermogen (QSSPC), worden weergegeven in afbeelding 18. De 3 x 3 testvelden van de testmonsters voor de QSSPC-metingen van de in totaal 16 verschillende groepen werden gerealiseerd middels verschillende laservermogens. In de grafiek is direct te zien dat de laserdotering naar verwachting leidt tot een hogere joe laser in vergelijking met de testvelden die niet lasergedoteerd zijn en met "REF" zijn aangeduid. De berekende waarden van alle 16 groepen over alle verschillende laservermogens liggen in het bereik tussen 60 fA/cm<sup>2</sup> <  $j_{0e,laser}$  < 750 fA/cm<sup>2</sup>. Ook is te zien dat er enkele procescombinaties zijn waarvoor joe,laser onder de waarde van 200 fA/cm<sup>2</sup> ligt.



**Afbeelding 18:** Middels QSSPC bepaalde verzadigingsstroomdichtheden van de gelaserde zones  $j_{0e,laser}$  na passivering en thermische behandeling op symmetrisch verwerkte en getextureerde n-gedoteerde testmonsters met testvelden. Op de x-as zijn de gebruikte laserparameters naar rechts oplopend weergegeven. Een hogere CPEM-waarde komt overeen met een hoger laservermogen. De waarde voor "Ref" geeft de  $j_{0e}$ -waarde voor de referentievelden zonder laserdotering weer. De aanduiding van het gegevenspunt in de legenda bestaat uit het groepsnummer en de receptnaam/receptnamen.

Een voorbeeld van het resultaat van de specifieke contactweerstanden  $\rho_{\rm C}$  tussen metallisatie en de gelaserde oppervlakken na thermische contactbehandeling van een zilver-aluminium zeefdrukpasta is te zien in afbeelding 19 voor de procescombinatie "21,B\_BAA08B+05Y". Zichtbaar zijn contactweerstandswaarden in het eencijferige bereik, tot onder waarden van  $\rho_{\rm C} \approx 2 \,\mathrm{m\Omega cm^2}$ . Zodoende kon met dit resultaat de mijlpaal M4.2 deels worden bereikt, die de zeefdruk-metallisatie op een lasergedoteerde selectieve emitter met een contactweerstand < 2 m $\Omega$  cm<sup>2</sup> behelst.



**Afbeelding 19:** Specifieke contactweerstanden  $\rho_{\rm C}$  bij verschillende thermische behandelingstemperaturen (FFO temp.) voor een zilver-aluminium zeefdrukpasta, bepaald middels de transfer-length-methode (TLM) voor de procescombinatie "21,B\_BAA08B+05Y". Onder de gegevens zijn naast de emitter- verzadigingsstroomdichtheden *j*<sub>0e</sub> resp. *j*<sub>0e,laser</sub> ook de emitter-laagweerstanden *R*<sub>sh,4pp</sub> weergegeven.

In het project werd ook de taak opgenomen om een geselecteerd BBr<sub>3</sub>-diffusieproces te optimaliseren voor belading met 300 wafers. Na meerdere iteraties en procesoptimalisaties konden de resultaten worden bereikt die in afbeelding 20 worden getoond. Naast vijf monsters met een zaagschade-geëtst oppervlak (saw damage etched, SDE) werden ook 30 getextureerde (TXT) monsters gelijkmatig verdeeld over de in de Single-Slot-en Full-Pitch-modus beladen procesboot met 300 wafers. Tussen de karakteriseringsmonsters werden "verse" getextureerde monsters geplaatst, zodat de boot met 300 wafers volledig beladen was. Zoals uit de resultaten blijkt, kon een zeer homogeen BBr<sub>3</sub>-diffusieproces worden ontwikkeld, zowel met betrekking tot de afzonderlijke laagweerstanden  $R_{sh}$  langs de bootposities als de homogeniteit van  $R_{sh}$  resp. de standaardafwijking (uniformity = UNI) over de afzonderlijke wafers zelf uit inline-metingen met elk 3 sporen [30].



**Afbeelding 20:** (Links) Emitter-laagweerstand *R*<sub>sh</sub> afgezet tegen de bootposities voor monsters met zaagschade-geëtst oppervlak (SDE) en getextureerd oppervlak (TXT). De gegevens zijn

bepaald door inductieve meting. (Rechts) Bijbehorende waarden voor de standaardafwijking (UNI) in  $R_{sh}$  over de afzonderlijke wafers.

#### 4.3 AP 5 zonnecelprocesintegratie

Hierna worden de resultaten gepresenteerd die gericht waren op de productie van zonnecellen en de evaluatie van verschillende processequenties. De geproduceerde zonnecelstructuur is weergegeven in afbeelding 21:



Afbeelding 21: Schematische structuur van de vervaardigde TOPCon-zonnecellen met passiverend rugzijde-contact over het hele oppervlak bestaande uit in-situ fosforgedoteerde poly-siliciumlaag.

Eerst werd in samenwerking met de industriële partners een experiment uitgevoerd. Afbeelding 22 laat de rendementswaarden  $\eta$  zien, verkregen uit karakteristiekmetingen op een industriële celtester voor dit experiment. In dit eerste experiment waren zonnecellen met een maximaal rendement van 21,6% beschikbaar, bij een insteltemperatuur bij thermische contactbehandeling van 800 °C. Voor een eerste experiment is dit is een bevredigend resultaat.



Afbeelding 22: Op een industriële celtester bepaald rendement van de vervaardigde TOPConzonnecellen van de verschillende procesgroepen, afgezet tegen de insteltemperatuur bij thermische contactbehandeling.

In het laatste half jaar van het project werd een laatste experiment voor de productie van zonnecellen uitgevoerd. Alle processen, inclusief de polysilicium-dispositie middels LPCVD, werden

ditmaal uitgevoerd bij het Fraunhofer ISE. Bij dit experiment is sprake van variaties in de dikte van de tunneloxidelaag en in de anneal-temperatuur. De processequentie is gebaseerd op de resultaten die in het project zijn gegenereerd. De verwijdering van de poly-silicium-laag vindt plaats middels etsen met gebruik van F<sub>2</sub> onder atmosferische druk (*Atmospheric dry etching*, ADE).

Van elke groep werden asymmetrische levensduurmonsters gemaakt, d.w.z. zonnecellen zonder metallisatie, om de  $iV_{oc}$ -limiet te bepalen. De resultaten zijn weergegeven in afbeelding 23. In elke groep werden twee tot drie monsters verwerkt en elk op 5 posities op de wafer gemeten. De limiet van de V<sub>oc</sub> bedraagt in groep B1 715 mV, in andere groepen worden soms ook waarden van 710 mV net overschreden.



Afbeelding 23: Geïmpliceerde V<sub>oc</sub>, *IV*<sub>oc</sub> van de asymmetrische levensduurmonsters uit de verschillende procesgroepen, gemeten na thermische contactbehandeling.

De resultaten van de metingen van de zonnecellen in volledig formaat (vóór halvering van de zonnecellen voor module-integratie) op een industriële celtester zijn weergegeven in afbeelding 24. Het maximale rendement van een zonnecel in dit experiment bedraagt 21,7%. Bovendien is er een tegengestelde trend van *FF* - en *V*<sub>-oc</sub> van de gekozen thermische behandelingstemperatuur te zien, die het gevolg is van de contactvorming. Om lage contactweerstanden te bereiken, zijn hogere thermische behandelingstemperaturen nodig, die echter in een versterkte recombinatie op de metalen contacten resulteren, waardoor de V<sub>oc</sub> afneemt. Het volledige potentieel van deze zonnecelarchitectuur kon in dit experiment derhalve nog niet worden aangetoond. De V<sub>oc</sub> van ongeveer 670 tot 680 mV ligt ook nog duidelijk onder het in afbeelding 23 aangegeven potentieel en toont de sterke recombinatie van de metalen contacten aan de voorkant resp. de nog niet perfecte uitvoering van het passiverende contact aan de achterkant. De parallelweerstand van de zonnecellen ligt boven 200 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>, zodat een module-integratie van de zonnecellen als niet-problematisch wordt beschouwd.

Binnen de groepen is gebleken dat de anneal-temperatuur voor groep A1 en A2 te laag was, pas bij A3 is deze voldoende. Voor groep B1 en B2 zijn de verschillen kleiner en zijn ze beide ongeveer gelijk. De charge levert daarmee belangrijke informatie voor de verdere ontwikkeling van de processequentie in vervolgprojecten.

Naast hoge parallelweerstanden zijn voor een doelgerichte module-integratie ook lage stromen bij belasting in terugwaartse richting noodzakelijk. De hoge kwaliteit van de in het project gebruikte technologie voor het aan één zijde verwijderen van de poly-silicium-laag en de daarbij ook plaatsvindende randisolatie blijkt uit de in afbeelding 25 weergegeven stromen in terugwaartse richting. Deze bedraagt bijvoorbeeld voor groep A3 slechts 0,2 tot 0,3 mA/cm<sup>2</sup>, wat voor module-integratie meer dan voldoende is.



Afbeelding 24: IV-parameters, gemeten op een industriële celtester na thermische contactbehandeling.

Ongeveer 3 maanden na afloop van het project werd in het door de overheid gesteunde onderzoeksproject TOPCon Cluster (FKZ 03EE1065A) met dezelfde processequentie en in de tussenliggende tijd iets aangepaste afzonderlijke processen een zonnecel met een rendement van 22,9% (meting met celtester) geproduceerd, momenteel worden rendementen tot 23,5% bereikt. Deze volformaat-zonnecellen, met een randlengte van 156,75 mm en met zeefdrukcontacten maar zelfs met een homogene emitter, bevestigen de principiële richting van het project en de realistische inschatting van de rendementsdoelen.



**Afbeelding 25:** Stroomdichtheid  $I_{rev}$  van de zonnecellen bij belasting in terugwaartse richting bij -12 V.

#### 4.4 AP 6 modulevervaardiging en -karakterisering

Op basis van de TOPCon-zonnecel die in het project werd geproduceerd, werden in de loop van het project vijf kleine demomodules vervaardigd en gekarakteriseerd (elk met een string van twee halve cellen in serie geschakeld). De op een celtester vastgestelde IV-parameters zijn weergegeven in afbeelding 26. Er wordt een maximaal rendement van 20,6% bereikt. Dit is niet volledig representatief voor een symmetrieelement van een module, omdat de meting zonder apertuurmasker plaatsvond en alleen het oppervlak van de zonnecel 24423 mm<sup>2</sup> als basis werd genomen. Voor de bepaling van de bifacialiteit zijn de metingen echter betekenisvol. De vijf vervaardigde demomodules hebben een bifacialiteit van maximaal 85% (verhouding tussen het rendement van de achterkant en dat de voorkant). Hieruit bleek dus dat de beoogde bifacialiteit van 90% niet volledig kon worden bereikt. De belangrijkste oorzaak zijn de zonnecellen zelf, die al een lagere bifacialiteit dan de beoogde 90% hebben. Dit komt door de relatief hoge laagdikte van de TOPCon-laag, die nog steeds nodig is om de metalliseringsverliezen laag te houden. Toekomstige ontwikkelingen in de metallisatiepasta's kunnen dus nog potentieel in de bifacialiteit van de zonnecellen en modules laten zien.



Afbeelding 26: Resultaten van de karakteristiekmeting van de vervaardigde demomodules bij verlichting van de voor- resp. achterzijde. Het oppervlak van de zonnecel werd als oppervlak gebruikt, waardoor het rendement wordt overschat.

## 5 Publicaties

De resultaten van het project hebben geleid tot de volgende bijdragen op conferenties [32][33]:

- E. Lohmüller et al., "BBr<sub>3</sub> diffusion with second deposition for laser-doped selective emitters from borosilicate glass", SiliconPV 2018
- E. Lohmüller, et al., "BBr<sub>3</sub> diffusion: Process optimization for high-quality emitters with industrial cycle times", EUPVSEC 2020.

De bijdrage aan de SiliconPV 2018 werd geselecteerd voor een tijdschriftpublicatie en gepubliceerd als tijdschriftartikel [32]:

• E. Lohmüller et al., "BBr<sub>3</sub> diffusion with second deposition for laser-doped selective emitters from borosilicate glass", Solar Energy Materials and Solar Cells **186** (2018), pp. 291–299.

### 6 Bibliografie

[1] A. Edler *et al.,* "Bifacial n-type solar cells with selective boron emitter," in *28th EU PVSEC*, Paris, France, 2013, pp. 967–970.

- [2] G. Poulain *et al.,* "Laser-induced boron diffusion for selective emitter n-type solar cells," in *27th EU PVSEC*, Frankfurt, Germany, 2012, pp. 2075–2078.
- [3] S. Fernandez-Robledo, U. Jäger, E. Lohmüller, and J. Nekarda, "Laser doping from bo- rosilicate glass for metallization of boron emitters," in *28th EU PVSEC*, Paris, France, 2013, pp. 1126–1130.
- [4] S. Werner *et al.,* "Optimization of BBr3 diffusion processes for n-type silicon solar cells," in *31st EU PVSEC*, Hamburg, Germany, 2015, pp. 637–641.
- [5] R. Kopecek *et al.,* "Large area n-type multicrystalline silicon solar cells with Bemitter: efficiencies exceeding 14%," in *15th Int. PVSEC*, Shanghai, China, 2005, pp. 892–893.
- [6] R. Lago *et al.,* "Screen printing metallization of boron emitters," *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, vol. 18, no. 1, pp. 20–27, 2010, doi: 10.1002/pip.933.
- [7] F. D. Heinz *et al.,* "Microscopic origin of the aluminium assisted spiking effects in ntype silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 131, pp. 105–109, 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.05.036.
- [8] H. Kerp *et al.*, "Development of screen printable contacts for P emitters in bifacial solar cells," in *21st EU PVSEC*, Dresden, Germany, 2006, pp. 892–894. [Online]. Beschikbaar: https://www.researchgate.net/publication/229022500 Development of screenprint

a- ble\_contacts\_for\_p\_emitters\_in\_bifacial\_solar\_cells

- [9] S. Werner, E. Lohmüller, A. Wolf, and F. Clement, "Extending the limits of screenprinted metallization of phosphorus- and boron-doped surfaces," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 37–42, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.064.
- [10] N. Guillevin, B. J. B. Heurtault, L. J. Geerligs, and A. W. Weeber, "Development towards 20% efficient Si MWT solar cells for low-cost industrial production," *Energy Proced.*, vol. 8, pp. 9–16, 2011.
- [11] Y.-W. Ok *et al.,* "Effect of Al content on the performance of Ag/Al screen printed ntype Si solar cells," in *39th IEEE*, Tampa, USA, 2013, pp. 2247–2249.
- [12] A. Edler, V. D. Mihailetchi, L. J. Koduvelikulathu, C. Comparotto, R. Kopecek, and R. Harney, "Metallization-induced recombination losses of bifacial silicon solar cells," *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, vol. 23, pp. 620–627, 2014, doi: 10.1002/pip.2479.
- [13] F. Kiefer, R. Peibst, T. Ohrdes, J. Krügener, H. J. Osten, and R. Brendel, "Emitter recom- bination current densities of boron emitters with silver/aluminum pastes," in *40th IEEE*, Denver, USA, 2014, pp. 2808–2812.
- [14] N. Wöhrle, E. Lohmüller, J. Greulich, S. Werner, and S. Mack, "Towards understanding the characteristics of Ag-Al spiking on boron-doped silicon for solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 146, pp. 72–79, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.032.
- [15] E. Lohmüller, "Transfer of the metal wrap through solar cell concept to n-type silicon," PhD thesis, University of Freiburg, Germany, 2015.
- [16] Post, I. R. C., P. Ashburn, and G. R. Wolstenholme, "Polysilicon emitters for bipolar tran- sistors: A review and re-evaluation of theory and experiment," *IEEE Trans. Electron De- vices*, vol. 39, no. 7, pp. 1717–1731, 1992, doi: 10.1109/16.141239.
- [17] E. Yablonovitch, T. Gmitter, R. M. Swanson, and Y. H. Kwark, "A 720 mV open circuit voltage SiOx:c-Si:SiOx double heterostructure solar cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 11, pp. 1211–1213, 1985, doi: 10.1063/1.96331.
- [18] J.-Y. Gan, Polysilicon emitters for silicon concentrator solar cells, 1990.
- [19] Y. Kwark, R. A. Sinton, and R. M. Swanson, "Low J0 contact structures using sipos and polysilicon films," in 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference Las Vegas: 1988, Las

,3Vegas, USA, 1988, pp. 787–792.

- [20] F. Feldmann, M. Simon, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Efficient carrier-selective p- and n-contacts for Si solar cells," *SI: SiliconPV 2014*, vol. 131, pp. 100–104, 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.05.039.
- [21] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Passivated rear con- tacts for high-efficiency n-type Si solar cells providing high interface passivation quality and excellent transport characteristics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 270–274, 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.09.017.
- [22] J. Bullock, D. Yan, A. Cuevas, B. Demaurex, A. Hessler-Wyser, and S. D. Wolf, "Passiv- ated contacts to n<sup>+</sup> and p<sup>+</sup> silicon based on amorphous silicon and thin dielectrics," in *IEEE 40th Photovoltaic Specialist[s] Conference (PVSC), 2014: 8 - 13 June 2014, Denver, Colorado*, Denver, CO, USA, 2014, pp. 3442–3447.
- [23] M. K. Stodolny *et al.*, "n-Type polysilicon passivating contact for industrial bifacial ntype solar cells," *Proceedings of the 6th International Conference on Silicon Photovoltaics*, 158, Part 1, pp. 24–28, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.06.034.
- [24] U. Römer *et al.,* "Recombination behavior and contact resistance of n+ and p+ polycrystalline Si/mono-crystalline Si junctions," *SI: SiliconPV 2014*, vol. 131, pp. 85–91, 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.06.003.
- [25] D. Ding, G. Lu, Z. Li, Y. Zhang, and W. Shen, "High-efficiency n-type silicon PERT bifacial solar cells with selective emitters and poly-Si based passivating contacts," *Solar Energy*, vol. 193, pp. 494–501, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.09.085.
- [26] W. Lin *et al.,* "Green-laser-doped selective emitters with separate BBr3 diffusion processes for high-efficiency n-type silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 210, p. 110462, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110462.
- [27] N. Wöhrle, E. Lohmüller, J. Greulich, S. Werner, and S. Mack, "Towards understanding the characteristics of Ag–Al spiking on boron-doped silicon for solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 146, pp. 72–79, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.11.032.
- [28] S. Werner, S. Mourad, W. Hasan, and A. Wolf, "Structure and composition of phosphosilicate glass systems formed by POCI 3 diffusion," *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 455–463, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.09.280.
- [29] D. Herrmann, S. Lohmuller, H. Hoffler, A. Fell, A. A. Brand, and A. Wolf, "Numerical Simulations of Photoluminescence for the Precise Determination of Emitter Contact Re- combination Parameters," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1759–1767, 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2938400.
- [30] M. Spitz, U. Belledin, and S. Rein, "Fast inductive inline measurement of the emitter sheet resistance in industrial solar cell fabrication," in *22nd EU PVSEC*, Milan, Italy, 2007, pp. 47–50.
- [31] D. Herrmann, S. Lohmüller, H. Höffler, A. Fell, A. A. Brand, and A. Wolf, "Numerical simulations of photoluminescence for the precise determination of emitter contact re- combination parameters," *IEEE J. Photovoltaics*, TODO, TODO, 2019.
- [32] E. Lohmüller, S. Lohmüller (née Werner), N. Wöhrle, U. Belledin, and A. Wolf, "BBr<sub>3</sub> diffusion with second deposition for laser-doped selective emitters from borosilicate glass," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 186, pp. 291–299, 2018, doi: 10.1016/j.sol-mat.2018.06.042.
- [33] E. Lohmüller *et al.,* "BBr<sub>3</sub> diffusion: Process optimization for high-quality emitters with industrial cycle times," in *37th EU PVSEC*, 2020, 364 369.