

SALLI

Schlussbericht

Förderkennzeichen: 03EE1044B

Danksagung

Das Forschungsprojekt SALLI wurde in der Zeit vom 01.10.2019 bis zum 31.03.2023 durch den Projektträger Jülich (PtJ) unter dem Förderkennzeichen 03EE1044B betreut. Die Finanzierung erfolgte aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, wofür wir uns herzlich bedanken.

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, der Benecke-Kaliko Ag, der Notion Systems GmbH, und der ICB GmbH gemeinsam durchgeführt. Weiter sind als assoziierte Partner PV Nano Cell Ltd. und AZUR SPACE Solar Power GmbH zu nennen.

Dieser Bericht beinhaltet eine Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des Verbundpartners Fraunhofer ISE im Teilprojekt 03EE1044B. Für die Arbeiten in den angeschlossenen Teilprojekten werden separate Abschlussberichte von Seiten der oben genannten Verbundpartner eingereicht.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

SALLI

Substratschonende Metallisierungsverfahren auf Basis von Druck- und Galvanik-Kombinationen für die Herstellung von Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad

Dr.-Ing. Roman Keding

**Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg**

Förderkennzeichen: 03EE1044B

Berichtszeitraum: 01.10.2019 – 31.03.2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	8
1. Ausgangssituation des Vorhabens	9
1.1 Aufgabenstellung	9
1.2 Voraussetzungen	9
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	9
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand	11
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	13
2. Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens	13
2.1 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse	13
2.1.1 AP 1 Projektkoordination	13
2.1.2 AP 2 Materialentwicklung	14
2.1.3 AP 3 Anlagenentwicklung	15
2.1.4 AP 4 Druckprozessentwicklung	17
2.1.5 AP 5 Galvanik auf strukturierten Saatschichten	29
2.1.6 AP 6 Prozessintegration	39
2.1.7 AP 7 Techno-ökonomische Bewertung	44
2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	48
2.3 Notwendigkeit der Arbeit	48
2.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse	48
2.5 Relevante Ergebnisse von dritter Seite	49
2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	49
3. Anlagen	52
3.1 Erfolgskontrollbericht	52
3.2 Berichtsblatt	52
References	50

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zeitliche Planung des Projekts SALLI, aufgelöst nach Arbeitspaketen, dargestellt als Gantt-Diagramm.....	10
Abbildung 2: Erreichte Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Zeit, wobei Al-BSF (engl.: aluminum back surface field), PERC (engl.: passivated emitter and rear cell) und Zellen mit passivierten Kontakten (engl.: passivating contacts) eine reale Wirkungsgradlimitierung bei maximal 25% aufweisen. Durch die Entwicklung von siliciumbasierten Tandemsolarzellen (engl.: silicon-based tandem cells) können diese Wirkungsgrade übertroffen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Lernkurve der letzten Jahre mit 0.6% _{abs} /a auf einem konstanten Niveau bleibt, ist ab 2030 mit Wirkungsgraden von über 30% zu rechnen [2].....	11
Abbildung 3: Querschnitt eines aufgedampften Metallkontaktefingers auf modernen Höchsteffizienz-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad größer 30%.....	12
Abbildung 4: Lichtmikroskopisches Bild der gedruckten Silberschicht in (a) und elektronenmikroskopische Aufnahme nach selektivem Kupfergalvanik in (b).....	15
Abbildung 5: Fotografie des Notion Systems n.jet lab PV Druckers nach Aufstellung im PVTEC Labor am Fraunhofer ISE.....	16
Abbildung 6: Punktabsaugungsvorrichtung, welche potenziell gefährdende Aerosole direkt unter der Tropfenbeobachtungs-Station mit einem einstellbaren Volumenstrom in einen Feinstaubfilter einfängt.	16
Abbildung 7: Layout für den flexographischen Druck, welches auf dem Flexo-Sleeve realisiert wurde (a) und Bild eines bedruckten Wafers (b).	18
Abbildung 8: Acht exemplarische Aufnahmen von mittels Flexodruckes realisierter Kontaktfinger. Die Finger in (a)-(d) wurden mit dem großen Schöpfvolumen, die Finger in (e)-(h) wurden mit dem kleinen Schöpfvolumen gedruckt. Von (a)-(d) und von (e)-(h) erhöht sich die Sollfingerbreite in 5-µm-Schritten von 5 µm bis 20 µm.	19
Abbildung 9: Mittlere abschattende Fingerbreite w_f (a) und mittlere Fingerhöhe h_f (b) als Funktion der Sollfingerbreite $w_{f,set}$, der Druckgeschwindigkeit v_{print} , der Zahl der Einfärbevorgänge (engl.: inking) und des Schöpfvolumens V	20
Abbildung 10: Experimentplan zur Untersuchung von Metallkontakteen auf GaAs-Substraten, welche mittels Kombination von Inkjet-Druck und Galvanik hergestellt wurden. Tinte Ag 1 ist von Novacentrix hergestellt, Tinte Ag 2 von PV Nano Cell und die RSI vom Fraunhofer ISE.....	21
Abbildung 11: Mittels Inkjet gedrucktes Teststruktur-Layout (a) und Vorderseiten-Kontaktgitter für 2-x-2-cm ² -GaAs-Solarzellen (b).....	22
Abbildung 12: Inkjet-gedruckte Finger auf GaAs-Substraten mit den Tinten Ag 1 (a) und Ag 2 (b)....	22
Abbildung 13: Tinte Ag 2 (a), RSI (b) und NaOH (c) auf PVD-Schichtsystemen mit Al als oberster Schicht, gedruckt mittels Inkjet.....	23
Abbildung 14: Foto, aufgenommen am Tag der Experimentdurchführung, von Notion Systems- und Fraunhofer ISE-Mitarbeitern. Diese sind (von links nach rechts): Dr. David Volk (Notion), Kaveh Dehghanpor (Notion), Mike Jahn (ISE) und Dr. Jörg Schube (ISE).....	24
Abbildung 15: Vier Wafer auf dem Drucktisch des n.jet lab PV Inkjet-Druckers von Notion Systems, welche zusammen in einem Druckprozessschritt bedruckt wurden.	25
Abbildung 16: Scans der ersten (a) und der fünfzigsten (b) Probe, welche in diesem Experiment mittels Inkjet-Metalldruck metallisiert wurden. Die Kontaktgitter wurden vollständig und ohne Düsenausfälle des Druckkopfes realisiert. Scheinbare Inhomogenitäten auf den Bildern sind dem Bildaufnahmeprozess und nicht dem Metalldruckverfahren geschuldet.....	25

Abbildung 17: Mittlere Fingerbreite als Funktion der fortlaufenden Wafer-Nummer. Der Mittelwert und die Standardabweichung ergeben sich aus je fünf Mikroskop-Aufnahmen pro jedem fünften Wafer. Rechts sind zwei exemplarische Mikroskop-Aufnahmen von Wafer 01 und Wafer 50 gezeigt.

..... 26

Abbildung 18: Inkjet-gedruckte, nanosilber-basierte Bilder auf Si Wafern. In (a) ist die Mikrostruktur eines mittels FlexTrail gedruckten Metallkontakte im Querschnitt zu sehen (Rasterelektronenmikroskopaufnahme) in (b) wurde das Foto des SALLI-Projektleiters am ISE, Dr.-Ing. Roman Keding, gedruckt. 26

Abbildung 19: III-V-basierter Wafer mit GaAs Cap-Schicht als oberste Schicht nach Druck der Flanken der Maskenöffnungen (a) und nach der anschließenden Maskierung aller Bereiche zwischen den Flanken, welche im Folgenden nicht galvanisch beschichtet werden sollen (b). In (a) ist zusätzlich eine Nahaufnahme von gedruckten Flankenpaaren gezeigt. Weiter sind in (a) die Zielöffnungsbreiten (engl.: target finger width) $w_{f,t}$ für die späteren Fingerstrukturen gezeigt, welche von 15 μm bis 35 μm variiert wurden..... 28

Abbildung 20: Mikroskop-Aufnahmen der mittels Inkjet gedruckten Maske an Stellen, an denen Öffnungen für die Kontaktfinger mit $w_{f,t} = 15 \mu\text{m}$ (a), mit $w_{f,t} = 25 \mu\text{m}$ (b) und mit $w_{f,t} = 35 \mu\text{m}$ (c) realisiert wurden. Die gemessenen Öffnungsbreiten stimmen sehr gut mit den Werten von $w_{f,t}$ überein. 28

Abbildung 21: Galvanische Kupferabscheidung auf GaAs mit gedruckter Silbersaatschicht. Gelungener Versuch mit parasitärer Abscheidung in (a). Gelungener Versuch (b) und fehlgeschlagener Versuch (c) mit praktisch identischem Versuchsablauf wie in (b). 29

Abbildung 22: Ursachenforschung bei der Selektivität der galvanischen Abscheidung. Unterschiede der Abscheidung abhängig von den Silbertinte Ag 2 (a) und Ag 1 (b), Variation des elektrischen Kontaktes (c) (hier: Kontaktpad, auch getestet: chemische Vorkonditionierung) und Prozessergebnis mit erfolgreichem und reproduzierbarem Prozess mittels Tinte Ag 2(d). 30

Abbildung 23: Silberabscheidung auf GaAs-Substrat mit gedruckter Saatschicht, flächig statt selektiv. 30

Abbildung 24: GaAs-basierter Wafer mit Inkjet-gedruckten Saatschichten. Das gedruckte Layout beinhaltet zwölf quadratische Solarzellen mit 20 mm Kantenlänge und 22 Kontaktfingern zwischen zwei Busbars..... 31

Abbildung 25: Mikroskop-Aufnahmen von mittels Inkjet gedruckten Saatschichten. In (a) ist einer von zwei Busbars pro Zelle gezeigt. In (b) findet sich einer der 22 Kontaktfinger pro Solarzelle..... 31

Abbildung 26: Mikroskop-Aufnahmen von galvanisch aufgedickten Kontaktfingern nach einer Abscheidezeit von 14 min. In (a) ist einer von zwei Busbars pro Zelle gezeigt. In (b) findet sich einer der 22 Kontaktfinger pro Solarzelle. 32

Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Kontaktfingers bestehend aus einer Inkjet-gedruckten Saatschicht, welche mittel Kupfergalvanik aufgedickt wurde..... 33

Abbildung 28: Prozessprinzip des NOBLE Prozesses. 34

Abbildung 29: Inhomogene Kupferabscheidung auf mittels RSI strukturierte PVD-Schichtstapel (a) und homogene Kupferabscheidung auf mittels NaOH strukturierte PVD-Schichtstapel (b). 34

Abbildung 30: Fingergeometrie-Daten von mittels NOBLE („subtraktiv“) hergestellten Kontaktfingern nach selektivem Ätzen der PVD-Schichten. Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen der zentralen Parameter: Abschattende Fingerbreite w_f , Fingerhöhe h_f und Fingerquerschnittsfläche A_f .35

Abbildung 31: GaAs Wafer nach Goldbeschichtung. 36

Abbildung 32: Mikroskop-Aufnahmen der mittels Mask&Plate hergestellten Kontaktfinger, aufgenommen an Stellen, an denen Maskenöffnungen für die Kontaktfinger mit $w_{f,t} = 15 \mu\text{m}$ (a), mit $w_{f,t} = 25 \mu\text{m}$ (b) und mit $w_{f,t} = 35 \mu\text{m}$ (c) realisiert wurden (siehe AP 4). Die gemessenen Fingerbreiten stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten für die Maskenöffnungen überein.	37
Abbildung 33: Fingerbreite w_f (a), Fingerhöhe h_f (b) und Fingerquerschnittsfläche A_f (c) in Abhängigkeit von $w_{f,\text{set}}$ von Nickel-Kontaktfingern, hergestellt mit der Mask&Plate-Prozessroute. $w_{f,\text{set}}$ entspricht hier $w_{f,t}$	37
Abbildung 34: Konfokalmikroskopie-Aufnahme eines Ni-Fingers mit $(10.5 \pm 0.8) \mu\text{m}$ Breite und $(2.1 \pm 0.04) \mu\text{m}$ Höhe.....	38
Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines fertigen Mask&Plate-Kontaktes auf einem III-V-basierten Substrat. An den Fingerflanken sind Anzeichen für Ablösung zu erkennen.	39
Abbildung 36: Fotos von Wafers nach Abschluss der Vorderseitenmetallisierung, welche repräsentativ für die Metallisierungsansätze NOBLE, Siebdruck und Mask&Plate sind (v.l.n.r.). Die Folgeprozesse nach Metallisierung sind unter den Fotos dargestellt und folgen aufeinander der Reihenfolge von oben nach unten.	41
Abbildung 37: Fotos eines NOBLE- (a) und eines Siebdruck-Wafers (b) nach der Cap-Ätze, welche für beide Metallisierungen nicht das gewünschte Ergebnis erbrachte.	41
Abbildung 38: Mikroskop-Aufnahmen von nicht optimal realisierten NOBLE-Kontakten. Es sind Sammelbusse abgebildet, für die die galvanische Kupferabscheidung nur teilweise (a) oder nahezu nicht funktioniert hat (b).....	42
Abbildung 38: IV-Daten der Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden der Gruppen mit Mask&Plate- und Referenzvorderseitenmetallisierung (Fotolithographie und Aufdampfprozess). Die Solarzellen besitzen eine nanostrukturierte Rückseite für optimierte Lichteinkopplung. Die IV-Daten wurden unter Verwendung des AM 1.5g Spektrums am Fraunhofer ISE CalLab erzeugt.	43
Abbildung 39: Simulierte Änderungen des Solarzellenwirkungsgrades für vier verschiedene Vorderseitenmetallisierungen (Referenz mit aufgedampften Kontakten, Mask&Plate, NOBLE und Siebdruck) von III-V//Si-Solarzellen. Ausgangspunkt der Simulationen ist eine Dreifachsolarzelle mit 35,9 % Wirkungsgrad unter Verwendung des Am 1,5g Spektrums.	45
Abbildung 40: Gegenüberstellung der angenommenen Cost of Ownership der Referenz-Metallisierung mit berechneten Werten für NOBLE, Mask&Plate und Siebdruckmetallisierung, angewendet auf die Vorderseite von III-V//Si-Tandemsolarzellen.....	46
Abbildung 41: Aufschlüsselung der COO für Mask&Plate nach den drei Prozessschritten Inkjet-Maskierung (siehe „Inkjet Mask“), Nickel-Abscheidung mittels Galvanik (siehe „Ni-Plating“) und Abnehmen der Maskierung (siehe „Mask Stripping“). Die Berechnungen dieser Kosten sind mit hohen Unsicherheiten versehen.	47

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Meilensteintabelle. Angegeben sind die AP-Zuordnungen, der Inhalt und die Fälligkeit der Meilensteine sowie der verantwortliche Partner, hier ausschließlich das FRAUNHOFER ISE.	10
Tabelle 2: Übersicht der Meilensteine in AP 2.	14
Tabelle 3: Liste von ausgewählten metallhaltigen Inkjet-Tinten in SALLLI.	14
Tabelle 4: Übersicht der Meilensteine in AP 4.	17
Tabelle 5 Elektrische Eigenschaften von geplattenen NOBLE-Kontaktfingern (NOBLE „subtraktiv“) nach selektivem Rückätzen der PVD-Schichten.	36
Tabelle 6: Mittlere Fingerbreite, mittlere Fingerhöhe, mittlere Fingerquerschnittsfläche und errechneter Fingerwiderstand für Ni-Kontaktfinger, hergestellt mit Mask&Plate für drei verschiedene Zielöffnungsbreiten der Maske. Mittelwerte und Standardabweichungen sind dargestellt, bzw. im Falle des errechneten Fingerwiderstandes wird der Fehler nach Gauß gezeigt.	38
Tabelle 7: Übersicht der Meilensteine in AP 6.	39
Tabelle 9: Übersicht der Meilensteine in AP 7.	44
Tabelle 10: Zentrale geometrische und elektrische Kenngrößen für NOBLE, Siebdruck- und Mask&Plate-Metallkontakte. Es handelt sich um Werte, welche im Projekt SALLLI nach jeweils spezifischer Optimierung auf Teststrukturen erzielt wurden. Diese Werte dienen als Basis für Simulationen der mit den genannten Vorderseitenmetallisierung erreichbaren Wirkungsgrade.....	44

1. Ausgangssituation des Vorhabens

1.1 Aufgabenstellung

Das Projekt SALLI adressiert die Entwicklung von skalierbaren Metallisierungsverfahren für höchsteffiziente Solarzellen der nächsten Generation. Insbesondere III-V-auf-Silicium (III-V//Si) Tandemsolarzellen stehen dabei im Fokus. Um den Weg in die industrielle Fertigung für diese Zellen zu ebnen werden bereits große Anstrengungen unternommen. Das Ziel ist es dabei, die Produktionskosten zu minieren, ohne dass der Solarzellenwirkungsgrad darunter leidet. Ein fehlender Baustein war bisher jedoch eine günstige und leistungsfähige Vorderseitenmetallisierung. Diesem Thema widmet sich SALLI. So werden im Projekt zweistufige Metallisierungsverfahren auf Basis von Druck- (Inkjet und Flexodruck) und Galvanotechnik erarbeitet. Dabei werden Anlagen, Materialien und Einzelprozesse entwickelt, aufeinander abgestimmt, und als effizientes Verfahren in die Solarzellenfertigung integriert. Die Entwicklungen werden durch stetige technooökonomische Bewertungen begleitet, sodass der Projektpfad hinsichtlich hoher Markteintrittschancen angepasst wird.

Hauptziel ist die Entwicklung einer III-V-basierten Mehrfachsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von mind. 30%. Dabei sollen im Bereich der Vorderseitenmetallisierung keine kostenaufwendigen lithographischen Strukturierungsschritte eingesetzt werden. Schließlich werden die Verfahren hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften, ihres Wirkungsgradpotenzials und ihrer Kosten evaluiert.

1.2 Voraussetzungen

Wenige Monate nach Start des Projekts SALLI wurde COVID-19 zur Pandemie erklärt. Die damit einhergehenden Einschränkungen hatten den Fortschritt im Projekt zeitweise verlangsamt. Konkret wurde z.B. durch Kontaktbeschränkungen die Abstimmung mit Partnern erschwert, so lange bis online entsprechende Kommunikationskanäle zur Verfügung standen. Weiter kam es zu Schwierigkeiten bei Lieferketten. Daher wurden Bestellungen von notwendigen Materialien teilweise mit Verzögerung umgesetzt. Außerdem war der Laborbetrieb, bzw. das experimentelle Arbeiten, durch Maßnahmen zur Eindämmung der Pandemie nur eingeschränkt möglich.

Der entstandene Verzug konnte aber in der regulären Projektlaufzeit fast vollständig wieder aufgeholt werden. Durch die kostenneutrale Laufzeitverlängerung von sechs Monaten wurden die noch vorhandenen Rückstände des Teilprojekts in der Verantwortung des Fraunhofer ISE schließlich vollständig aufgeholt. Dies manifestiert sich in der Erfüllung aller Meilensteine im Projekt, welche in der Verantwortung des Fraunhofer ISE lagen.

Rückblickend können die Voraussetzungen für das Projekt trotz der erschwerten Bedingungen durch die Pandemie aus Sicht des Fraunhofer ISE dennoch als sehr positiv bewertet werden. Der Projektverlauf hat von der vorhandenen Infrastruktur und der Kompetenz aller Beteiligten stark profitiert. Die Zusammenarbeit des Fraunhofer ISE mit Partnern wie Benecke-Kaliko und AZUR kann inzwischen auf eine mehrjährige Tradition zurückblicken und verlief auch in diesem Projekt reibungslos.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Folgende Arbeitspakte (AP) wurden im Projekt SALLI bearbeitet:

- AP 1 Projektkoordination **(Benecke-Kaliko, Fraunhofer ISE)**
- AP 2 Materialentwicklung **(Fraunhofer ISE, ICB, PV NanoCell)**
- AP 3 Anlagenentwicklung **(Benecke-Kaliko, Notion Systems, Fraunhofer ISE, ICB)**
- AP 4 Druckprozessentwicklung **(Notion Systems, ContiTech, FRAUNHOFER ISE, ICB)**
- AP 5 Galvanik auf strukturierten Saatschichten **(ICB, Fraunhofer ISE)**
- AP 6 Prozessintegration **(Fraunhofer ISE, AZUR)**
- AP 7 Techno-ökonomische Bewertung **(Fraunhofer ISE, alle Partner)**

Der erstgenannte, fettgedruckte Partner leitet das Arbeitspaket. Seitens des Fraunhofer ISE wurden vor allem die Arbeitspakte 4, 5 und 6 in den Fokus genommen, welche zusammen auf das Hauptziel und den

zentralen Meilenstein (MS) des Projekts, MS 6.1, abzielen. Eine Liste der Meilensteine in der Verantwortung des Fraunhofer ISE wird in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Meilensteintabelle. Angegeben sind die AP-Zuordnungen, der Inhalt und die Fälligkeit der Meilensteine sowie der verantwortliche Partner, hier ausschließlich das FRAUNHOFER ISE.

MS	Verantwortung	Fälligkeit	Inhalt
MS 2.1	ISE	3	Materialien hinsichtlich der druck- und galvanotechnologischen Spezifikationen ausgewählt.
MS 2.2	ISE	18	Partikel-freie Metalltinten für den Inkjet Druck und elektrolytische Tinten für den Flexodruck hergestellt.
MS 4.1	ISE	6	Herstellung von gedruckten Strukturen mit einer minimalen Strukturbreite von weniger als 20 µm.
MS 4.2	ISE	18	Gedruckte Metallfingerstrukturen für den Vorderseitenkontakt der Solarzellen erreichen eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 5 µΩcm und einen spez. Kontaktwiderstand zwischen Halbleiter und Metall von weniger als 5 mΩcm ² .
MS 6.1	ISE	15	Herstellung von Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von mehr als 30 % auf Basis von empirischen Daten simuliert.
MS 6.2	ISE	30	Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von mehr als 30 % unter AM1.5g Bedingungen mit gedruckten Kontakten hergestellt.
MS 7.1	ISE	33	Verlustanalyse abgeschlossen; Technologie-Roadmap aufgestellt.
MS 7.2	ISE	36	Konzeptionierung einer Fabrik, welche die Solarzellenfertigung mit 0.20 \$/Wp ermöglicht.

Der Zeitplan wird durch ein Balkendiagramm (Gantt) inklusive Darstellung der Meilensteine in Abbildung 1 aufgezeigt.

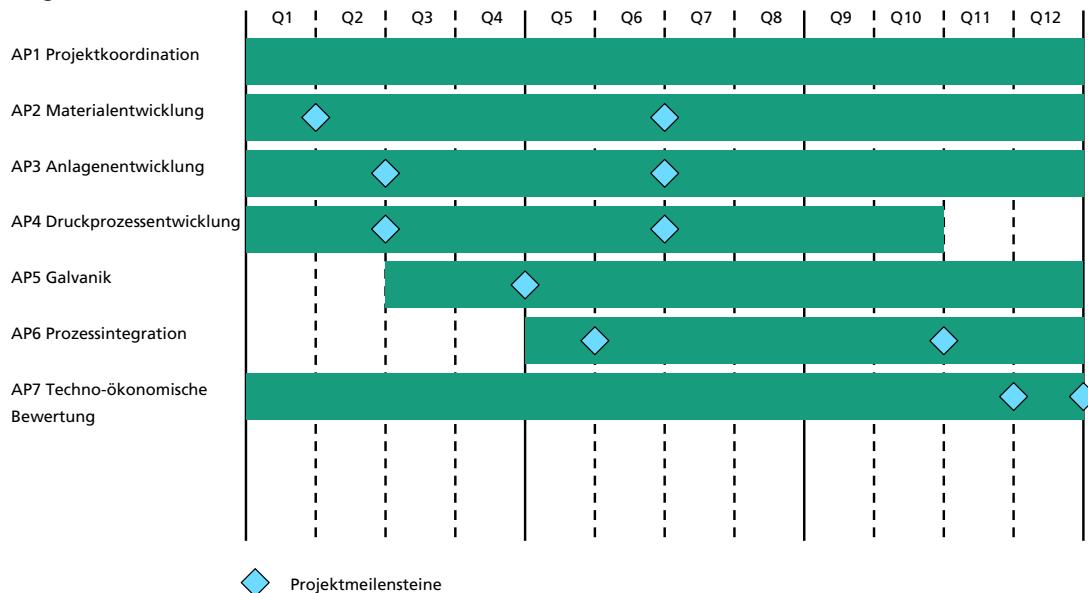


Abbildung 1: Zeitliche Planung des Projekts SALLI, aufgelöst nach Arbeitspaketen, dargestellt als Gantt-Diagramm.

Projektübergreifend wurden die Arbeitspakete Projektkoordination, Materialentwicklung, Anlagenentwicklung und technoeconomische Bewertung durchgeführt. Das Arbeitspaket Galvanik

beginnt laut Planung nach Erfüllung des Meilensteins MS 4.1, welcher die Applikation von schmalen Saatschichten mit Drucktechnik adressiert. Die aufwendige Prozessintegration von neuen Prozessen in bestehende Zelltechnologie und daran geknüpfte Anpassungen sollte nach Erfüllung des Meilensteins MS 5.1 erfolgen, welcher die Applikation von Leiterbahnen mit adäquaten elektrischen Eigenschaften adressiert. Ab dem Quartal (Q) 5 bis Q10 sieht die Planung vor, alle Arbeitspakete parallel durchzuführen.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Zum Zeitpunkt des Projektstarts von SALLI wie auch heute wird eine stetige Steigerung des Marktanteils von Tandemsolarzellen in den kommenden Jahren erwartet [1]. Die Umsetzung dieser Perspektive setzt die Einhaltung von Wirkungsgradpotentialen in industriellen Umgebungen bei wettbewerbsfähigen Produktionskosten voraus. Das Fraunhofer ISE ist der Auffassung, dass Tandemsolarzellen in 2030 signifikante Marktanteile erreichen können (siehe Abbildung 2) [2]. Um die hohen Wirkungsgrade von mehr als 30 % bei wirtschaftlichen Produktionsprozessen zu erreichen, wird es notwendig sein, neue skalierbare Metallisierungsverfahren zu entwickeln.

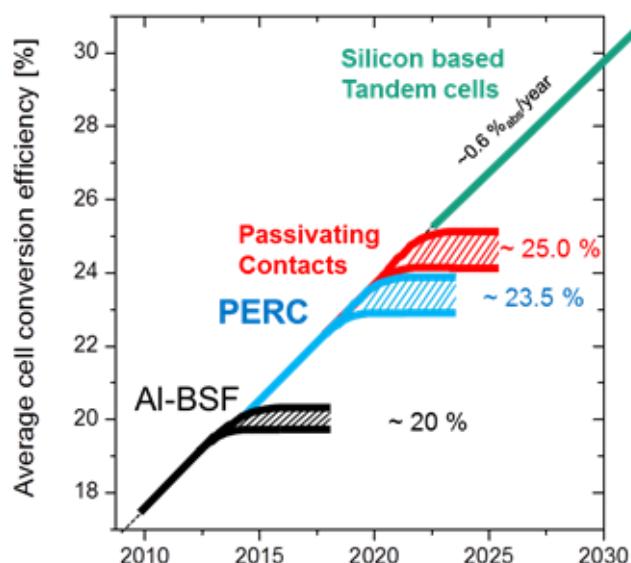


Abbildung 2: Erreichte Wirkungsgrade in Abhängigkeit von der Zeit, wobei Al-BSF (engl.: aluminum back surface field), PERC (engl.: passivated emitter and rear cell) und Zellen mit passivierten Kontakten (engl.: passivating contacts) eine reale Wirkungsgradlimitierung bei maximal 25% aufweisen. Durch die Entwicklung von siliciumbasierten Tandemsolarzellen (engl.: silicon-based tandem cells) können diese Wirkungsgrade übertrroffen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Lernkurve der letzten Jahre mit 0.6%_{abs}/a auf einem konstanten Niveau bleibt, ist ab 2030 mit Wirkungsgraden von über 30% zu rechnen [2].

Im Bereich höchsteffizienter III-V/Si Mehrfachsolarzellen wird heute Photolithographie zur Definition von sehr schmalen aufgedampften Metallfingern verwendet. So können über Lift-off Prozesse Fingerbreiten von 5 µm mit aufgedampftem Silber erreicht werden (siehe Abbildung 3). Solch schmalen Finger minimieren Verschattungsverluste und ermöglichen durch die hohe Leitfähigkeit des Silbers niedrige Serienwiderstände. An dem Übergang zwischen dem Halbleiter und Kontaktfinger werden zudem Metall-Schichtsysteme eingefügt, um die Haftung zu erhöhen und minimale elektrische Kontaktwiderstände zu erreichen. Metallfinger dieser Art werden heute auf Silicium-Höchsteffizienzsolarzellen in der Forschung und Entwicklung sowie in kommerziell hergestellten III-V-Mehrfachsolarzellen für die Weltraum- und Konzentratorphotovoltaik verwendet. Allerdings sind die Herstellungskosten für solche Kontakte hoch und der Durchsatz bei der Herstellung gering. Für eine signifikante Skalierung der Prozesse und einen Einsatz in der konventionellen terrestrischen Photovoltaik müssen daher neue Metallisierungsverfahren entwickelt werden, welche die Verschattung und Widerstandsverluste nicht signifikant erhöhen und gleichzeitig die Anforderungen an Skalierbarkeit und Kosten erfüllen.

Die oben genannten Voraussetzungen für die Metallisierung von Mehrfachsolarzellen erfüllt das Flexodruckverfahren. Es erlaubt die Applikation von präzisen Strukturen auf insbesondere flexiblen Substraten, sodass es u.a. in der gedruckten Elektronik zur Herstellung von bspw. flexiblen Leiterplatten angewendet wird. Die Tinte wird dabei über eine Rasterwalze auf einen Druckformzylinder mit flexibler Druckplatte aufgetragen. Entsprechend der Struktur der Druckplatte wird die Tinte schließlich auf das Substrat appliziert. Durch die Verwendung von gummiartigen Druckplatten, welche bspw. via Laser strukturiert werden, können präzise Strukturen mit einer minimalen Strukturbreite von 30 bis 40 µm auf das Substrat übertragen werden [3]. Die mechanische Beanspruchung der Substrate während des Druckvorgangs ist vernachlässigbar, sodass bspw. die Beschichtung von dünnen Folien im Rolle-zu-Rolle-Verfahren möglich ist. Winkelgeschwindigkeit und Radius der Druckplatte erlauben dabei Durchsätze von bis zu 60.000 Wafer/h, sodass die üblichen Anlagendurchsätze in der Photovoltaik (PV) deutlich übertroffen werden können. Durch spezielle Anlagenkonfigurationen können wässrige und organische Tinten appliziert werden, sodass der Auftrag von diversen Medien möglich ist. Insbesondere die Kombination von mehreren Druckwerken in einem System, welches die serielle Applikation von gleichen, oder auch unterschiedlichen Tinten bei hohen Durchsätzen ermöglicht, ist für viele Anwendungen von äußerster Relevanz.

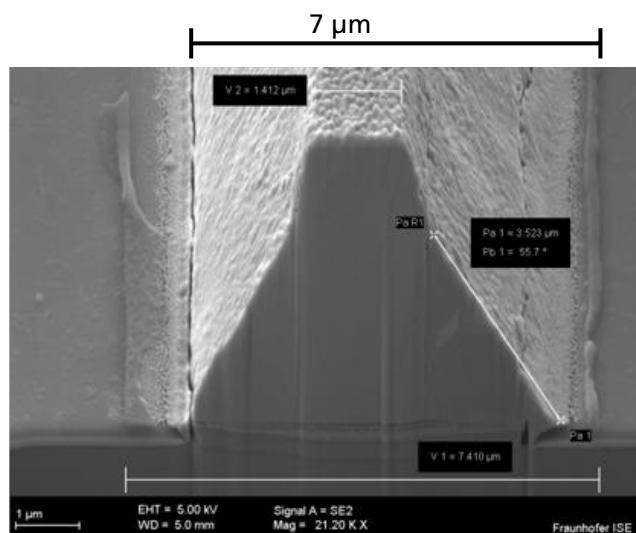


Abbildung 3: Querschnitt eines aufgedampften Metallkontaktefingers auf modernen Höchsteffizienz-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad größer 30%.

Auch das Inkjet-Druckverfahren ist in Kombination mit Galvanik ein vielversprechender Kandidat für die Herstellung von Vorderseitenmetallkontakten für Tandemsolarzellen. Dieses Verfahren ermöglicht die präzise Dosierung von Tropfen aus einem Druckkopf auf das Substrat, wobei Druckkopf und Substrat durch einen definierbaren Abstand voneinander getrennt sind, sodass keine mechanische Beanspruchung des Substrats verursacht wird [4]. Die Inkjet-Technologie wird daher sehr häufig in der Verarbeitung von äußerst dünnen, flexiblen Substraten angewendet. Die Verwendung von speziellen Materialien in Druckkopfmodulen bestehend aus Tintentank und Druckkopf, sowie die präzise Strukturierung von Düsenplatten, ermöglichen das Verdrucken von diversen Medien mit geringen Strukturbreiten. Das Fraunhofer ISE veröffentlichte in Kooperation mit Meyer Burger bereits 2015 mittels Inkjet gedruckte Leiterbahnen mit einer Fingerbreite von unter 20 µm auf texturierten Substraten, was das Potenzial dieser Technologie für die Anwendung in Premiumsolarzellen unterstreicht [5]. Kommerziell erhältliche Inkjet-Lösungen für die PV erlauben Durchsätze von bis zu 4500 Wafer/h. Verfahrgeschwindigkeiten in Höhe von 1000 mm/s würden bei entsprechender Anlagenkonfiguration Durchsätze von bis zu 23.000 Wafer/h erlauben.

Im Bereich der III-V-Mehrfachsolarzellen gab es zu Beginn des Projekts SALLI kaum Untersuchungen zu alternativen Metallkontakten. Im Jahr 2018 wurde von der Firma MicroLink Devices Inc. Siebdruck als alternatives Metallisierungsverfahren untersucht [6]. Allerdings sind die gezeigten Fingerbreiten größer als 60 µm, womit sie abschattungsinduzierte Verluste auf Solarzellen mit sich bringen würden. Hierdurch lassen sich die Anforderungen an zukünftige Metallkontakte für höchsteffiziente Tandemsolarzellen nicht erfüllen.

Dennoch ist der Siebdruck in SALLI zu berücksichtigen, da er seit Jahrzehnten den Stand der Technik bei der Solarzellen-Metallisierung darstellt. Weiter fand innerhalb des Bearbeitungszeitraumes von SALLI im Horizon2020 Projekt SiTaSol (EU/727497) bei Joanneum Research in Österreich eine Entwicklung von alternativen Kontakten statt, wobei das Inkjet-Verfahren angewendet wurde. Eine daraus entstandene Veröffentlichung wird weiter im Unterkapitel 2.5 erwähnt (siehe unten).

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Projekt SALLI wurde eng mit Benecke-Kaliko und PV Nano Cell im Bereich des flexographischen Druckes zusammengearbeitet. Trilateral wurden Experimentpläne erarbeitet, Fluide spezifiziert und Drucklayouts definiert. Druckversuche wurden gemeinsam in den Räumlichkeiten von Benecke-Kaliko am Standort in Freiburg i. Br. durchgeführt. Anschließend wurden die Ergebnisse trilateral besprochen und nächste Schritte definiert und wiederum gemeinsam ausgearbeitet.

Im Bereich des Inkjet-Druckes gab es eine enge Zusammenarbeit zwischen Notion Systems und dem Fraunhofer ISE. Ein Inkjet-Drucker n.jet lab PV wurde spezifiziert und am Fraunhofer ISE aufgestellt sowie in Betrieb genommen. Gemeinsam wurden Komponenten des Druckers, wie z.B. der Substrattisch für die gleichzeitige Prozessierung von vier industriellen Solarzellen-Wafern, entwickelt und in die Anlage implementiert. Nach Inbetriebnahme des Druckers haben Notion Systems und das Fraunhofer ISE gemeinsam einen Druckprozess für nanosilberhaltige Tinten entwickelt und dessen Skalierungspotenzial herausgearbeitet.

Weiter gab es eine enge Abstimmung zwischen dem Fraunhofer ISE und ICB. Es wurden gemeinsam Elektrolyte für den elektrochemischen Flexodruck entwickelt. Diese Fluide wurden anschließend von Benecke-Kaliko getestet.

Von AZUR kamen vor allem in der kritischen Phase des Projekts, als Metallisierungsverfahren in den Solarzellenherstellungsprozess integriert wurden, wichtige Impulse. Insbesondere wurde das Fraunhofer ISE in seinen Arbeiten am Mask&Plate-Verfahren bestärkt.

Über die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern hinaus wurden wichtige Kontakte im Projekt geknüpft, z.B. mit dem Inkjet-Tintenhersteller Agfa.

2. Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens

2.1 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse

2.1.1 AP 1 Projektkoordination

In SALLI fanden insgesamt sieben Projekttreffen statt, zu denen alle Partner eingeladen wurden. Vier davon wurden online abgehalten, zwei Projekttreffen wurden in den Räumlichkeiten des Fraunhofer ISE durchgeführt. Das Kick-Off Treffen fand am 20.01.2020 statt, das Abschlusstreffen am 25.05.2023.

In den Treffen wurden anfänglich der Kooperationsvertrag beschlossen, dann vor allem Ergebnisse präsentiert und diskutiert sowie nächste Schritte und Aufgaben definiert. Der Erfüllungsstand von Meilensteinen wurde geprüft sowie anstehende Berichte und Publikationen besprochen. In der Endphase des Projekts wurde eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung des Projekts diskutiert und beantragt, welche anschließend vom Projektträger bewilligt wurde.

Zwischen den Projekttreffen fanden zahlreiche bi- und trilaterale Treffen zwischen den Partnern statt, meist per Videokonferenz. Das Fraunhofer ISE pflegte vor allem mit Benecke-Kaliko und Notion Systems einen regen Austausch, da die Arbeitspakete dies erforderten.

Das Projektteam des Fraunhofer ISE hat sich darüber hinaus intern im Rhythmus von zwei Wochen abgestimmt. Dazu kamen zahlreiche bi- und trilaterale Treffen nach Bedarf.

Weiter ist noch ein Wechsel in der wissenschaftlichen Leitung des Teilprojekts am Fraunhofer ISE zu erwähnen. Dr. Jörg Schube hat am 03.12.2020 diese Aufgabe von Swetlana Weit übernommen. Dr. Roman Keding war während der gesamten Projektlaufzeit der Hauptverantwortliche für das Teilprojekt am Fraunhofer ISE.

2.1.2 AP 2 Materialentwicklung

In diesem AP wurden partikelfreie Tintensysteme für den Inkjet-Druck entwickelt. Weiter wurden sowohl partikelfreie als auch partikelbasierte Tinten für den Flexodruck hergestellt. Außerdem wurden elektrolytische Medien für den elektrochemischen Flexodruck und galvanische Prozesse evaluiert. Eine Übersicht über die MS in diesem AP findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Übersicht der Meilensteine in AP 2.

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am	Kommentar zur Einhaltung des Zeitplans
MS2.1	Materialien hinsichtlich der druck- und galvanotechnischen Spezifikationen ausgewählt.	31.12.2019	Der Zeitplan wurde eingehalten.
MS2.2	Partikel-freie Metalltinten für den Inkjet Druck und elektrolytische Tinten für den Flexodruck hergestellt.	07.05.2021	Der MS wurde mit etwa fünf Wochen Verzögerung erreicht.

Partikel-basierte Tinten

Das Fraunhofer ISE hat aufbauend auf seinen Erfahrungen mit Flexodruck-Prozessen eine Spezifikation für die Entwicklung von metallhaltigen Druckmedien mit PV Nano Cell geteilt. Daraufhin hat der Partner Fluide für erste Drucktests zur Verfügung gestellt. Nach deren Evaluation wurden die Spezifikation angepasst und ein weiterer Druckversuch durchgeführt. Dieses Vorgehen wurde für einen dritten Druckversuch wiederholt. Die Ergebnisse der Druckversuche werden in den Ausführungen zum AP 4 präsentiert (siehe unten).

Hinsichtlich der Entwicklung von Inkjet-Druckprozessen stand in den ersten zwei Dritteln der Projektlaufzeit ein Ansatz im Vordergrund, bei dem zunächst mittels Inkjet metallbasierte Saatschichten gedruckt wurden, deren (Leiter-)Querschnitt anschließend galvanisch vergrößert wurde. Der Ansatz wird im Folgenden „Seed&Plate“ (engl. für galvanische Abscheidung auf Saatschichten) genannt. Im Zuge dessen hat das Fraunhofer ISE Spezifikationen für die Applikation von Metall mittels Inkjet erstellt. Diese fußen sowohl auf Vorerfahrungen im Bereich Inkjet als auch Galvanik. Das Institut hat in den vergangenen Jahren intensive Forschung auf dem Gebiet der Galvanik betrieben und verfügt daher über eine große Expertise in der galvanischen Abscheidung von Silber (Ag), Kupfer (Cu) und Nickel (Ni), weswegen diese Materialien auch für das Verdrucken von Saatschichten ausgewählt wurden [7–9].

Tabelle 3: Liste von ausgewählten metallhaltigen Inkjet-Tinten in SALLI.

Metall/Tintenbezeichnung	Hersteller	Viskosität [cP]	Oberflächenspannung [dyn/cm]
Ag/ I50TM-119	PV Nano Cell	21 – 43	30
Ag/ JS-A 164	Novacentrix	5 - 12	19 – 32
Ag/ Ag-LT-20	Fraunhofer IKTS	4 – 12	30 - 38
Cu/ IC50TM-8	PV Nano Cell	32	34

Bei der Wahl der Materialien für den Inkjet-Druck ist es von höchster Priorität, die Fluid-Charakteristika der Druckmedien mit den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Druckkopfes und den Substrat-Oberflächenenergien abzustimmen. So sind Qualitätsparameter wie Viskosität, Oberflächenspannung und Partikelgröße entscheidend bezüglich der Druckbarkeit von Tinten. In Abhängigkeit von den zu verwendenden Druckköpfen in SALLI, nämlich DMC, Konica-Minolta KM1024i, FujiFilm Galaxy Hotmelt, wurden die folgenden Spezifikationen definiert [4]:

- Viskosität: 3-30 cP
- Oberflächenspannung: geringer als 80 dyn/cm

Die ausgewählten Tinten werden in Tabelle 3 mit relevanten Eigenschaften dargestellt. Die Eigenschaften entsprechen der Spezifikation, sodass der MS 2.1 durch die entsprechende Auswahl als erfüllt angesehen wird.

Partikelfreie Tinte

Außerdem wurde eine partikelfreie Metalltinte (engl.: reactive silver ink (RSI)) für den Inkjet-Druck am Fraunhofer ISE hergestellt, womit der MS 2.2 als erfüllt betrachtet wird. Eine Demonstration der am Fraunhofer ISE vorhandenen, für das Projekt SALLI verfügbaren partikelfreien Silbertinte auf einer aluminiumbeschichteten Folie zeigt Abbildung 4.



Abbildung 4: Lichtmikroskopisches Bild der gedruckten Silberschicht in (a) und elektronenmikroskopische Aufnahme nach selektivem Kupfergalvanik in (b).

Die Tinte wird typischerweise bei 30-40 °C Substrattemperatur gedruckt (Inkjet oder flexographischer Druck) und der enthaltene Silber-Ammoniumkomplex wird ohne weitere Nachbehandlung in elementares Silber umgesetzt. Die gedruckten, kreisförmigen Flächen haben typischerweise einen Durchmesser von ca. 20 µm und versprechen dadurch ein enormes Feinlinien-Druck-Potenzial. Durch die alkalischen Eigenschaften der Tinte wird ein elektrischer und mechanischer Kontakt zum Aluminium hergestellt. Durch den selektiven Kupfergalvanikprozess werden die einzelnen gedruckten Strukturen verstärkt und dabei miteinander verbunden. Auch ohne Überlappen der kreisförmigen Flächen nach Druck können so kontinuierliche Linien oder Flächen erzeugt werden. Die laterale Dimension steigt dabei im gleichen Maße nach allen Seiten an wie die Dicke der abgeschiedenen Schicht (hoher Isotropiefaktor). Die erreichbare Linienbreite ist also effektiv etwas höher als die gedruckte Breite.

Hotmelt

Im letzten Drittel der Projektlaufzeit wurde der Ansatz, Saatschichten zu drucken und darauf selektiv Metall mittels Galvanik abzuscheiden, verworfen. Die Gründe dafür werden in den Ausführungen zu AP 4-6 genannt (siehe unten). Stattdessen wurde ein neuer Ansatz gewählt namens „Mask&Plate“ (engl. für Maskierung und galvanische Metallabscheidung). Dieser wird in den Ausführungen zu AP 4 und 5 genau beschrieben (siehe unten). Dabei wird in einem Prozessschritt die Probe mit einer Maske versehen, welche mit Inkjet-Druck einer sogenannten „Hotmelt-Tinte“ realisiert wird. Diese wird bei Temperaturen von 95 °C verdrückt und kühlt beim Auftreffen auf das Substrat auf Raumtemperatur ab, wenn dieses nicht gekühlt oder erhitzt wird. Dabei erstarrt die Tinte und ist eingeschränkt mechanisch und chemisch stabil. Eine solche Tinte, die in SALLI verwendet wurde, ist ein Ergebnis des Projekts PEARL [10].

2.1.3 AP 3 Anlagenentwicklung

Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, ein Inkjet-Drucksystem von Notion Systems am Fraunhofer ISE zu installieren, in Betrieb zu nehmen und mit Komponenten für die industrielle Fertigung zu bestücken. Meilensteine in Verantwortung des Fraunhofer ISE gibt es in diesem AP keine.

Für den Aufbau eines Inkjet-Drucksystems der Firma Notion Systems in der Pilot-Line PV-TEC BE des Fraunhofer ISE, wurde eine neutrale Leistungsbeschreibung vom Fraunhofer ISE erstellt und dem Projektpartner Notion Systems zur Erstellung eines Richtangebots zur Verfügung gestellt. Zudem wurde am Fraunhofer ISE Laborflächen für den Aufbau eines entsprechenden Systems erschlossen.

Im Dezember 2020 wurde im PV-TEC Labor am Fraunhofer ISE der Inkjet-Drucker n.jet lab PV der Firma Notion Systems aufgestellt und angeschlossen. Bedingt durch die Corona-Pandemie erfolgte die Einbringung der Anlage mit Verzögerung. Die Inbetriebnahme, finale Tests der Anlage sowie eine Schulung ausgewählter Mitarbeiter vom Fraunhofer ISE wurde durch Notion Systems im Januar 2021 durchgeführt.

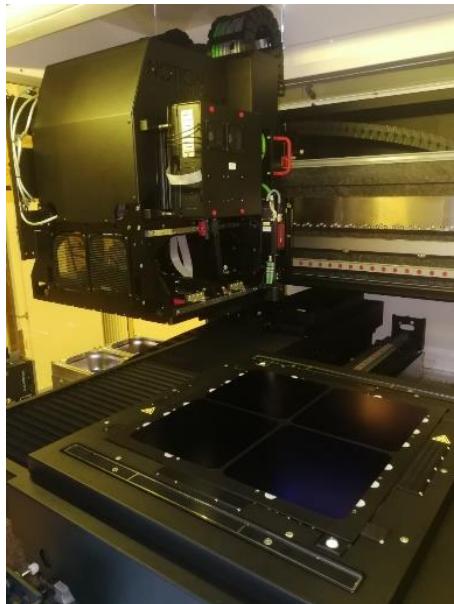


Abbildung 5: Fotografie des Notion Systems n.jet lab PV Druckers nach Aufstellung im PVTEC Labor am Fraunhofer ISE.

Der Probentisch des Druckers mit quadratischer Auflagefläche ist nach den Anforderungen des Fraunhofer ISE konstruiert worden und ermöglicht mit Kantenlängen von 312 mm das gleichzeitige Prozessieren von vier typischen Silicium-Substraten mit einer Kantenlänge von 156 mm (siehe Abbildung 5). Die Proben werden mittels Vakuum-Ansaugung in Position gehalten. Darüber hinaus kann der drehbare Tisch gekühlt (bis 10 °C) und geheizt (bis 60 °C) werden. Ein Kamerasystem zur Ausrichtung der Proben (Abweichung: $\pm 10 \mu\text{m}$) ist ebenfalls im Drucker vorhanden.



Abbildung 6: Punktabsaugvorrichtung, welche potenziell gefährdende Aerosole direkt unter der Tropfenbeobachtungs-Station mit einem einstellbaren Volumenstrom in einen Feinstaubfilter einfängt.

Der Drucker kann gleichzeitig mit einem Konica-Minolta KM 1024i Druckkopf, zum Beispiel zur Applikation von nanopartikelbasierten Metalltinten, und mit einem FujiFilm Galaxy Druckkopf, zur Applikation von organischen Medien (bspw. Hotmelt), bestückt werden. Eine Einzeldüsenkalibrierereinheit für die Feinjustierung jeder einzelnen Düse, ein „Drop-Watcher“ für die Charakterisierung der düsenspezifischen Drucktropfen sowie ein UV-LED-Temper-Modul für die Manipulation der Benetzung von Druckmedien auf Substraten sind vorhanden.

Um den Arbeitsschutz bei der Verwendung von nanosilberbasierten Tinten zu gewährleisten und das Gefährdungspotential der Mitarbeiter auf ein Minimum zu reduzieren, wurde eine Punktabsaugungsvorrichtung vom Fraunhofer ISE entwickelt, installiert und in Betrieb genommen (siehe Abbildung 6).

Hard- und softwareseitig wurden die Grundlagen zur weiterführenden Prozessentwicklung/-optimierung erarbeitet. Außerdem wurde ein Tintenversorgungs-konzept zur Minimierung des Totvolumens bzw. des Materialeinsatz der kostenintensiven nanosilberbasierten Tinten entwickelt

2.1.4 AP 4 Druckprozessentwicklung

In diesem AP wurden Druckprozesse für die Vorderseitenmetallisierung hauptsächlich von III-V//Si-Solarzellen entwickelt. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Inkjet-Verfahren und dem flexographischen Druck. Das Siebdruckverfahren diente als Referenz. Neben der Druckprozessentwicklung umfasst dieses AP umfangreiche Arbeiten zur Entwicklung einer geeigneten Teststruktur sowie zur Charakterisierung der gedruckten Strukturen. Eine Übersicht über die MS in AP4 finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Übersicht der Meilensteine in AP 4.

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am	Kommentar zur Einhaltung des Zeitplans
MS4.1	Herstellung von gedruckten Strukturen mit einer minimalen Strukturbreite von weniger als 20 µm.	31.03.2020	Der Zeitplan wurde eingehalten.
MS4.2	Gedruckte Metallfingerstrukturen für den Vorderseitenkontakt der Solarzellen erreichen eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als $5 \mu\Omega\text{cm}^2$ und einen spez. Kontaktwiderstand zwischen Halbleiter und Metall von weniger als $5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$.	19.04.2021	Der MS wurde mit etwa drei Wochen Verzögerung erreicht.

Flexodruck

Nach den ersten beiden vielversprechenden Versuchsreihen zum Flexo-Metalldruck als Direktmetallisierungsverfahren wurden auf Basis der gewonnenen Erfahrungen für den abschließenden Druckversuch weitere Anpassungen am Versuchsaufbau vorgenommen. In enger Abstimmung mit dem Projektpartner Continental wurde das Drucklayout angepasst, neue Druckformen hergestellt, Rasterwalzen mit zwei verschiedenen Schöpfvolumina beschafft und neue, eigens angepasste Fluide spezifiziert und vom Projektpartner PV Nano Cell zur Verfügung gestellt. Auf Basis der vorangegangenen Experimente fiel die Entscheidung auf Fluide mit 85 %_{wt} Silber mit zwei verschiedenen Lösungsmittel-Kombinationen. Ziel der abschließenden Versuchsreihe war es, Fingerbreiten deutlich unter 100 µm – im Idealfall von 20 µm und weniger – zu realisieren, die einen hinreichend geringen Fingerwiderstand aufweisen. Um diesen zu erreichen, wurden Temperaturen beim Tempern von 200 °C bis 400 °C berücksichtigt.

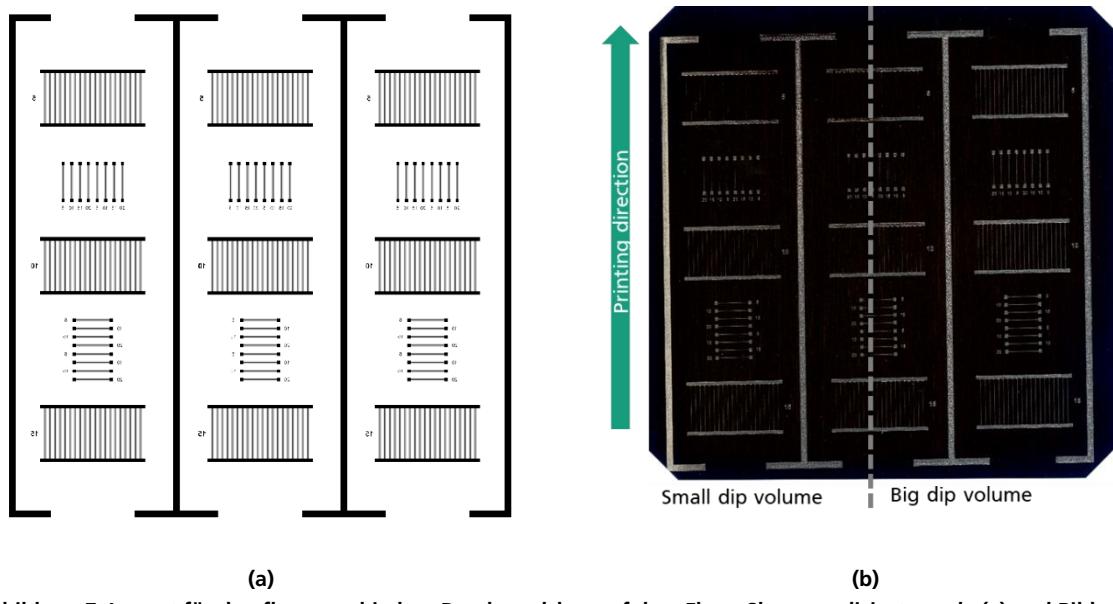


Abbildung 7: Layout für den flexographischen Druck, welches auf dem Flexo-Sleeve realisiert wurde (a) und Bild eines bedruckten Wafers (b). Letzterer wurde mit zwei verschiedenen Schöpfvolumina (engl.: dip volume) bedruckt.

Das Drucklayout, welches auf dem Flexo-Sleeve realisiert wurde, ist in Abbildung 7 (a) dargestellt. Es besteht aus drei gleich aufgebauten Segmenten, von denen jedes drei Einheiten zu je 20 Fingern (Orientierung in Druckrichtung) enthält, welche durch Sammelbusse an ihren Enden miteinander verbunden sind. Diese Sammelbusse erfüllen den Zweck der Kontaktierung bei der Vier-Spitzen-Messung zur Bestimmung des Fingerwiderstandes r_f . Die drei Einheiten mit je 20 Fingern unterscheiden sich durch ihre Sollfingerbreiten, welche 5 µm, 10 µm und 15 µm betragen. Die Sollfingerbreiten ergeben sich aus den Breiten der Stege auf dem Flexo-Sleeve, mit denen die Finger gedruckt werden. Zwischen den drei Einheiten aus 20 Fingern sind Gruppen von Einzelfingern mit Kontaktbussen an den Enden in dem Layout platziert, deren Sollfingerbreiten in Fünf-Mikrometer-Schritten von 5 bis 20 µm variieren (siehe Abbildung 7 a)).

Die Rasterwalze, mittels derer Fluid auf den Flexo-Sleeve transferiert wird, ist in zwei Zonen mit verschiedenen Schöpfvolumina der Näpfchen aufgeteilt. 15,4 cm³/m² ist das größere, 10,9 cm³/m² ist das kleinere der beiden Schöpfvolumina. Im Folgenden werden diese als „großes“ und „kleines Schöpfvolumen“ bezeichnet. Die Variation der Schöpfvolumina auf einer einzigen Rasterwalze ist der Grund, weshalb sich das Druckbild auf den Substraten – hier sägeschadengeätzte monokristalline Silicium-Wafer im M2-Format (Länge Kante zu Kante von 156,75 mm) mit Siliciumnitrid-Beschichtung – auf den beiden Probenhälften unterscheidet. Dies ist in dem exemplarisch gezeigten Wafer in Abbildung 7 (b) zu sehen. Das mittlere Teststrukturen-Segment fällt in den Übergangsbereich von kleinem und großem Schöpfvolumen, weshalb dieses Segment bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde.

Zu Abbildung 7 (b) ist weiter zu vermerken, dass das Druckbild vollständig auf dem Wafer realisiert wurde. Dies darf bereits als Erfolg für dieses Experiment gewertet werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse dargestellt, welche mittels flexographischen Druckes der Tinte I85DB-H103 von PV Nano Cell erzielt wurden. Die Druckbarkeit der zweiten in diesem Experiment getesteten Tinte von PV Nano Cell I85DM-B121, welche sich hinsichtlich des enthaltenen Lösemittels von der erstgenannten Tinte unterscheidet, ist deutlich reduziert. Das zeigt sich zum Beispiel im Verhalten beim Rakeln des Fluids auf die Rasterwalze. Der Vergleich von Lichtmikroskop-Aufnahmen der gedruckten Strukturen zeigt weiter, dass die Finger, welche mit der Tinte I85DM-B121 gedruckt wurden, mehr Unterbrechungen aufweisen. Daher werden im Folgenden ausschließlich Ergebnisse für die Tinte I85DB-H103 dargelegt.

In diesem Experiment wurde beim Druck sowohl die Druckgeschwindigkeit als auch die Zahl der Einfärbevorgänge des Flexo-Sleeves variiert. Mit der Zahl der Einfärbevorgänge ist gemeint, für wie viele vollständige Umdrehungen Flexo-Sleeve und Rasterwalze unmittelbar vor Druck in Kontakt sind. Die Vermutung war vor Beginn des Experiments, dass eine mehrfache Einfärbung die Menge an Fluid auf dem Flexo-Sleeve und damit auch die Höhe der gedruckten Strukturen steigert. Das Substrat wurde dagegen immer nur einmal eingefärbt.

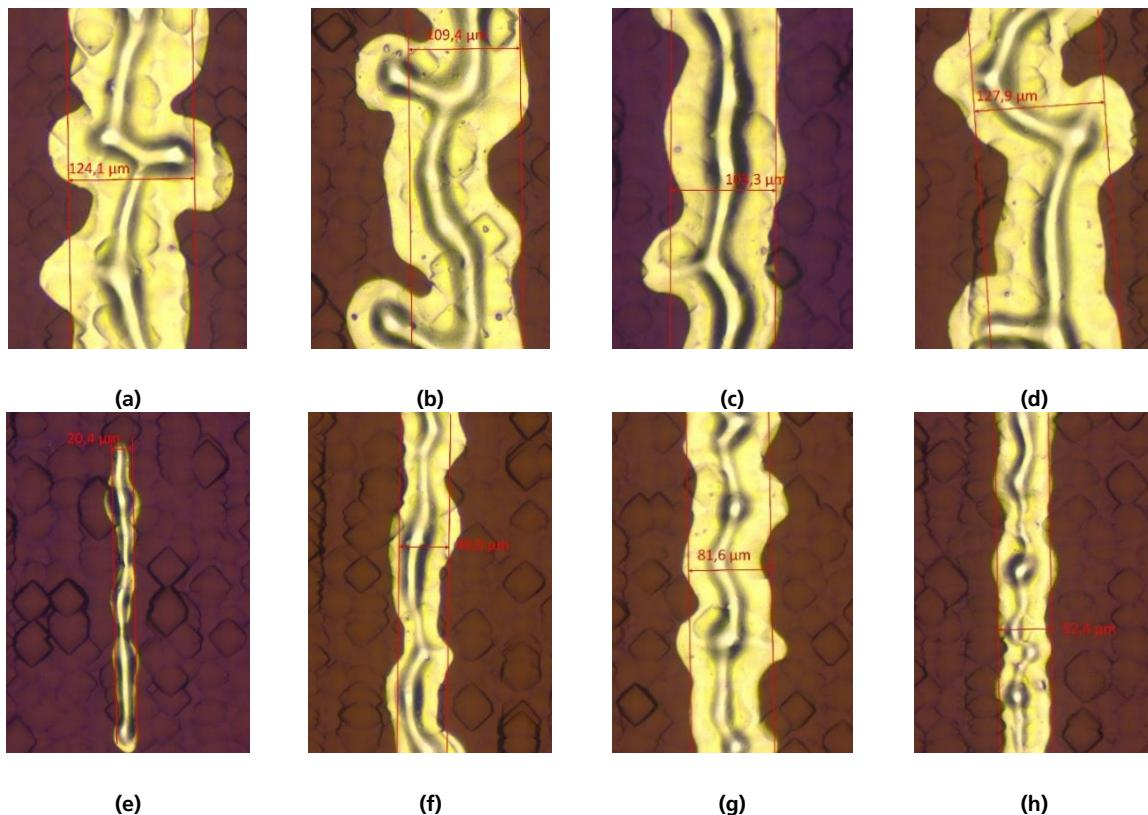


Abbildung 8: Acht exemplarische Aufnahmen von mittels Flexodruckes realisierter Kontaktfinger. Die Finger in (a)-(d) wurden mit dem großen Schöpfvolumen, die Finger in (e)-(h) wurden mit dem kleinen Schöpfvolumen gedruckt. Von (a)-(d) und von (e)-(h) erhöht sich die Sollfingerbreite in 5-µm-Schritten von 5 µm bis 20 µm.

In Abbildung 8 sind acht Lichtmikroskop-Aufnahmen von Kontaktfingern mit unterschiedlicher Sollfingerbreite dargestellt. Die Druckgeschwindigkeit wurde zu 5 m/min gewählt. Es fanden zwei Einfärbevorgänge des Flexo-Sleeves direkt vor Druck statt. Die Finger in den Bildern (a)-(d) wurden mit dem großen Schöpfvolumen realisiert, die Finger in den Bildern (e)-(f) mit dem kleinen Schöpfvolumen.

Bereits in diesen Lichtmikroskop-Bildern zeigt sich, dass alle acht Kontaktfinger ausgeprägte Kernfinger haben, die sich signifikant über die Rauigkeit der Substratoberfläche erheben. Es wird aber auch deutlich, dass das Fluid (oder einzelne Komponenten davon) die Substratoberfläche an den Seiten der Kernfinger stark benetzt, wodurch die Finger verbreitert werden. In Bezug auf die Anwendung auf Solarzellen bedeutet dies zusätzliche Abschattung der Zelle – also Verluste bzgl. des Fotostromes – durch elektrisch nicht oder nur geringfügig aktive Teile des Metallkontakte.

Die Kernfinger der Kontakte, welche mit dem großen Schöpfvolumen gedruckt wurden, zeichnen sich durch eine nicht geradlinige Form aus. Sie weisen „Knicke“ und „Nasen“ auf, die am Fingerrand enden. Die Kernfinger der Kontakte, die mit dem kleinen Schöpfvolumen gedruckt wurden, haben eine regelmäßige und geradlinige Form und sind für die Anwendung auf Solarzellen geeignet. Wie erwartet weisen die Kontaktfinger, die mit kleinem Schöpfvolumen und einer Sollbreite von 5 µm gedruckt wurden, die kleinsten Strukturbreiten auf.

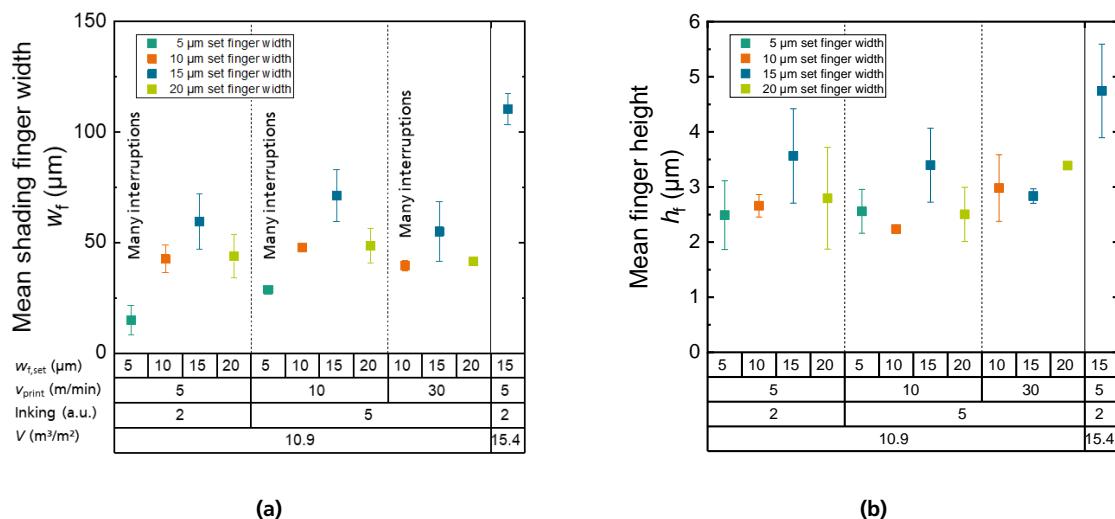


Abbildung 9: Mittlere abschattende Fingerbreite w_f (a) und mittlere Fingerhöhe h_f (b) als Funktion der Sollfingerbreite $w_{f, \text{set}}$, der Druckgeschwindigkeit v_{print} , der Zahl der Einfärbevorgänge (engl.: inking) und des Schöpfvolumens V .

Mittels konfokaler Mikroskopie von Kontaktfingern, die mit der Tinte I85DB-H103 gedruckt wurden, sind die Fingergeometrien im Detail analysiert worden. Abbildung 9 zeigt die mittlere abschattende Fingerbreite w_f und die mittlere Fingerhöhe h_f jeweils als Funktion der Sollfingerbreite $w_{f, \text{set}}$, der Druckgeschwindigkeit v_{print} , der Einfärbezahl (engl.: inking) und dem Schöpfvolumen V . Die schmalsten Kontaktfinger ohne signifikante Unterbrechungen lassen sich mit der Sollfingerbreite 10 μm realisieren. Hinsichtlich ihrer Höhe unterscheiden sie sich in den meisten hier dargestellten Fällen nicht signifikant von den anderen Gruppen. Die Daten für die Fingerhöhe legen nahe, dass sich die Fingerhöhe durch das Schöpfvolumen, jedoch – anders als eingangs angenommen – nicht durch die Zahl der Einfärbevorgänge, beeinflussen lässt. Für das kleine Schöpfvolumen liegt die Fingerhöhe im Bereich 2,0 bis 4,5 μm, für das große Schöpfvolumen liegt sie bei 4,0 bis 5,5 μm. Die Fingerquerschnittsfläche zeigt eine Tendenz hin zum Zuwachs mit zunehmender Sollfingerbreite (hier nicht dargestellt).

Die kleinste mittlere Fingerbreite bei vernachlässigbaren Unterbrechungen der Finger ergibt sich für den Druck mit kleinem Schöpfvolumen, bei $v_{\text{print}} = 5$ m/min, zwei Einfärbevorgängen und einer Sollfingerbreite von 10 μm zu $w_f = (42,6 \pm 6,3)$ μm. Mittels Vier-Spitzen-Messung wurde der Fingerwiderstand für diese Kontakte nach Tempern bei 200 °C für 5 min zu 384 Ω/cm und nach zusätzlichem Tempern bei 400 °C für 20 min zu 1 Ω/cm bestimmt. Der Grund für den hohen Fingerwiderstand nach Tempern bei 200 °C für 5 min ist die Tatsache, dass das gedruckte Fluid nicht für Niedertemperaturprozessierung optimiert ist. Erst bei höheren Temperaturen, wie sie z.B. für TOPCon-Solarzellen in Frage kommen, wird das Fluid elektrisch vollständig aktiviert. Der hier dargestellte Wert für den Fingerwiderstand nach Tempern bei 400 °C ist hinreichend gering für die Anwendung auf (TOPCon-)Solarzellen. Der oben spezifizierte Prozess wird als Basis für weiterführende Aktivitäten zur Flexo-Direktmetallisierung in anderen Projekten empfohlen.

Es sei hier noch erwähnt, dass die mittlere Fingerbreite von Kontaktfingersegmenten zwischen Unterbrechungen für das kleine Schöpfvolumen, bei 5 m/min Druckgeschwindigkeit und zwei Einfärbevorgängen sowie für $w_{f, \text{set}} = 5$ μm nur $(14,9 \pm 6,7)$ μm beträgt. Trotz der Unterbrechungen der Finger, für die dieser Wert ermittelt wurde, demonstrieren sie das Feinliniendruck-Potenzial des Flexodrucks von nanopartikelbasierten Fluiden. Das Ziel, Strukturbreiten von 20 μm stabil zu drucken, wurde jedoch mit dem Flexo-Metalldruck in SALLI verfehlt.

Für zukünftige Arbeiten zum Flexodruck als Direktmetallisierungsverfahren für Solarzellen wurden basierend auf dieser Arbeit die folgenden beiden zentralen Bausteine für eine weitere Optimierung identifiziert: Für einen homogenen Druck auf Solarzellenwafers mit industrierelevanten Kantenlängen, ist die Alignierung des Flexo-Zylinders auf die Solarzellenoberfläche von entscheidender Bedeutung. Die Zustellung des Flexo-Zylinders muss dabei Dickenunterschiede von Wafer zu Wafer aber auch innerhalb eines Wafers ausgleichen. Nur bei optimierter Zustellung des Zylinders für alle Positionen auf dem Wafer kann mit einem homogenen Druck über die gesamte Wafer-Fläche, bzw. auf einer Serie von Wafers, gerechnet werden. Zweitens sind Anpassungen des Druckfluides notwendig, um starke Benetzung der Substratoberfläche neben den Kernfingern, und damit optische Verluste der Solarzelle, zu vermeiden. Beide Punkte wurden an

die Projektpartner Continental und PV Nano Cell vom Fraunhofer ISE zurückgemeldet und die Ergebnisse dazu diskutiert. Sie bilden die Grundlage für zukünftige Entwicklungen dieses Ansatzes für die Solarzellenmetallisierung in anderen Projekten (z.B. Projekt Rock'n'Roll).

Inkjet-Metalldruck

Wie oben bereits erwähnt, wurde im Projekt zunächst auf das Seed&Plate-Verfahren fokussiert. Dabei spielt der Inkjet-Metalldruck für die Realisierung von Saatschichten für die anschließende selektive galvanische Metallabscheidung eine zentrale Rolle. Zum Inkjet-Metalldruck wurden zahlreiche Experimente im Projekt durchgeführt. Im Folgenden wird eine zentrale Versuchsreihe vorgestellt, in der sowohl der Seed&Plate-Ansatz als auch der NOBLE (englisch: native oxide barrier layer for selective electroplating) auf III-V-basierten Teststrukturen untersucht wurden [7]. Der Prozessfluss des Experiments wird in Abbildung 10 skizziert. Die Arbeiten fallen sowohl ins AP 4 wie auch ins AP 5. Entsprechend steht sowohl die Druckprozessoptimierung im Fokus als auch die Galvanik auf strukturierten (Saat-)Schichten.

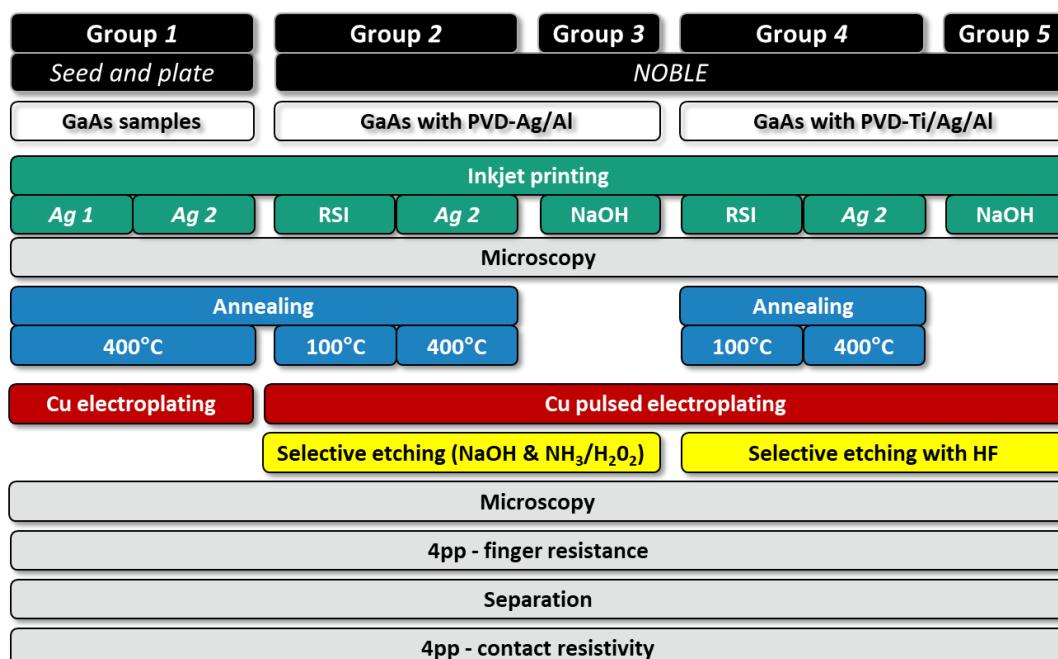


Abbildung 10: Experimentplan zur Untersuchung von Metallkontakte auf GaAs-Substraten, welche mittels Kombination von Inkjet-Druck und Galvanik hergestellt wurden. Tinte Ag 1 ist von Novacentrix hergestellt, Tinte Ag 2 von PV Nano Cell und die RSI vom Fraunhofer ISE.

Gruppe 1 fokussiert auf den Ansatz „Galvanik auf Saatschichten“ (engl.: seed and plate/Seed&Plate). Die Saatschichten wurden auf GaAs-Substrate mittels Inkjet gedruckt, wobei zwei nanosilberbasierten Tinten der Firmen Novacentrix und PV Nano Cell zum Einsatz kamen. Diese werden im Folgenden als Ag1 und Ag 2 bezeichnet.

Die Gruppen 2 bis 5 fokussieren den NOBLE-Ansatz. Dieser wurde auf zwei verschiedenen PVD (engl.: physical vapour deposition) Schichtsystemen angewendet. Die GaAs-Substrate der Gruppen 2 und 3 wurden mit Ag/Al-Schichten versehen, die Gruppen 4 und 5 mit Ti/Ag/Al-Schichten. In den Gruppen 2 und 4 wurden die PVD-Schichten „additiv“, also durch das Aufbringen von Metall, durch den Inkjet-Druck der RSI- oder Ag-2-Tinte strukturiert. In Gruppe 3 und 5 wurden die PVD-Schichten „subtraktiv“, also durch das Ätzen der PVD-Al-Schicht strukturiert (für mehr Details siehe AP 5). Letzteres wurde mittels Inkjet-Druckes einer NaOH-Lösung (2,5% NaOH) erreicht.

In den Gruppen 1 bis 5 wurde das Layout, das in Abbildung 11 (a) dargestellt ist, realisiert. Es enthält in der oberen Hälfte äquidistante Finger (1,0 und 1,5 mm Fingerabstand) für die Kontaktwiderstandsanalyse mittels Transferlängenmethode (TLM). In der unteren Hälfte wurden einzelne Finger mit Pads für die Kontaktierung zur Messung des Fingerwiderstandes realisiert. In Gruppe 1 wurden zusätzlich für

weiterführende Galvaniktests Vorderseiten-Kontaktgitter für zwölf 2-x-2-cm²-Solarzellen gedruckt (siehe Abbildung 11 (b)).

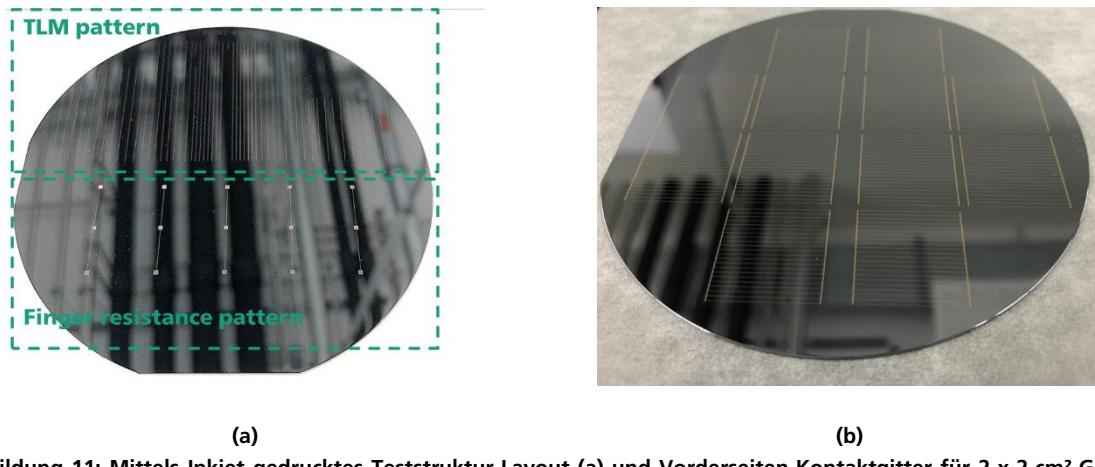


Abbildung 11: Mittels Inkjet gedrucktes Teststruktur-Layout (a) und Vorderseiten-Kontaktgitter für 2-x-2-cm²-GaAs-Solarzellen (b).

Die Proben der Gruppen 1, 2 und 4 wurden nach Inkjet-Druck in inerter Atmosphäre thermisch getempert (engl.: annealing), um hinreichende elektrische Eigenschaften (Finger- und Kontaktwiderstand) für die anschließende Galvanik zu erreichen.

Nach dem Temperiern wurde in Gruppe 1 Kupfer-(Elektro-)Galvanik durchgeführt. In den Gruppen 2 bis 5 wurde der NOBLE-Prozess angewendet, und zwar unmittelbar nach dem Annealing (nicht in Gruppe 3 und 5). Details zum Prozess sowie die Ergebnisse dazu finden sich in der Beschreibung von AP 5. Anschließend wurden die PVD-Schichten selektiv geätzt, sodass nur die galvanischen Kontaktfinger auf dem GaAs-Substrat verblieben sind.

Die Gruppen 1 bis 5 wurden mittels Mikroskopie und Vier-Spitzen-Messungen (Zielparameter: spezifischer Fingerwiderstand und spezifischer Kontaktwiderstand) charakterisiert. Auch diese Ergebnisse finden sich in der Beschreibung von AP 5.

Für die Entwicklung von Inkjet-Druckprozessen in diesem Experiment kam ausschließlich der Drucker Süss Microtec LP50 in Kombination mit den kostengünstigen Druckköpfen/Einwegkartuschen Fujifilm Dimatix DMC (1 pl minimales Tropfenvolumen) zum Einsatz, da sich dieser Aufbau besonders für die initiale Evaluierung von Druckmedien hinsichtlich Jetbarkeit eignet. Für die Integration der Druckköpfe in die LP50-Umgebung wurde ein Produkt der Firma JB Instruments verwendet. Alle im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden direkt nach dem Druck und vor dem nachfolgenden Temper-Schritt erzielt.

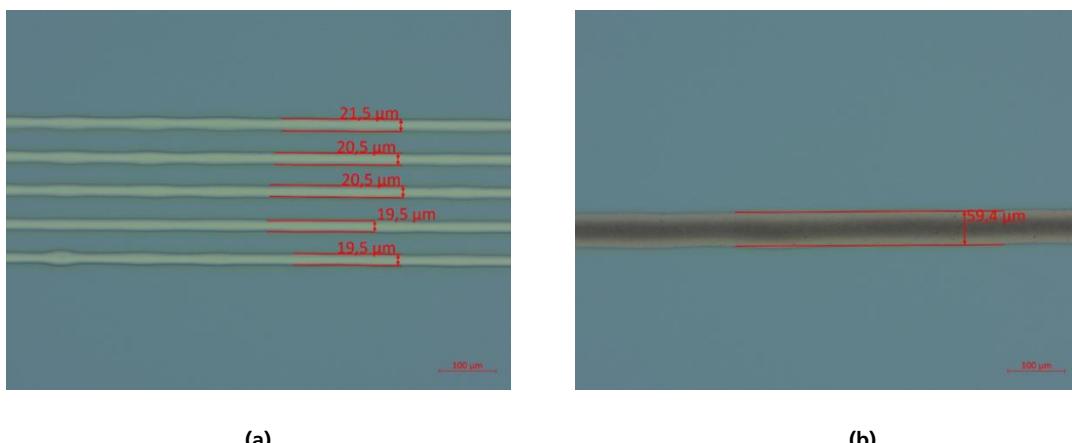


Abbildung 12: Inkjet-gedruckte Finger auf GaAs-Substraten, realisiert mit den Tinten Ag 1 (a) und Ag 2 (b).

Abbildung 12 zeigt Mikroskop-Aufnahmen von gedruckten Metallfingern auf GaAs-Substraten jeweils nach Druckprozessoptimierung mit dem Ziel: Entwicklung stabiler Jetting-Prozesse sowie Optimierung der gedruckten Strukturen hinsichtlich kleinstmöglicher Fingerbreiten. Die Ergebnisse sind der Gruppe 1 des oben beschriebenen Experiments zuzuordnen (siehe Abbildung 10). Mit der Tinte Ag1 konnten minimale Fingerbreiten von 19,5 µm gedruckt werden (siehe Abbildung 12 (a)). Damit wurde der MS 4.1 mittels Inkjet im Projekt erreicht. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass der MS 4.1 bereits vorher mittels einer anderen Drucktechnologie namens FlexTrail erreicht wurde. Mehr Informationen zu dieser Drucktechnologie sind der Literatur zu entnehmen [11]. Da jedoch Inkjet und nicht FlexTrail den Fokus im Projekt darstellt, wurden die Untersuchungen von FlexTrail im Rahmen von SALLI aber nicht weiter intensiviert.

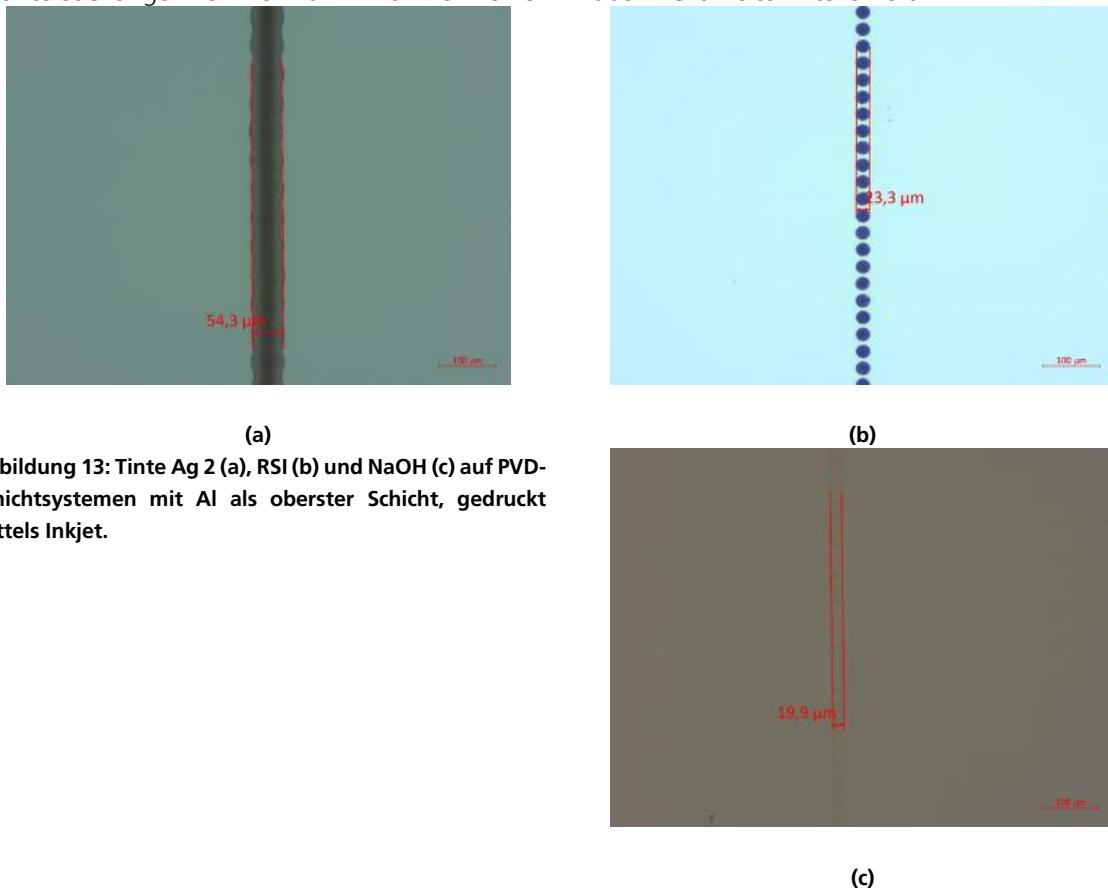


Abbildung 13: Tinte Ag 2 (a), RSI (b) und NaOH (c) auf PVD-Schichtsystemen mit Al als oberster Schicht, gedruckt mittels Inkjet.

Der entwickelte Inkjet-Druckprozess ist sehr sensibel gegenüber kleinen Schwankungen der Oberflächeneigenschaften des Substrates wie der Oberflächenenergie. Deshalb wurden für die Probenherstellung mit diesem Prozess die Substrate zunächst mittels einer Plasmavorbehandlung homogenisiert. Damit wurde ein zuverlässiger Druck möglich, allerdings vergrößerte sich die erzielte Fingerbreite auf 41,7 µm. Mit der Tinte Ag 2 konnten Strukturbreiten von 59,4 µm zuverlässig ohne Vorbehandlung auf GaAs-Substraten erzielt werden (siehe Abbildung 12/Abbildung 11 (b)).

Abbildung 13 zeigt Mikroskop-Aufnahmen von gedruckten Strukturen auf PVD-Al-Schichten jeweils nach Druckprozessoptimierung, ebenfalls mit dem Ziel der Entwicklung stabiler Jetting-Prozesse sowie Optimierung der gedruckten Strukturen hinsichtlich kleinster Fingerbreiten. Die Ergebnisse sind den Gruppen 2 bis 5 des oben beschriebenen Experiments zuzuordnen (siehe Abbildung 10). Mit der Tinte Ag 2 konnten Fingerbreiten von 54,3 µm erzielt werden. Der Druck der RSI ergab Strukturbreiten von 23,3 µm. In Abbildung 13 wird sichtbar, dass die einzelnen RSI-Tropfen auf dem Substrat nicht zusammenhängen. Grund ist eine nicht ausreichende Benetzung des Substrates, die zusammenhängende Strukturen verhindert. Für den nachfolgenden Galvanischritt ist das aber tolerierbar. Mittels NaOH ließen sich geätzte Strukturen auf dem PVD-Al von bis zu 19,9 µm erreichen (siehe Abbildung 13 (c)). Auch hier sind die einzelnen Tropfen wegen unzureichender Benetzung nicht zusammenhängend, was für den nachfolgenden

Galvanikschrift aber unerheblich ist. Die Ergebnisse, welche mittels Galvanik auf diesen Strukturen erreicht werden konnten, sind unter AP 5 aufgeführt.

Hochskalierung des Inkjet-Metalldruckes

Oben dargestellte Druckprozesse wurden auf Laborequipment entwickelt. Um die industrielle Relevanz solcher Prozesse zu demonstrieren, wurde für eine partikelbasierte Tinte im Projekt SALLI gezeigt, dass sich der Inkjet-Metalldruck hochskalieren lässt. Industrielle Inkjet-Metalldruckprozesse mit hohem Durchsatz sind also möglich, wobei die erzeugten Strukturen Breiten von deutlich unter 100 µm aufweisen.

Für diese Entwicklung wurden die verfügbaren Ergebnisse im Projekt SALLI genutzt und zusätzlich erneut Marktrecherchen durchgeführt, um aktuelle Tinten-Neuentwicklungen nicht aus dem Blick zu verlieren. Im Zuge dessen ergab sich ein wichtiger Kontakt zum Tintenhersteller Agfa. Mit dessen Tinte SI-J20x hatte der Projektpartner Notion Systems bereits erste Erfahrungen gemacht und konnte daher innerhalb kurzer Zeit einen stabilen Druckprozess für den industriellen Druckkopf KM1024iSHE von Konica Minolta entwickeln und ans Fraunhofer ISE transferieren. Mit demselben Druckkopf, integriert in den industriellen Inkjet-Drucker n.jet lab PV von Notion Systems, der im Rahmen dieses Projekts vom Fraunhofer ISE beschafft und in Betrieb genommen wurde (siehe AP 3), konnten gemeinsam (Kooperation von Fraunhofer ISE und Notion Systems, siehe Abbildung 14) stabile Druckprozesse mit hohem Durchsatz auf Si-basierten Substraten demonstriert werden.



Abbildung 14: Foto, aufgenommen am Tag der Experimentdurchführung, von Notion Systems- und Fraunhofer ISE-Mitarbeitern. Diese sind (von links nach rechts): Dr. David Volk (Notion), Kaveh Dehghanpor (Notion), Mike Jahn (ISE) und Dr. Jörg Schube (ISE).

Als Substrate für diesen Versuch dienten Si-basierte Wafer im M2-Format (156.75 mm Kantenlänge), welche auf der Vorderseite mit einer solarzellentypischen Antireflexionssicht versehen wurden. Auf diese sogenannten Dummy-Substrate wurden busbarlose Solarzellenvorderseitenkontaktgitter, bestehend aus je 80 Fingern mit 154 mm Länge und 1.96 mm Abstand zueinander, gedruckt. Die Tinte wurde zuvor nicht speziell vorbehandelt, d.h. sie wurde nicht gefiltert, keiner Ultraschallbehandlung unterzogen oder ähnliches. Die Jetting-Parameter sind, wie bereits erwähnt, von Notion Systems vorab entwickelt worden und liegen dem Fraunhofer ISE vor. Für die Druckgeschwindigkeit wurden 500 mm/s gewählt, die Substrattemperatur betrug beim Druck 45 °C und die Druckkopftemperatur 35 °C. Die Temperaturen sind das Ergebnis einer gleichzeitigen Optimierung von Jetting, Substrat-Benetzung und Prozessstabilität. Der Abstand der Mittelpunkte einzelner gedruckter Tropfen, welche aneinandergereiht den Kontaktfinger ergeben, wurde bezüglich der Substratoberfläche optimiert und beträgt 61 µm.

Um die Stabilität des Druckprozesses zu demonstrieren, wurden 50 Vorderseitenkontaktgitter mit je einer gedruckten Schicht pro Finger (engl.: layer) auf je ein Dummy-Substrat gedruckt und die Zeit gemessen, welche dafür notwendig war. Es ergab sich eine Prozesszeit inklusive Handling von ca. 1 min/Wafer. An dieser Stelle ist zu beachten, dass die Überfahrten über den Wafer/Aufbringen der Tinte lediglich ca. 5 s dauern. Etwa 80% der Prozesszeit wurde also für das Proben-Handling, für die Bewegung des Druckkopfes von und zu der (nicht bzgl. der Prozesszeit optimierten) Service-Position des Druckers sowie für die Bedienung der Anlage (Türen schließen und verriegeln, Druckprozess softwareseitig einleiten) verbraucht.

Außerdem wurde nur ein Wafer pro Druckschritt prozessiert. Tatsächlich erlaubt die Anlage bis zu vier Proben gleichzeitig zu bedrucken (siehe Abbildung 15). Noch dazu könnte statt unidirektional bidirektional gedruckt werden (ggf. auch mit mehreren Druckköpfen), was die Prozesszeit mindestens halbieren würde. Auch wenn die Prozesszeit abhängig von der anwendungsspezifischen Zahl der layers ist, die pro Finger realisiert werden, ist davon auszugehen, dass die Prozesszeit pro Wafer auf weit unter 1 min/Wafer reduziert werden kann, wenn das Optimierungspotenzial voll ausgeschöpft wird.

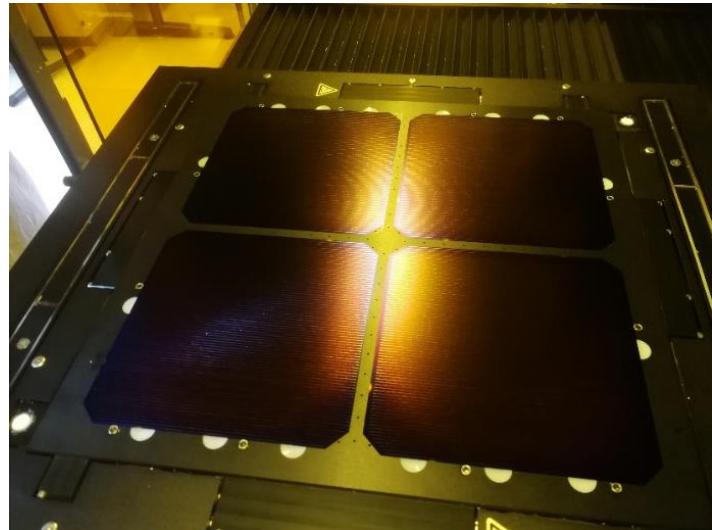


Abbildung 15: Vier Wafer auf dem Drucktisch des n.jet lab PV Inkjet-Druckers von Notion Systems, welche zusammen in einem Druckprozessschritt bedruckt wurden.

Bemerkenswert ist weiter, dass alle 50 am Stück prozessierten Wafer (Gesamtprozesszeit von ca. 50 min) mit vollständigen Kontaktgittern bedruckt wurden. Es gab zum Beispiel keine Ausfälle von Düsen am Druckkopf, welche zu fehlenden oder fehlerhaften Kontaktfingern geführt hätten. Abbildung 16 demonstriert das exemplarisch, indem sie den ersten und den letzten bedruckten Wafer in diesem Experiment zeigt.

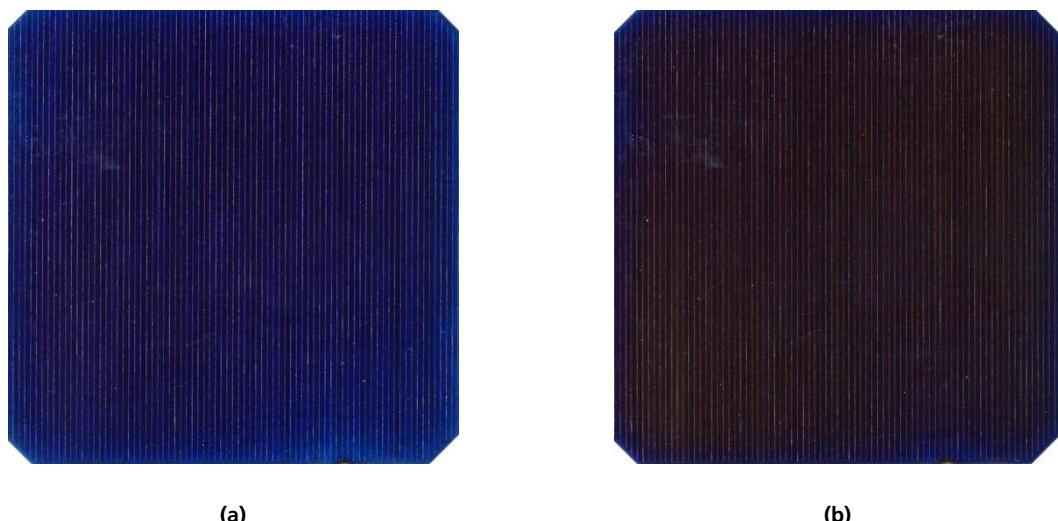


Abbildung 16: Scans der ersten (a) und der fünfzigsten (b) Probe, welche in diesem Experiment mittels Inkjet-Metalldruck metallisiert wurden. Die Kontaktgitter wurden vollständig und ohne Düsenausfälle des Druckkopfes realisiert. Scheinbare Inhomogenitäten auf den Bildern sind dem Bildaufnahmeprozess und nicht dem Metalldruckverfahren geschuldet

Mittels Mikroskop-Aufnahmen wurden die Fingerbreiten der gedruckten Kontaktfinger analysiert. Die mittlere Fingerbreite schwankt innerhalb der Proben zwar, was mit Inhomogenitäten der Substratoberfläche erklärt werden kann, ist unter Berücksichtigung aller 50 bedruckten Wafer allerdings konstant bei $(79.2 \pm 7.5) \mu\text{m}$, was Abbildung 17 zeigt.

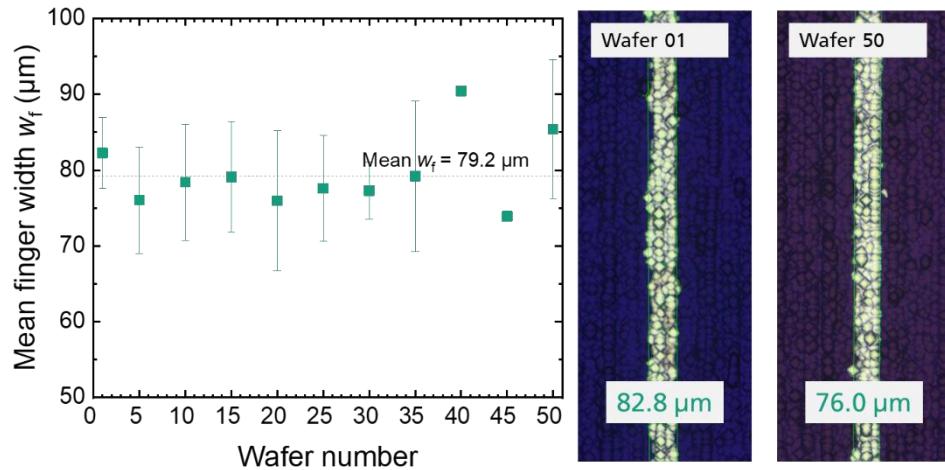


Abbildung 17: Mittlere Fingerbreite als Funktion der fortlaufenden Wafer-Nummer. Der Mittelwert und die Standardabweichung ergeben sich aus je fünf Mikroskop-Aufnahmen pro jedem fünften Wafer. Rechts sind zwei exemplarische Mikroskop-Aufnahmen von Wafer 01 und Wafer 50 gezeigt.

Die elektrische Charakterisierung der Proben zeigt, dass sich mit dem Druck von zehn gedruckten Schichten pro Finger (zehn layers pro Finger) mittlere Fingerwiderstände von $(41.4 \pm 3.2) \Omega/\text{cm}$ realisieren lassen. Damit qualifiziert sich diese Art von Metallkontakt bzgl. dieser Kenngröße für die Integration in busbarlose Silicium Heterojunction (SHJ) Solarzellen. Der spezifische Fingerwiderstand wurde aus Fingerwiderständen und entsprechenden Fingerquerschnittsfläche zu $(5.9 \pm 3.1) \mu\Omega\cdot\text{cm}$ bestimmt.



Abbildung 18: Inkjet-gedruckte, nanosilber-basierte Bilder auf Si Wafern. In (a) ist die Mikrostruktur eines mittels FlexTrail gedruckten Metallkontakte im Querschnitt zu sehen (Rasterelektronenmikroskopaufnahme) in (b) wurde das Foto des SALLI-Projektleiters am ISE, Dr.-Ing. Roman Keding, gedruckt.

Es wurde außerdem versucht, den spezifischen Kontaktwiderstand solcher Metallkontakte zu transparenten leitfähigen Oxidschichten (engl.: transparent conductive oxide (TCO)) zu bestimmen. Die Messungen lassen eine genaue Quantifizierung nicht zu (gemessene Werte vermutlich unter dem gerätespezifischen Schwellwert, Probengeometrie nicht optimal), legen aber nahe, dass der spezifische Kontaktwiderstand an der betrachteten Grenzfläche kleiner als $5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und damit ausreichend für Vorderseitenkontaktgitter von SHJ-Solarzellen ist. Dies wurde in SALLI nicht mehr verifiziert; diese Ergebnisse stellen aber einen wichtigen Schritt für die Anwendung von zuverlässigem Inkjet-Metalldruck mit hohem Durchsatzpotenzial auf die Solarzellenmetallisierung dar.

Für die gute Handhabbarkeit des Druckprozesses spricht auch, dass auch nach ca. einem Monat Stillstand der Druckkopf erneut verwendet und mit nur wenig Aufwand (einfacher Reinigungsprozess) wieder nutzbar gemacht werden konnte. Der anschließende Druck weiterer zehn Kontaktgitter mit der gleichen Qualität wie am ersten Drucktag ohne Ausfälle unterstreicht die Zuverlässigkeit dieses Prozesses.

Anschließend wurde der Druckprozess verwendet, um komplexere Bilder als ein Solarzellenkontaktgitter zu drucken. Diese sind in Abbildung 18 dargestellt. Abbildung 18 (a) zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines mit dem FlexTrail-Verfahren gedruckten Nano-Silber-Kontaktfingers im Querschnitt und Abbildung 18 (b) zeigt eine Fotografie des SALLI-Projektleiters Dr.-Ing. Roman Keding. Beide Bilder wurden ebenfalls auf die bereits spezifizierten Dummy-Wafer mit dem oben beschriebenen Inkjet-Prozess gedruckt. Die hohe Qualität der Bilder unterstreicht nochmals die Güte des entwickelten Inkjet-Metalldruckprozesses in SALLI.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass im Anschluss an diese Experimentreihe ähnlich vielversprechende Ergebnisse mit einer Tinte des Projektpartners PV Nano Cell erreicht werden konnten (Tintenbezeichnung: I45TMPC-120), welche hier aber nicht im Detail dargestellt werden.

Hotmelt Inkjet-Druck

Im Projekt SALLI wurde als eine der zentralen Herausforderungen des Seed&Plate-Ansatzes ((Cu-)Galvanik auf Inkjet-gedruckten, metallhaltigen Saatschichten) angewendet auf III-V-basierte Substrate die Selektivität bei der galvanischen Abscheidung identifiziert (siehe AP5). Es zeigte sich, dass verschiedene Metalle, z.B. Kupfer, Silber und Nickel, im Vergleich zu Si-basierten Proben sehr leicht auf die oberste Cap-Schicht solcher Substrate abgeschieden werden können. Dies führte in SALLI häufig zu unerwünschter parasitärer Abscheidung in den Bereichen zwischen den Saatschichten.

Diese wichtige Erkenntnis führte zur Erprobung eines neuen Metallisierungsansatzes für III-V-basierte Proben mit Galliumarsenid (GaAs) Cap-Schichten auf der Vorderseite: Dazu wird eine Maske vollflächig auf das Substrat gedruckt. Die Maske hat an den Stellen Öffnungen, wo später Metallkontakte realisiert werden sollen. Diese werden nach Druck der Maske mittels Galvanik in die Öffnungen der Maske abgeschieden. Anschließend wird die Maske mit Lösungsmittel entfernt und zurück bleiben die fertigen Metall-Kontaktfinger.

Die Maske wurde in diesem Projekt mittels Inkjet von wachs-basierten Tinten, sogenannten Hotmelt-Tinten, realisiert. Diese Tinten werden in einer Tintenkammer erhitzt und sind dann flüssig. Nach dem Tropfenausstoß durch den Druckkopf beim Auftreffen auf ein kühles Substrat findet ein Phasenübergang von flüssig nach fest statt. In diesem AP wurde schwerpunktmäßig die Druckstrategie für diesen Ansatz entwickelt. Die Durchführung der Galvanik wird im AP 5 beschrieben. Der Metallisierungsansatz wird im Folgenden Mask&Plate genannt.

Der Inkjet-Druck von Hotmelt-Tinten ist, anders als der Inkjet-Metalldruck, in der Industrie bereits etabliert. Daher konnte in dieser Untersuchung auf einen bereits bestehenden Druckprozess unter Verwendung eines OCE-Druckkopfes und der im Projekt PEARL entwickelten Tinte U13285, bzw. EMD9325, von Sun Chemical zurückgegriffen werden [10]. Während des Druckes ist die Hotmelt-Tinte heiß (95 °C Druckkopftemperatur) und daher flüssig. Beim Auftreffen der gedruckten Tropfen auf das Substrat (22 °C Substrattemperatur) erstarrt die Tinte und wird immobilisiert. Die Druckgeschwindigkeit wurde hier zu 200 mm/s gewählt, der optimale Abstand der Mittelpunkte gedruckter Tropfen wurde für das Substrat zu 32 µm identifiziert, um zusammenhängende Linien herstellen zu können. Der gesamte Druckprozess wurde noch nicht auf Durchsatz optimiert und auf einem LP50-Labordrucker der Firma SÜSS MicroTec (PiXDRO) realisiert. Zur Demonstration der Skalierbarkeit wäre der Prozess auf den Drucker n.jet lab PV von Notion Systems leicht übertragbar. Ein FujiFilm Dimatix Galaxy HM-Druckkopf für den Druck solcher Tinten ist bereits integriert.

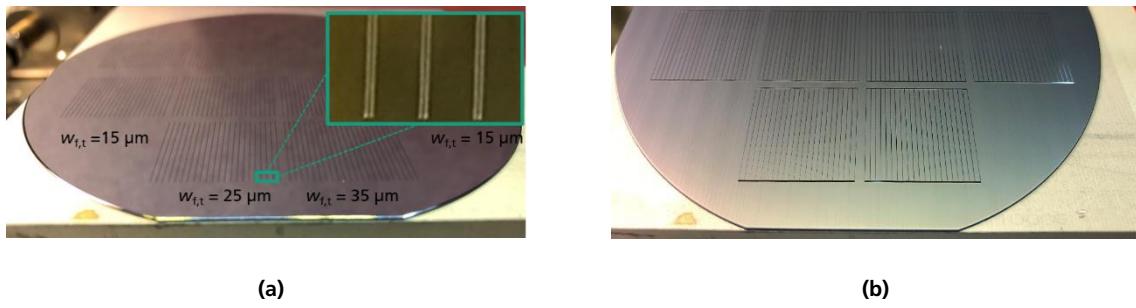


Abbildung 19: III-V-basierter Wafer mit GaAs Cap-Schicht als oberste Schicht nach Druck der Flanken der Maskenöffnungen (a) und nach der anschließenden Maskierung aller Bereiche zwischen den Flanken, welche im Folgenden nicht galvanisch beschichtet werden sollen (b). In (a) ist zusätzlich eine Nahaufnahme von gedruckten Flankenpaaren gezeigt. Weiter sind in (a) die Zielöffnungsbreiten (engl.: target finger width) $w_{f,t}$ für die späteren Fingerstrukturen gezeigt, welche von 15 µm bis 35 µm variiert wurden.

Die zentrale Herausforderung bei der Realisierung von Masken für die Metallisierung von III-V-basierten Substraten bestand in der Entwicklung einer geeigneten Druckstrategie. Die Einzelheiten dieser komplexen Fragestellung können an dieser Stelle nicht beschrieben werden. Es sei daher als wichtigster Punkt erwähnt, dass zwei Druckschritte notwendig sind, um die gewünschten Strukturen zu erzeugen.

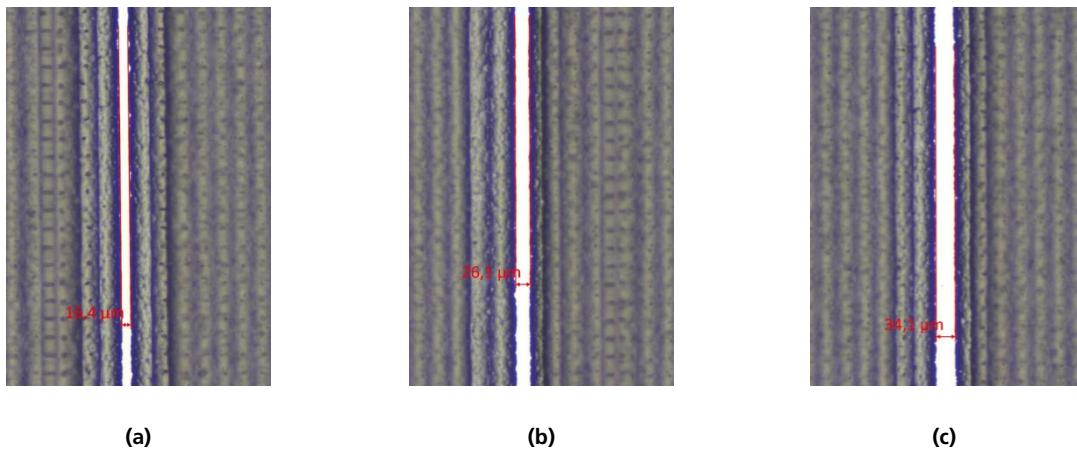


Abbildung 20: Mikroskop-Aufnahmen der mittels Inkjet gedruckten Masken an Stellen, an denen Öffnungen für die Kontaktfinger mit $w_{f,t} = 15$ µm (a), mit $w_{f,t} = 25$ µm (b) und mit $w_{f,t} = 35$ µm (c) realisiert wurden. Die gemessenen Öffnungsbreiten stimmen sehr gut mit den Werten von $w_{f,t}$ überein.

Diese Druckstrategie soll anhand von Abbildung 19 veranschaulicht werden: Abbildung 19 (a) zeigt einen III-V-basierten Wafer nach Druck der äußeren Begrenzungen der Maskenöffnungen, in denen mittels Galvanik später Kontaktfinger realisiert werden können. Abbildung 19 (b) zeigt denselben Wafer, nachdem die Bereiche des Wafers, innerhalb dessen später keine Finger oder Busbars realisiert werden sollten, durchgängig mit Hotmelt maskiert wurden. Diese in zwei Inkjet-Druckschritten hergestellte Maske bildet somit bereits das Ziellayout in SALLI für die Metallisierung von hocheffizienten III-V/Si-Tandemsolarzellen mit 20 mm Kantenlänge, zwei Busbars und 22 Kontaktfingern ab.

Mit diesem Vorgehen konnten bereits Maskenöffnungen mit 10 µm Breite realisiert werden. Bemerkenswert sind die scharfen Kanten der Maskenöffnungen, welche sehr definierte Kanten der galvanischen Kontaktfinger erlauben (siehe AP 5). Für das in Abbildung 19 gezeigte Layout wurden 15 µm, 25 µm und 35 µm als Zielbreiten für die Maskenöffnungen der Fingerstrukturen gewählt. Diese wurden sehr präzise realisiert, wie Mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 20 zeigen.

Für den anschließenden galvanischen Metallabscheideprozess in die Maskenöffnungen wurden vorab noch die Probenrückseite und die Probenkanten maskiert. Dies konnte sehr einfach durch einen vollflächigen Inkjet-Druck von Hotmelt-Tinte auf der Rückseite realisiert werden. Um möglichen Fehlstellen der Maskierung an der Wafer-Kante entgegenzuwirken, wurde die Kante zusätzlich manuell mit Hotmelt-Tinte versehen. Dabei handelt es sich um eine Vorsichtsmaßnahme zum Schutz der Proben im Experiment.

Die Beschreibung der galvanischen Metallkontakte, welche in den Maskenöffnungen erzeugt wurden, findet sich in den Ausführungen zum AP 5 (siehe unten).

Mit diesen letzten Druckprozessentwicklungen sind die Arbeiten in diesem UAP abgeschlossen.

2.1.5 AP 5 Galvanik auf strukturierten Saatschichten

Die mittels Inkjets im Rahmen von AP 4 strukturierten Proben dienten als Basis für die Entwicklung von galvanischen Prozessen in SALLI. Die erzeugten Fingerstrukturen wurden hinsichtlich ihrer geometrischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. In diesem AP werden die Aktivitäten dazu berichtet. Meilensteine in Verantwortung des Fraunhofer ISE gab es zwar nicht, dennoch waren die Aktivitäten in diesem AP von zentraler Bedeutung für die Bearbeitung der nachfolgenden Arbeitspakete.

Seed&Plate

Wie oben bereits erwähnt, stand der Seed&Plate-Ansatz im Projekt lange Zeit im Fokus. Dabei sind gedruckte Kontakte, die mit Hilfe der oben beschriebenen Prozesse (siehe AP 4) auf den Solarzellensubstraten erzeugt wurden, die Start- bzw. „Saat-“Schicht für den galvanischen Prozess. Auf diese Saatschichten soll in galvanischen oder sog. „außenstromlosen“ Prozessen Metall selektiv abgeschieden werden, d.h. der Halbleiter selbst soll nicht beschichtet werden. Solche Prozesse sind von Silicium-Solarzellen bekannt, es zeigte sich aber im Projekt SALLI, dass diese Prozesse sich nicht ohne Weiteres auf andere Halbleiter übertragen lassen. Die Elektrochemie von GaAs und der Aufbau der Solarzellen führen im Vergleich mit Silicium zu unerwarteten Effekten und die Wechselwirkungen mussten (und müssen immer noch) besser verstanden werden.



Abbildung 21: Galvanische Kupferabscheidung auf GaAs mit gedruckter Silbersaatschicht. Gelungener Versuch mit parasitärer Abscheidung in (a). Gelungener Versuch (b) und fehlgeschlagener Versuch (c) mit praktisch identischem Versuchsablauf wie in (b).

So war bei der galvanischen Abscheidung von Kupfer auf gedruckte Silbersaatschichten über einige Zeit eine starke Streuung zwischen den verschiedenen Versuchen festzustellen. Einige Proben ließen sich selektiv beschichten, andere Proben konnten gar nicht oder nur in kleinen Bereichen beschichtet werden. Dabei sind Spannung und Strom für die Abscheidung stark limitiert, wenn unerwünschte Metallabscheidung auf dem Halbleitermaterial vermieden werden soll (siehe Abbildung 21 (a)).

Ursachen für die beobachteten Streuungen wurden mit verschiedenen Ansätzen untersucht (siehe Abbildung 22). So wurden die Positionen der Wafer für die Kontaktierung unterschiedlich vorpräpariert, um hier einen Einfluss auszuschließen. Die Stromdichte im Prozess wurde variiert, ohne dass sich ein systematischer Einfluss zeigte. Weiter wurden verschiedene Metalltinten (Ag 1 und Ag 2) auf Glassubstraten getestet, wobei sich herausstellte, dass die verwendeten Tinten einen Einfluss auf die galvanische Abscheidung aufweisen. Eine Tinte des Projektpartners PV Nano Cell (Ag 2) konnte als adäquate Lösung eruiert werden, wobei die Ursache hierfür noch nicht vollständig verstanden ist (siehe Abbildung 22 (d)).

Den Durchbruch bei der galvanischen Abscheidung auf Saatschichten brachte letztlich eine konsequente Abschirmung von Halbleiteroberflächen der Substratkante und der -rückseite gegen den Elektrolyten. Es war offenbar immer wieder, aufgrund der sehr kleinen Ströme unbemerkt, zu einer parasitären Abscheidung in diesen Bereichen gekommen, und es scheint bei diesen Substraten und Prozessbedingungen eine hohe Sensitivität hinsichtlich der energetisch günstigsten Abscheideposition zu geben. Das ist vermutlich durch die intrinsisch höhere Leitfähigkeit des GaAs-Materials und die nochmals

erhöhte Leitfähigkeit der GaAs-Deckschicht (engl.: cap layer) gegeben. Das Prozessfenster weist damit eine gewisse Limitierung auf.

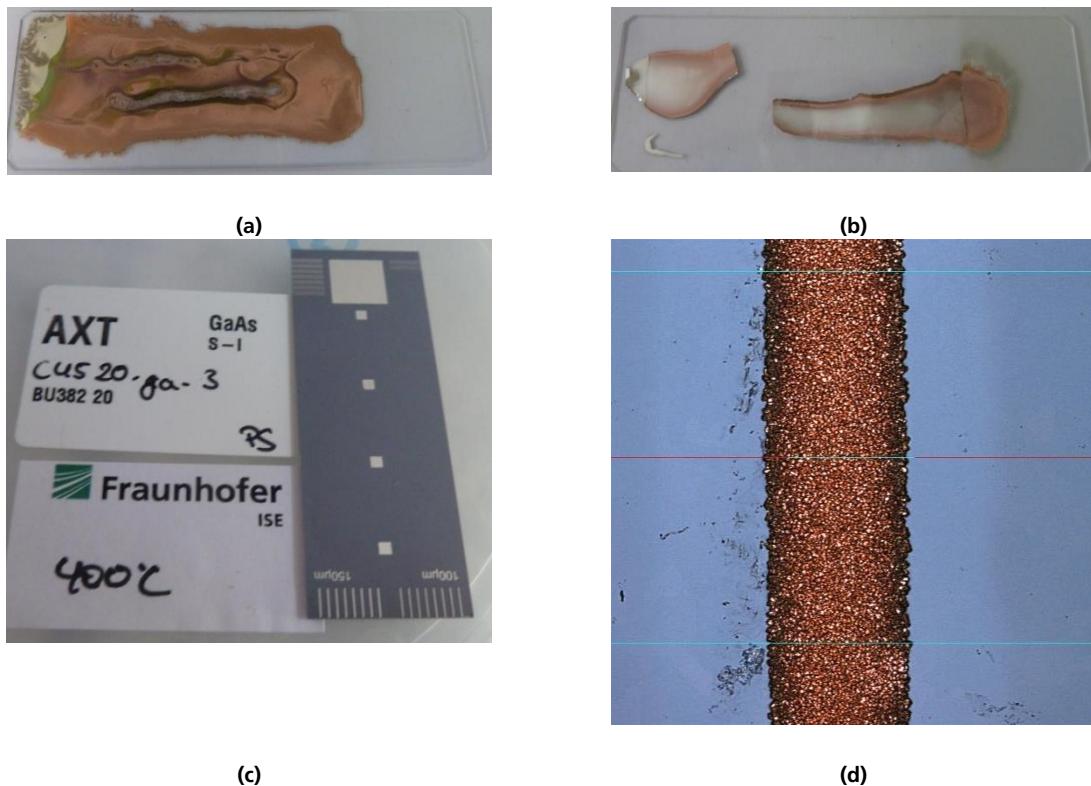


Abbildung 22: Ursachenforschung bei der Selektivität der galvanischen Abscheidung. Unterschiede der Abscheidung abhängig von den Silbertinte Ag 2 (a) und Ag 1 (b), Variation des elektrischen Kontaktes (c) (hier: Kontakt pad, auch getestet: chemische Vorkonditionierung) und Prozessergebnis mit erfolgreichem und reproduzierbarem Prozess mittels Tinte Ag 2 (d).

Daneben wurde die galvanische Abscheidung von Silber getestet, und auch hier zeigte sich ein unerwarteter Effekt. So wurde mit dem genutzten, alkalischen Silberbad keinerlei Selektivität zwischen Saatschicht und GaAs-Halbleiter erreicht und bereits bei sehr kleinen Strömen, teilweise auch ganz ohne Strom, konnte eine flächige Abscheidung von Silber festgestellt werden (siehe Abbildung 23). Der alkalische Elektrolyt greift vermutlich die GaAs-Deckschicht an und tauscht Substratatome gegen Silberionen aus, die sich dann als Silberschicht auf der Oberfläche niederschlagen. Dieser Effekt ist grundsätzlich interessant und eventuell für andere Anwendungen nützlich, für die in SALLI geplante Anwendung allerdings nachteilig und wird daher an dieser Stelle verworfen.



Abbildung 23: Silberabscheidung auf GaAs-Substrat mit gedruckter Saatschicht, flächig statt selektiv.

An diese Erkenntnisse knüpft Gruppe 1 in dem Experiment an, das in Abbildung 10 dargestellt wird. Zur selektiven galvanischen Abscheidung von Kupfer wurden im ersten Schritt auf Basis der Inkjet-Prozessentwicklung in AP 4 Silber-Saatschichten gedruckt. Ziel war die Abscheidung von Kupfer auf diesen Saatschichten, um die Metallkontakte auf den Vorderseiten von III-V-basierten Solarzellen zu realisieren. Dabei galt es, die unerwünschte Kupferabscheidung auf den Bereichen zwischen den Metallkontakten zu vermeiden. Dieses sogenannte „Ghostplating“ wurde im Projekt als zentrale Herausforderung bei diesem Ansatz identifiziert.

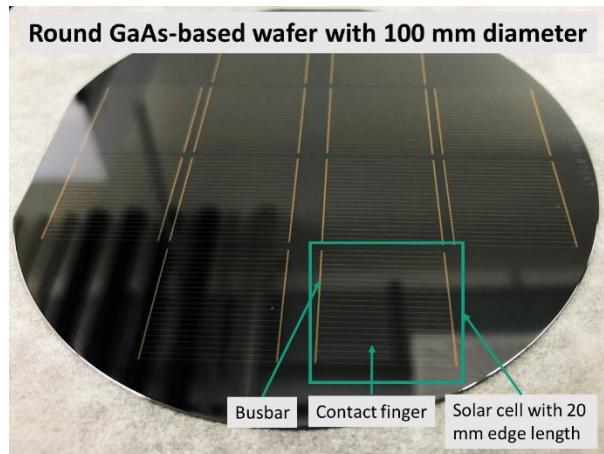


Abbildung 24: GaAs-basierter Wafer mit Inkjet-gedruckten Saatschichten. Das gedruckte Layout beinhaltet zwölf quadratische Solarzellen mit 20 mm Kantenlänge und 22 Kontaktfingern zwischen zwei Busbars.

Abbildung 24 zeigt einen GaAs-basierten runden Wafer, welcher mit einer Inkjet-gedruckten Saatschicht versehen wurde. Die gedruckte Tinte wurde vom Projektpartner PV Nano Cell hergestellt. Details zum Druckprozess finden sich in den Ausführungen zu AP 4. Zu sehen sind in Abbildung 24 die Vorderseiten von zwölf quadratischen Solarzellen auf diesem Wafer mit Kantenlängen von 20 mm. Jeweils am linken und rechten Rand einer Zelle wurde ein breiter Busbar gedruckt, welcher die Aufgabe hat, den Strom aus den 22 Kontaktfingern dazwischen einzusammeln. Abbildung 25 zeigt Mikroskop-Aufnahmen der Saatschicht eines Busbars (a) mit 283.8 µm Breite sowie eines Kontaktfingers mit 59.4 µm Breite (b).

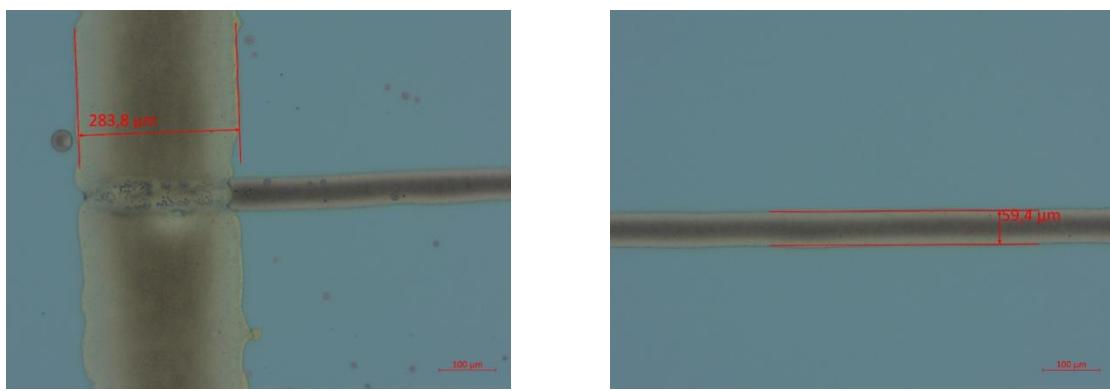
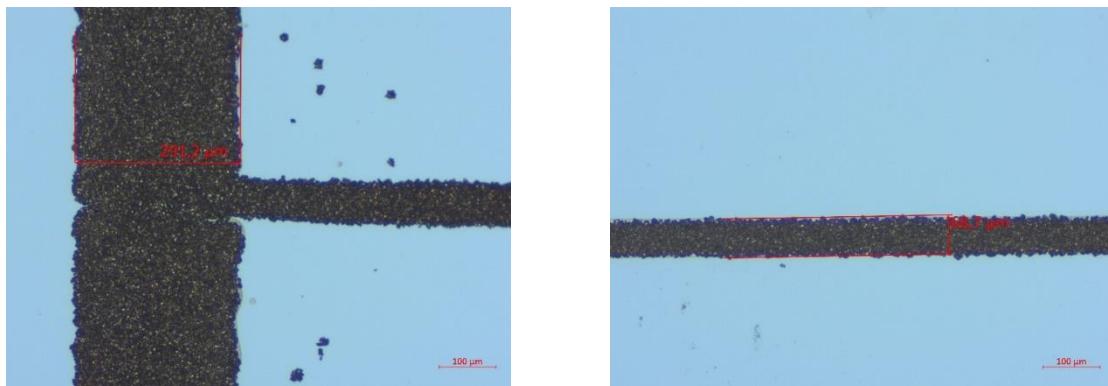


Abbildung 25: Mikroskop-Aufnahmen von mittels Inkjet gedruckten Saatschichten. In (a) ist einer von zwei Busbars pro Zelle gezeigt. In (b) findet sich einer der 22 Kontaktfinger pro Solarzelle.

Nach einer thermischen Behandlung dieser Strukturen bei 400°C für 20 min in Formiergas (Tempern) wurde die Kupferabscheidung unter Bestromung durchgeführt. Zuvor mussten allerdings die einzelnen Solarzellen mit 20 x 20 mm² Fläche vereinzelt werden, da die galvanische Abscheidung auf einem ganzen Wafer mit 100 mm Durchmesser im Projekt erfolglos blieb. Auf ganzen Wafers waren regelmäßig höhere Spannungen zum Erreichen der Abscheidung erforderlich, was die Selektivität der Abscheidung beeinträchtigte. Es wurde

damit eher in der Fläche abgeschieden als selektiv auf den gedruckten Kontaktfingern, was unerwünscht ist. Auf kleineren Proben tritt dieses Problem eher nicht auf.



(a)

(b)

Abbildung 26: Mikroskop-Aufnahmen von galvanisch aufgedickten Kontaktfingern nach einer Abscheidezeit von 14 min. In (a) ist einer von zwei Busbars pro Zelle gezeigt. In (b) findet sich einer der 22 Kontaktfinger pro Solarzelle.

Für die Galvanik wurden die bereits in diesem AP gewonnenen Erkenntnisse genutzt, wie zum Beispiel die Abdeckung der Zellkanten mit Lack, um Leckströme während der Kupferabscheidung zu vermeiden. Es zeigte sich, dass für die applizierte niedrige Stromdichte von $100 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ bei Abscheidungsdauern über 14 min unerwünschtes Ghostplating einsetzt. Höhere Stromdichten würden zu sofortigem Ghostplating führen. Für Abscheidungsdauern unter 13 min dagegen ist die Galvanik auf die Saatschicht noch nicht vollständig, insofern als dass der Kontaktfinger lückenhaft bleibt. Mit einer Abscheidungsdauer von 14 min konnte bei der genannten Stromdichte ein Prozess identifiziert werden, mittels dem sich die maximalen Fingerquerschnittsflächen ermöglichen lassen, ohne dass Ghostplating auftritt. Mikroskop-Aufnahmen von galvanisierten Kontaktfingern finden sich in Abbildung 26. Die Fingerquerschnittsfläche solcher Finger beträgt im Mittel $(163.9 \pm 39.9 \mu\text{m}^2)$. Die im Bezug zum Mittelwert hohe Standardabweichung ist durch die Verringerung der Fingerquerschnittsfläche erklärbar, welche mit zunehmendem Abstand von der Kontaktierung zur Bestromung der Probe gemessen wurde. Diese Fingerquerschnittsflächenreduktion wiederum ist damit zu erklären, dass sich der eingebrachte Strom für die Kupferabscheidung nicht ganz homogen über den Wafer verteilt, sondern mit wachsendem Abstand von der Kontaktierung abnimmt. Die mittlere Fingerhöhe der erzeugten Kontaktfinger beträgt $(3.8 \pm 0.3 \mu\text{m})$ und die mittlere abschattende Fingerbreite $(70.4 \pm 4.0) \mu\text{m}$.

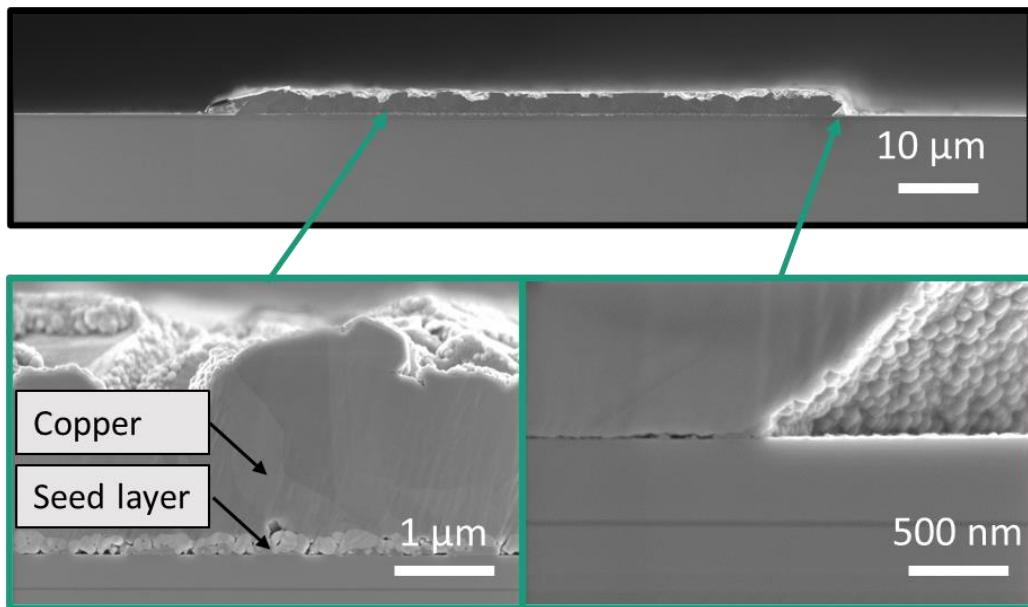


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Kontaktfingers bestehend aus einer Inkjet-gedruckten Saatschicht, welche mittel Kupfergalvanik aufgedickt wurde.

Die elektrische Charakterisierung der galvanisierten Kontaktfinger ergibt einen mittleren Fingerwiderstand von $(0.8 \pm 0.2) \Omega/\text{cm}$, welcher damit hinreichend gering für die Anwendung auf III-V-basierte Mehrfachsolarzellen ist. Der spezifische Kontaktwiderstand wurde zu $(48.9 \pm 8.3) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bestimmt. Dieser Wert ist hoch verglichen mit dem Wert $4.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, der für die bloßen Saatschichten (vor galvanischer Kupferabscheidung) ermittelt wurde. Zur Ursachenermittlung wurden Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Querschnittsproben aufgenommen, welche einen Kontaktfinger nach 14 min galvanischer Abscheidung zeigen (siehe Abbildung 27). Die Detailaufnahme am „Tripelpunkt“ Paste/Schicht/Umgebung zeigt keine Ätzkanten in der Schicht bzw. Unterätzung der Paste, weswegen die Ätzrate von GaAs als Ursache für den erhöhten Kontaktwiderstand wahrscheinlich vernachlässigt werden kann. Auffällig sind Lücken an den Kontaktstellen Substrat/Saatschicht sowie Saatschicht/Kupferfinger. Diese tragen möglicherweise zu einem erhöhten Kontaktwiderstand bei. Außer diesem Indiz konnten bislang keine weiteren Gründe für den erhöhten Kontaktwiderstand gefunden werden.

Insgesamt zeigt sich der Galvanikprozess auf Saatschichten ohne aufgedampfte Metallschichten im Projekt als sehr aufwendig für die Metallisierung von III-V-basierten Solarzellen. Die Gründe, weshalb der Seed&Plate-Ansatz in SALLI schließlich verworfen wurde, werden in AP 6 aufgeführt.

NOBLE

Diese Prozessklasse basiert auf einer PVD-Schicht (gesputtert oder aufgedampft), die den elektrischen Kontakt zwischen Halbleiter und Metallfingern herstellt. Diese Schicht bietet Vorteile hinsichtlich Haftung und elektrischem Übergangswiderstand, wird aber typischerweise zunächst auf der ganzen Halbleiteroberfläche abgeschieden und muss strukturiert werden. Der am Fraunhofer ISE entwickelte NOBLE (engl.: native oxide barrier layer for selective electroplating) Prozess realisiert diese Strukturierung durch eine Selektivität der galvanischen Abscheidung (siehe Abbildung 28) [7]. Dabei wird Aluminium, das eine galvanische Abscheidung durch seine native Oxidschicht verhindert, in den gewünschten Kontaktgitterbereichen so bearbeitet, dass dort eine stark bevorzugte galvanische Abscheidung erfolgt. Diese Bearbeitung kann subtraktiv oder additiv erfolgen, beide Ansätze werden in SALLI verfolgt.

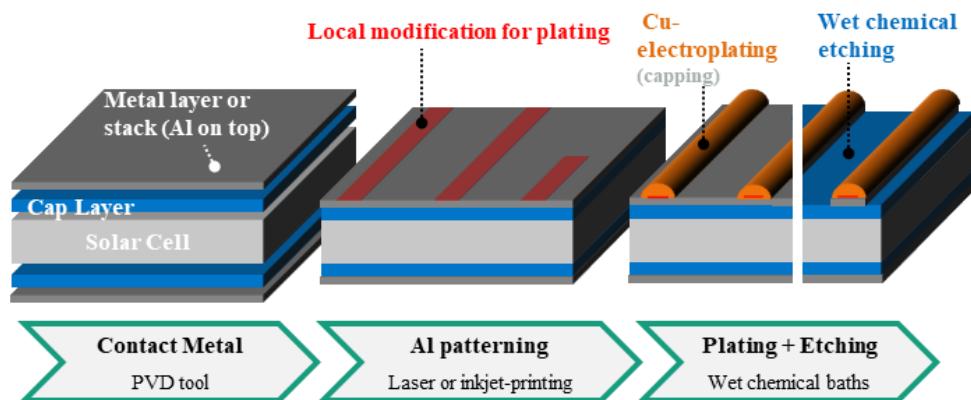


Abbildung 28: Prozessprinzip des NOBLE Prozesses.

Additiver NOBLE Prozess

Die „additive“ Strukturierung der PVD-Schichten erwies sich als nicht kompatibel mit der NOBLE-Prozessroute (Gruppen 2 und 4 im Experiment in Abbildung 10). Im Falle der Strukturierung mit der Ag-2-Tinte ergab sich (auch unter Verwendung hoher Stromdichten) nur eine inhomogene Kupferabscheidung auf die Saatsschichten. Es wird vermutet, dass die Ursache ein inhomogener Stromfluss bei der galvanischen Abscheidung aus den PVD-Schichten in die Strukturierung ist. Es wird davon ausgegangen, dass die native Aluminiumoxidschicht zwischen dem PVD-Schichtsystem und der Strukturierung zufällig verteilte Öffnungen aufweist, durch die während der Galvanik Strom fließen kann, sodass es zur Kupferabscheidung auf den strukturierten Schichten kommt. Der Großteil des Oxiids unter der Ag 2-Tinte bleibt aber intakt (und wird auch durch die Tinte nicht angegriffen), sodass ein Stromfluss in die Strukturierung und damit die Kupferabscheidung unterbunden wird.

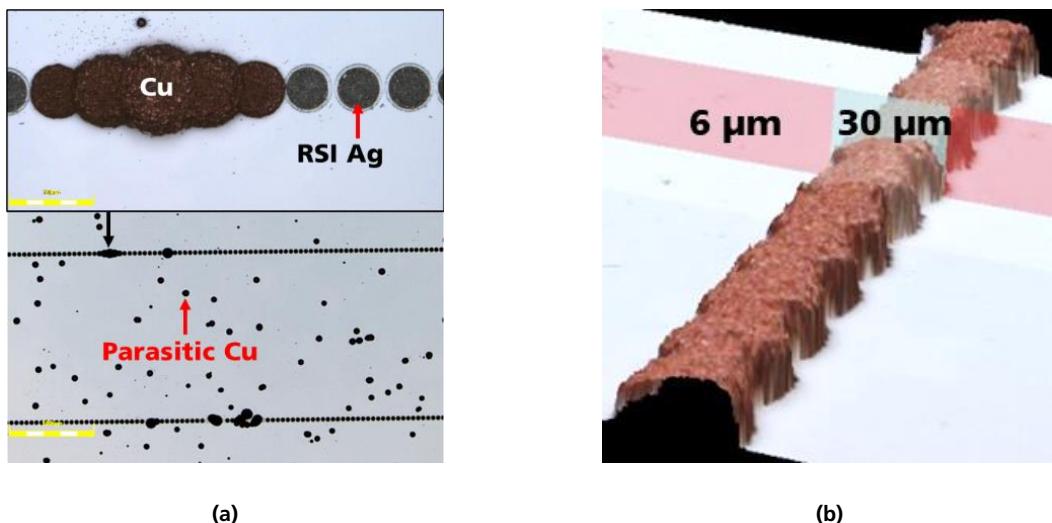


Abbildung 29: Inhomogene Kupferabscheidung auf mittels RSI strukturierte PVD-Schichtstapel (a) und homogene Kupferabscheidung auf mittels NaOH strukturierte PVD-Schichtstapel (b).

Auch im Falle der RSI wird ein unzureichender elektrischer Kontakt von Tinte und PVD-Schichtsystem vermutet, der eine homogene Kupferabscheidung verhindert. In Abbildung 29 (a) sieht man, dass auf Teile der gedruckten Strukturen Kupfer abgeschieden wurde und auf andere nicht. Weiter fällt eine ausgeprägte parasitäre Kupfergalvanik in den unstrukturierten Bereichen auf.

Subtraktiver NOBLE Prozess

Bei diesem Ansatz (Gruppen 3 und 5 in Abbildung 10) wird der PVD-Prozess so gestaltet, dass sich unter der Aluminiumschicht eine weitere Schicht befindet, auf der eine galvanische Abscheidung gut „anspringt“ (d.h. initiiert wird). Solche Schichten sind zum Beispiel Silber oder Kupfer. Diese Schicht (hier: Silber) wird

dann durch einen strukturierten Ätzschritt der Aluminiumschicht im Muster der gewünschten Fingerstruktur freigelegt. Dabei kommen Laserprozesse infrage, aktuell ausgereifter sind aber Inkjet-Druckprozesse von Ätzmedien. In SALLI wurden Proben mit Silber-Aluminium sowie Titan-Silber-Aluminium Schichtstapeln erzeugt und mit einer NaOH-Tinte Fingerstrukturen in das Aluminium geätzt. Im Anschluss konnte selektiv auf die freigelegte Silberschicht in den gedruckten Bereichen galvanisch abgeschieden werden.

Die „subtraktive“ Strukturierung der PVD-Schichten führt zur gewünschten Kupferabscheidung an den mittels NaOH-Inkjet-Druckes geätzten Stellen (siehe Abbildung 29 (b)). Die Mikroskop-Aufnahme zeigt einen galvanisierten Finger mit 30 µm Breite und 6 µm Höhe und vernachlässigbarer, parasitärer Cu-Abscheidung neben den Fingern (leichte parasitäre Abscheidung vermutlich aufgrund von Verunreinigungen). Die Finger-Geometrien, welche mit den Proben durchschnittlich erzielt wurden, sind in Abbildung 30 dargestellt.

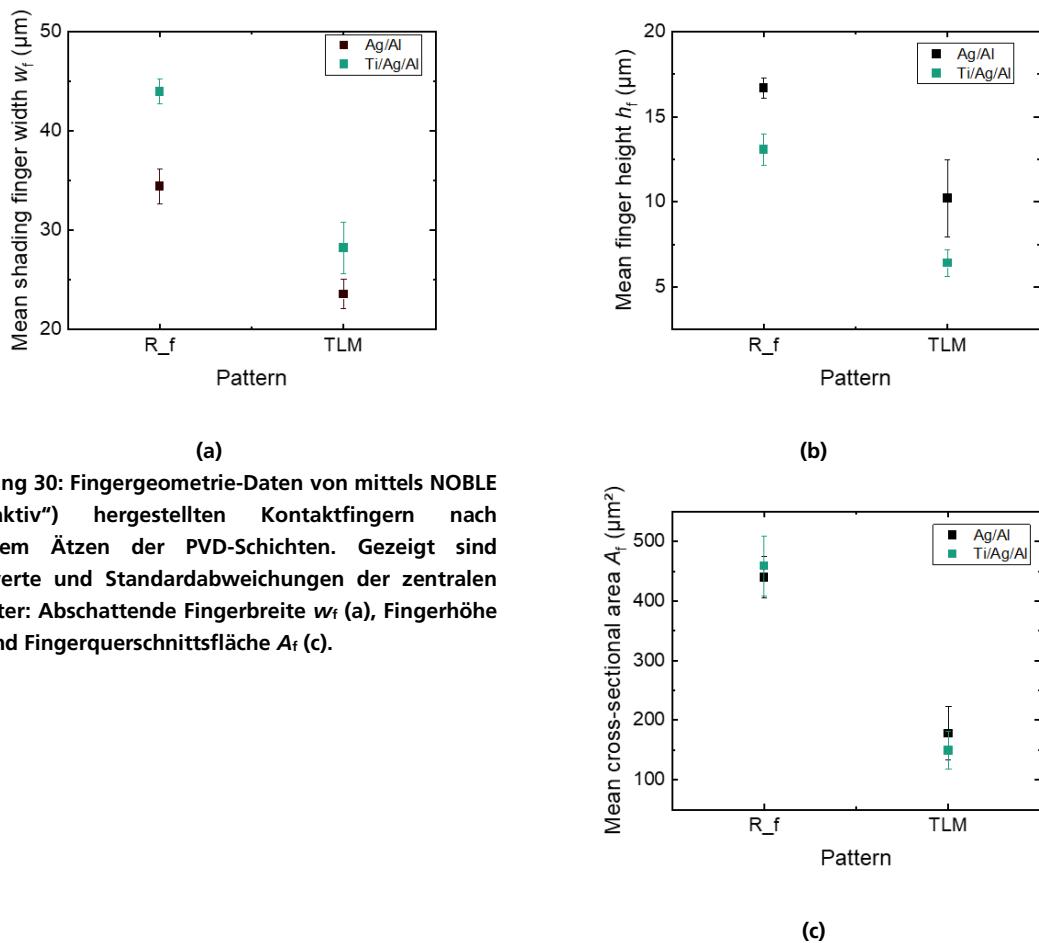


Abbildung 30: Fingergeometrie-Daten von mittels NOBLE („subtraktiv“) hergestellten Kontaktfingern nach selektivem Ätzen der PVD-Schichten. Gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen der zentralen Parameter: Abschattende Fingerbreite w_f (a), Fingerhöhe h_f (b) und Fingerquerschnittsfläche A_f (c).

Die mittlere, abschattende Fingerbreite w_f , die mittlere Fingerhöhe h_f und die mittlere Fingerquerschnittsfläche A_f sind jeweils für die Strukturen zur Bestimmung des Fingerwiderstandes und für die TLM-Strukturen dargestellt. Bei Letzteren liegen die Finger näher beisammen, sodass bei gleicher Stromdichte der absolute Strom bei der Galvanik kleiner ist als bei den Strukturen zur Fingerwiderstandsbestimmung, die weiter auseinander liegen. Deshalb sind die Finger der TLM-Strukturen schmäler und niedriger, was zu einer geringeren Fingerquerschnittsfläche führt als die Finger, mittels derer der Fingerwiderstand bestimmt wurde. Weshalb die galvanisierten Finger auf dem PVD-Ti/Ag/Al-Schichtsystem breiter und flacher sind als die Finger auf dem PVD-Ag/Al-Schichtsystem (bei gleicher Querschnittsfläche) ist unklar. Es wurden minimale Fingerbreiten von 21,3 µm erzielt.

Diese galvanisierten Proben wurden anschließend selektiv geätzt, sodass die PVD-Schichten neben den Fingern entfernt wurden und nur die Finger auf dem GaAs-Substrat verblieben sind. Diese Finger wurden anschließend bzgl. ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht. In Tabelle 5 sind der Fingerwiderstand r_f ,

der spezifische Fingerwiderstand ρ_f und der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c aufgeführt. Die ρ_c -Werte beinhalten die Kontaktwiderstände an den Grenzflächen Cu/Al, Al/Ag und Ag/GaAs in Gruppe 3, bzw. Cu/Al, Al/Ag, Ag/Ti und Ti/GaAs in Gruppe 5.

Tabelle 5 Elektrische Eigenschaften von galvanischen NOBLE-Kontaktfingern (NOBLE „subtraktiv“) nach selektivem Rückätzen der PVD-Schichten.

PVD-Schichtsystem	r_f (Ω/cm)	ρ_f ($\mu\Omega\cdot cm$)	ρ_c ($m\Omega\cdot cm^2$)
Ag/Al	$0,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,9$
Ti/Ag/Al	$0,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,1$

Die Messwerte unterstreichen das Potential für die Integration der NOBLE Prozessreihe mit Inkjet in die Zieltechnologie für die Herstellung von GaAs-Solarzellen.

Es wurde außerdem getestet, ob und wie die erzeugten Kontaktfinger anschließend mit einer weiteren, sehr dünnen Metallschicht überzogen werden können, welche die Löt- bzw. Schweißbarkeit und die Korrosionsbeständigkeit der Strukturen steigern soll und die vor allem die Nutzung der Metallkontakte als Maske in einer anschließenden Ätzung der GaAs-Deckschicht erlauben soll.

Hier zeigte sich erneut eine Besonderheit der Elektrochemie der GaAs-Substrate: Ein eigens für diesen Zweck beschaffter Goldelektrolyt, der laut Hersteller auf Nickel und auf Kupfer abscheidet, erzeugt eine dünne Metallschicht auf dem gesamten Halbleiter (Abbildung 31).



Abbildung 31: GaAs Wafer nach Goldbeschichtung.

Eine galvanische Vernickelung war hingegen erfolgreich und sollte die gewünschten Funktionen leisten.

Mask&Plate

In den Ausführungen zum AP4 wurden bereits die Motivation des in SALLI neu entwickelten Mask&Plate-Ansatzes beschrieben. Weiter wurde die Herstellung der Maske mit Inkjet-Druck einer Hotmelt-Tinte dargelegt. In diesem AP wird die galvanische Abscheidung von Metall in die Maskenöffnungen beschrieben. Außerdem werden Ergebnisse der Charakterisierung der fertigen Strukturen präsentiert werden.

Nach der Realisierung der Hotmelt-Maske wurde die Probe mittels eines HF-Dips (1% Konzentration, 30 s Dauer) gereinigt. Anschließend wurde sie in einen Ni-Elektrolyten gehalten. Unter Strombeaufschlagung wurde dann die galvanische Abscheidung von Ni vollzogen. Die Kontaktierung der Probe erfolgte an einer eigens dafür vorgesehenen Öffnung der Maske an der Wafer-Kante. Bei der galvanischen Abscheidung wurde eine Stromdichte von $1 A/dm^2$ verwendet, die perspektivisch noch gesteigert werden kann. Dadurch würde sich die Abscheiderate erhöhen und die Prozesszeit verkürzen. Die Abscheidedauer betrug bei der Verwendung kleiner Stromdichten in diesen Versuchen 15 min. Im Anschluss wurde die Maske mit Lösungsmitteln (Isopropanol und Aceton) entfernt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass auf einen sauren Ni-Elektrolyten zurückgegriffen wurde, mit einem pH-Wert von 4,3, um die Maske nicht zu schädigen. Weiter wurde der Elektrolyt während der galvanischen Abscheidung auf Raumtemperatur belassen, um zum Beispiel ein Schmelzen der Maske bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur zu vermeiden. Es ist zum derzeitigen Zeitpunkt nicht klar, ob die hier verwendete Maske resistent gegenüber anderen Elektrolyten ist und ob sie sich gegenüber Erwärmung des Elektrolyten bis zu einer bestimmten Grenztemperatur stabil zeigen würde. Auch auf eine Palladium-Bekeimung (als Katalysator) in den Maskenöffnungen vor der Ni-Abscheidung wurde verzichtet, um das Risiko einer Beschädigung der Maske möglichst gering zu halten. In zukünftigen Untersuchungen muss evaluiert werden, ob andere Elektrolyte (andere Metalle als Ni), andere Prozesstemperaturen oder Palladium-Bekeimung mit der hier verwendeten Maske kompatibel sind. Falls nicht, muss weiter getestet werden, ob sich Masken, welche mit anderen Hotmelt-Tinten, zum Beispiel auch UV-vernetzenden Tinten, gedruckt werden, stabiler zeigen als die hier verwendete Maske. Diese Untersuchungen waren im Rahmen von SALLI

nicht mehr möglich. Doch die hier präsentierten Ergebnisse sind wichtige Ausgangspunkte für eine weiterführende Entwicklung.

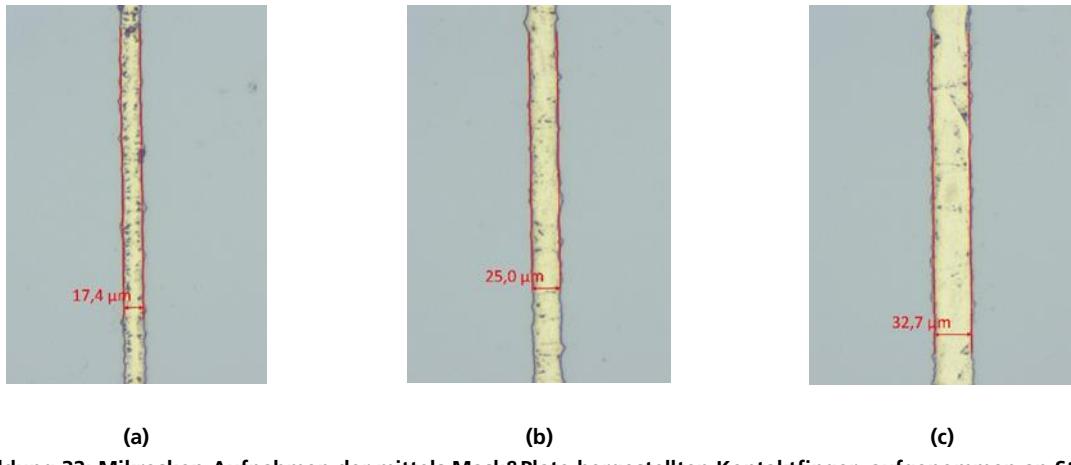


Abbildung 32: Mikroskop-Aufnahmen der mittels Mask&Plate hergestellten Kontaktfinger, aufgenommen an Stellen, an denen Maskenöffnungen für die Kontaktfinger mit $w_{f,t} = 15 \mu\text{m}$ (a), mit $w_{f,t} = 25 \mu\text{m}$ (b) und mit $w_{f,t} = 35 \mu\text{m}$ (c) realisiert wurden (siehe AP 4). Die gemessenen Fingerbreiten stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten für die Maskenöffnungen überein.

Abbildung 32 zeigt Mikroskop-Aufnahmen nach galvanischer Nickelabscheidung in die Maskenöffnungen und nach Entfernung der Hotmelt-Maske. Wie aufgrund der hohen Randschärfe der Hotmelt-Maske bereits erwartet, sind auch die Kanten der erzeugten Fingerstrukturen scharf. Die Fingerbreiten von 17.4 µm bis 32.7 µm entsprechen sehr genau den erwarteten Werten, welche sich aufgrund der Maskenöffnungen ergeben (siehe Abbildung 20).

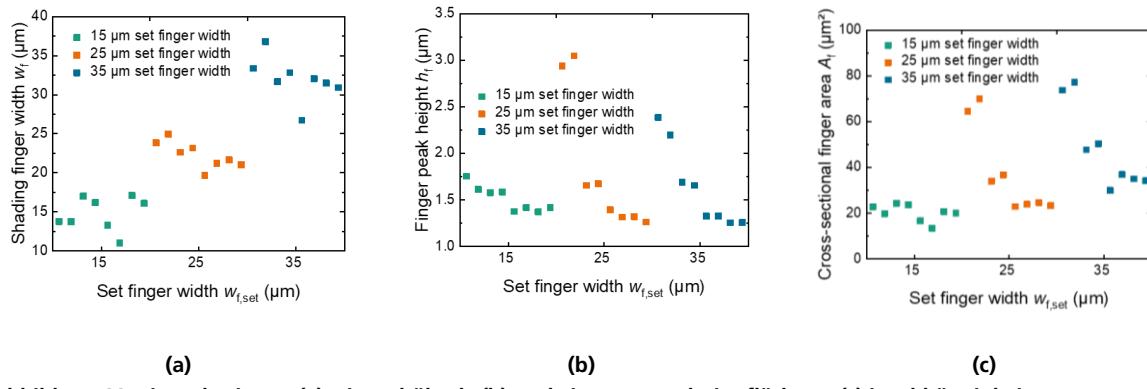


Abbildung 33: Fingerbreite w_f (a), Fingerhöhe h_f (b) und Fingerquerschnittsfläche A_f (c) in Abhängigkeit von $w_{f, set}$ von Nickel-Kontaktfingern, hergestellt mit der Mask&Plate-Prozessroute. $w_{f, set}$ entspricht hier $w_{f,t}$.

Die erzeugten Nickelkontakte wurden mittels Konfokal-Mikroskopie hinsichtlich ihrer abschattenden Fingerbreite w_f , ihrer Fingerhöhe h_f und ihrer Fingerquerschnittsfläche A_f charakterisiert. Die entsprechenden Daten finden sich in Abbildung 33. Wegen der Abstände der untersuchten Metallkontakte relativ zur elektrischen Kontaktierung bei der galvanischen Abscheidung ergeben sich Unterschiede hinsichtlich der Fingergeometrie. Diese sind gering für die Werte von w_f . Offensichtlich definiert die Hotmelt-Maske die Fläche, auf die Metall abgeschieden wird, sehr genau und verhindert Fehler wie zum Beispiel galvanische Abscheidung unter der Maske. h_f und A_f werden allerdings von dem Abstand zur Kontaktierung deutlich beeinflusst. Deshalb sind in Abbildung 33 (b) und (c) je vier besonders hohe Werte für h_f und A_f zu finden, welche zu Fingerpaaren gehören, auf welche mit dem geringsten Abstand zur Kontaktierung Ni abgeschieden wurden.

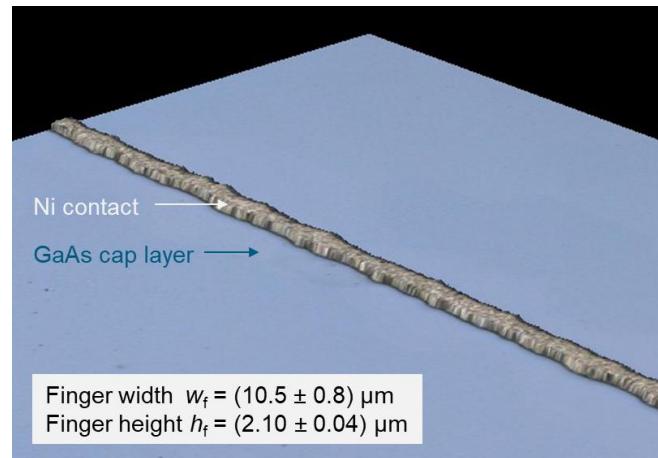


Abbildung 34: Konfokalmikroskopie-Aufnahme eines Ni-Fingers mit $(10.5 \pm 0.8) \mu\text{m}$ Breite und $(2.1 \pm 0.1) \mu\text{m}$ Höhe.

Außerdem wurde ein Ni-Kontaktfinger mit einer Fingerbreite von nur $(10.5 \pm 0.8) \mu\text{m}$ auf einer anderen Testprobe (Maskenöffnung $10 \mu\text{m}$) realisiert. Dieser schmalste Finger, der in SALLI erzeugt wurde, ist in Abbildung 34 abgebildet.

Tabelle 6: Mittlere Fingerbreite, mittlere Fingerhöhe, mittlere Fingerquerschnittsfläche und errechneter Fingerwiderstand für Ni-Kontaktfinger, hergestellt mit Mask&Plate für drei verschiedene Zielöffnungsbreiten der Maske. Mittelwerte und Standardabweichungen sind dargestellt, bzw. im Falle des errechneten Fingerwiderstandes wird der Fehler nach Gauß gezeigt.

Zielöffnungs- breite $w_{f,t}$ (μm)	Fingerbreite w_f (μm)	Fingerhöhe h_f (μm)	Fingerquerschnitts- fläche A_f (μm^2)	Fingerwiderstand. $r_{f,c}$ (Ω/cm)
15	14.8 ± 2.1	1.5 ± 0.1	20.1 ± 3.7	34.3 ± 0.1
25	22.3 ± 1.7	1.8 ± 0.7	37.4 ± 19.1	18.4 ± 0.1
35	32.0 ± 2.8	1.6 ± 0.4	48.1 ± 18.3	14.3 ± 0.1

Hinsichtlich der elektrischen Charakterisierung ergab sich mit einer anderen, hier nicht präsentierten Testprobe, dass der spezifische Fingerwiderstand der mit Mask&Plate erzeugten Metallkontakte sehr gut mit dem Literaturwert für Ni übereinstimmt. Dieser beträgt $6.9 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [12]. Mit diesem Wert und den Fingergeometriedaten aus Abbildung 33 wurden die Fingerwiderstände $r_{f,c}$ für die erzeugten Metallkontakte errechnet. Die Werte finden sich zusammen mit den Mittelwerten für w_f , h_f und A_f in Tabelle 6. Der spezifische Kontaktwiderstand der hier vorgestellten Metallisierung auf GaAs Cap-Schichten wurde mit der Transferlängenmethode zu $(0.6 \pm 0.2) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bestimmt. Hinsichtlich ihrer geometrischen und optischen Eigenschaften qualifiziert sich diese Metallisierung also für die Integration in den Herstellungsprozess von III-V/Si-Tandem-Solarzellen in AP 6.

Die Haftung der Nickelkontakte auf dem Substrat wird als eher gering bewertet. Besonders an den Rändern des Fingers scheint dieser sich abzulösen, wie die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme in Abbildung 35 zeigt. Die mechanische Haftung der Kontakte könnte man sehr wahrscheinlich durch Palladium-Bekeimung (oder eine andere Substrat-Vorbehandlung) vor der Durchführung der Ni-Galvanik erhöhen.

Die geometrischen und elektrischen Eigenschaften, welche hier für die Mask&Plate-Ni-Kontakte präsentiert wurden, qualifizieren diesen Metallisierungsansatz für die Integration in den Herstellungsprozess hocheffizienter III-V/Si-Tandemsolarzellen (siehe AP 6). Man beachte, dass die Entwicklung dieses Ansatzes in SALLI in sehr kurzer Zeit durchgeführt, aber auch sehr schnell zu einem erfolgreichen Proof-of-Concept gebracht werden konnte. Sicherlich wurden dabei noch nicht alle Entwicklungspotenziale ausgeschöpft. Wie oben bereits erwähnt, konnte dies in SALLI auch nicht mehr vollumfänglich realisiert werden. Dennoch zeichnet sich ab, dass der Prozess zuverlässig funktioniert, ein großes Skalierungspotenzial hat und als Metallisierungsverfahren für III-V/Si-Tandem-Solarzellen vielversprechend ist.

Mit dieser Entwicklung der Galvanik für den neu entwickelten Mask&Plate-Ansatz sind die Arbeiten im AP 5 abgeschlossen.

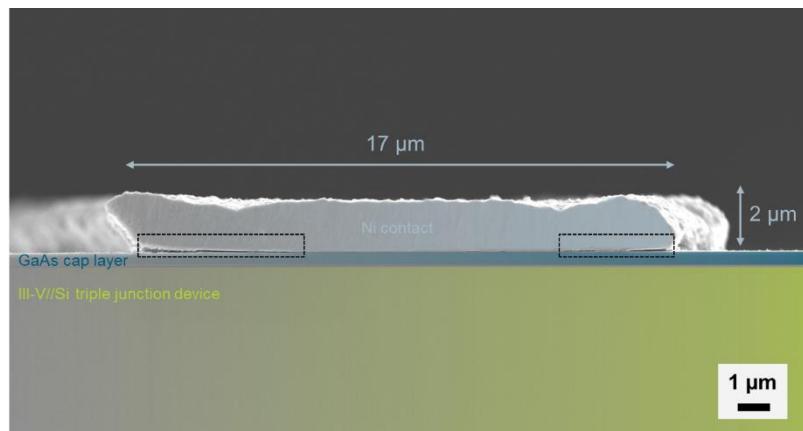


Abbildung 35: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines fertigen Mask&Plate-Kontaktes auf einem III-V-basierten Substrat. An den Fingerflanken sind Anzeichen für Ablösung zu erkennen.

2.1.6 AP 6 Prozessintegration

In diesem Arbeitspaket wurden die in Ergebnisse der vorangegangenen Arbeitspakete für die Herstellung von hocheffizienten III-V//Si-Tandemsolarzellen genutzt. Die vielversprechenden Vorderseitenmetallisierungsansätze Mask&Plate, NOBLE und Siebdruck wurden mit einer Referenzmetallisierung basierend auf Photolithographie und Aufdampfprozessen auf Zellniveau verglichen. Dabei stand der zentrale Meilenstein des Projekts MS6.2 im Vordergrund.

Tabelle 7: Übersicht der Meilensteine in AP 6.

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am	Kommentar zur Einhaltung des Zeitplans
MS6.1	Herstellung von Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von mehr als 30 % auf Basis von empirischen Daten simuliert.	05.03.2019	Mit zweimonatiger Verspätung erfüllt.
MS6.2	Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von mehr als 30 % unter AM1.5g Bedingungen mit gedruckten Kontakten hergestellt.	15.07.2022	Mit dreimonatiger Verspätung erfüllt.

Zusätzlich wurde in diesem AP noch der MS 6.1 bedient. Zum Zeitpunkt der Fälligkeit war der Mask&Plate-Prozess im Projekt noch nicht entwickelt worden. Deshalb wurden Simulationen zu Seed&Plate, NOBLE und Siebdruck durchgeführt. Der MS 6.1. wurde erreicht. Da Mask&Plate der vielversprechendste Ansatz in SALLI ist, wurden ähnliche Simulationen zu einem späteren Zeitpunkt unter Berücksichtigung dieser Vorderseitenmetallisierung wiederholt. Diese Ergebnisse werden zu Beginn der Ausführungen von AP 7 (Verlustanalyse) dargestellt (Abbildung 40). Es sei bereits an dieser Stelle erwähnt, dass sich mit Mask&Plate-Metallkontakten ähnlich hohe Wirkungsgrade von III-V//Si-Solarzellen laut Simulation realisieren lassen, wie mit der Referenzmetallisierung (Photolithographie und Aufdampfprozesse).

Prozessintegration

In diesem Arbeitspaket wurde ein erstes Experiment zur Prozessintegration der entwickelten Metallisierungsverfahren durchgeführt. Ziel war es, wichtige Erkenntnisse zum Zusammenspiel der Native Oxide Barrier Layer for Selective Electroplating (NOBLE) und der Seed&Plate-Metallisierung mit den übrigen Prozessschritten zu generieren. Das Mask&Plate-Verfahren stand zum damaligen Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung. Folgende wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Prozessintegration konnten in diesem Versuch gewonnen werden, welche im Folgenden stichpunktartig und spezifisch für den jeweiligen Ansatz aufgelistet werden:

NOBLE

- Eine Ni-Beschichtung der Proben nach selektiver galvanischer Kupferabscheidung führt dazu, dass die aufgedampften Metallschichtstapel nicht mehr vollständig zurückgeätzt werden können. Vermutlich ist das auf parasitäre Abscheidung in den Bereichen zwischen den Kontaktfingern zurückzuführen. In der Konsequenz können Folgeprozesse (Cap Ätze etc.) bei der Solarzellenherstellung nicht mehr durchgeführt werden.
- ⇒ NOBLE-Kontakte werden in SALLI nicht mit Ni beschichtet und bleiben reine Kupferkontakte, abgesehen vom Ti/Ag/Al-Schichtstapel direkt unter dem Finger.
- Tempern von NOBLE-Kontakten kann zu einer signifikanten Kontaktwiderstandserhöhung an der Grenzfläche NOBLE-Kontakt/Cap-Schicht führen.
- ⇒ NOBLE-Kontakte werden in SALLI nicht getempert.

Seed&Plate

Für den Seed&Plate-Ansatz ergaben sich weitreichende Konsequenzen aus diesem Experiment. Dieser Ansatz zeigt sich hier als unbrauchbar für die Metallisierung von III-V-basierten Solarzellen. Die Nachteile dieser Prozessroute, welche in Summe zum Verwerfen dieses Ansatzes geführt haben, werden im Folgenden aufgelistet:

(Inkjet-)Druck von (nano-)metallhaltigen Saatschichten

- Kompliziertes Handling der Fluide mit nanoskaligen Metallpartikeln
- Kleines Druckprozessfenster beim Inkjet-Druck/ Jetting-Instabilität
- ⇒ Problem mit FlexTrail-Druck voraussichtlich lösbar
- Breite Saatschichtstrukturen mit Inkjet-Druck
- Problem mit FlexTrail-Druck lösbar (siehe vorangegangene Berichte)

Galvanik

- Kupfergalvanik ohne elektrische Kontaktierung
 - Unzuverlässig (nicht nur bei Kupfer, auch bei Ni und Ag)
 - Abscheideraten zu gering
- Kupfergalvanik mit elektrischer Kontaktierung
 - Sehr geringes Prozessfenster / parasitäre Abscheidungen
 - Geringe Selektivität (auch mit anderen Elektrolyten)
 - Wafer mit 4 Zoll Durchmesser nicht zu prozessieren, da Stromdichte zu gering
 - Quadratische Proben mit 20 mm Kantenlänge nur unzuverlässig zu prozessieren (Ursache unklar)
 - Vorbereitung der Proben (z.B. Belackung der Kanten und Rückseite) aufwändig
 - Galvanik unter Beleuchtung ohne nennenswerte Steigerung der Zuverlässigkeit
 - Galvanische Abscheidung auf mittels FlexTrail gedruckter Saatschichten nicht möglich, vermutlich wegen der sehr schmalen Finger und des damit verbundenen hohen Übergangswiderstandes

An die Stelle des Seed&Plate-Ansatzes rückt im Projektverlauf der deutlich vielversprechendere Ansatz Mask&Plate (siehe AP 4 und AP 5). Dieser wird in dem Experiment, das nachfolgend beschrieben wird, bereits berücksichtig und abschließend bewertet werden.

Im letzten Drittel der Projektlaufzeit hat das SALLI-Team des Fraunhofer ISE den Fokus seiner Arbeit auf die Integration der entwickelten Vorderseitenmetallisierungen in den III-V//Si-Tandemsolarzellen-Herstellungsprozess gerichtet. Die zentrale Experimentreihe wird im Folgenden dargestellt.

Auf III-V//Si Mehrfachsolarzellensubstraten wurden die Ansätze NOBLE, Mask&Plate und Siebdruckmetallisierung der Referenzmetallisierung (Photolithographie und Aufdampfprozesse) gegenübergestellt. Fotos von ausgewählten Wafers im Zustand nach Metallisierung finden sich in Abbildung 36. Die Prozesssequenzen, welche notwendig sind, um solche Vorderseitenmetallkontakte herzustellen, wurden in den Arbeitspaketen 4 und 5 beschrieben. Lediglich die Siebdruckprozessroute kam bislang nicht zur Sprache. Hierbei wird eine kommerzielle Siebdruck-Silberpaste verdruckt, welche für die Metallisierung von SHJ-Solarzellen optimiert ist. Anschließend werden die gedruckten Metallkontakte bei 400 °C für 20 min in inerter Atmosphäre getempert.

Unter den Fotos repräsentativer Wafer sind auch die auf die Metallisierung folgenden Prozessschritte in Abbildung 36 dargestellt (Prozessfluss). Die Prozesskette konnte allerdings nur für die Mask&Plate-Gruppe wie geplant bis zum Ende durchgeführt werden. Bei der NOBLE- und Siebdruck-Gruppe kam es zu Problemen bei der Cap-Ätze. Fotos von den NOBLE- und Siebdruck-Proben nach diesem Prozessschritt zeigt Abbildung 37.

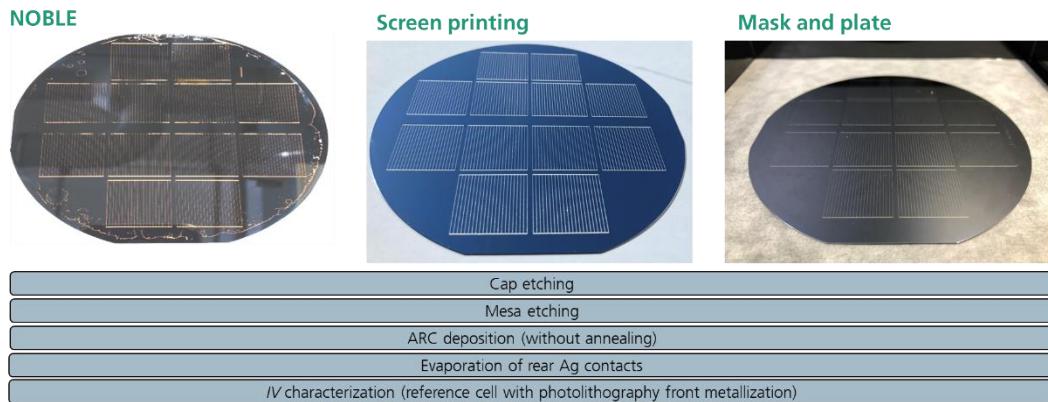


Abbildung 36: Fotos von Wafern nach Abschluss der Vorderseitenmetallisierung, welche repräsentativ für die Metallisierungsansätze NOBLE, Siebdruck und Mask&Plate sind (v.l.n.r.). Die Folgeprozesse nach Metallisierung sind unter den Fotos dargestellt und folgen aufeinander der Reihenfolge von oben nach unten.

Der Cap-Ätzprozess hat die Kupferkontakte der NOBLE-Metallisierung stark angegriffen. Diese zeigten bereits vor diesem Prozessschritt zahlreiche Fehlstellen, welche sich in der Cap-Ätze noch verstärkten. Ursächlich für die Fehlstellen sind auf die Anwendung für III-V-basierte Substrate noch zu optimierende Prozesse im NOBLE-Verfahren. Diese sind sowohl die NaOH-basierte Strukturierung der Saatschichten mittels Inkjet als auch die galvanische Abscheidung von Kupfer. Letztere funktionierte in diesem Experiment nur teilweise, wie die Mikroskop-Aufnahmen in Abbildung 38 zeigen. Dennoch wird das NOBLE-Verfahren nach wie vor als vielversprechend für die Vorderseitenmetallisierung von III-V//Si-Solarzellen erachtet. Das parasitäre Ätzen der Kupferkontakte könnte durch eine Anpassung der Cap-Ätzlösung oder eine galvanisch abgeschiedene metallische Schutzschicht auf die NOBLE-Kontakte unterbunden werden. Zum Inkjet-NaOH-Druck alternative Strukturierungsmethoden, z.B. Strukturierung mittels Laser, sind in Arbeit.

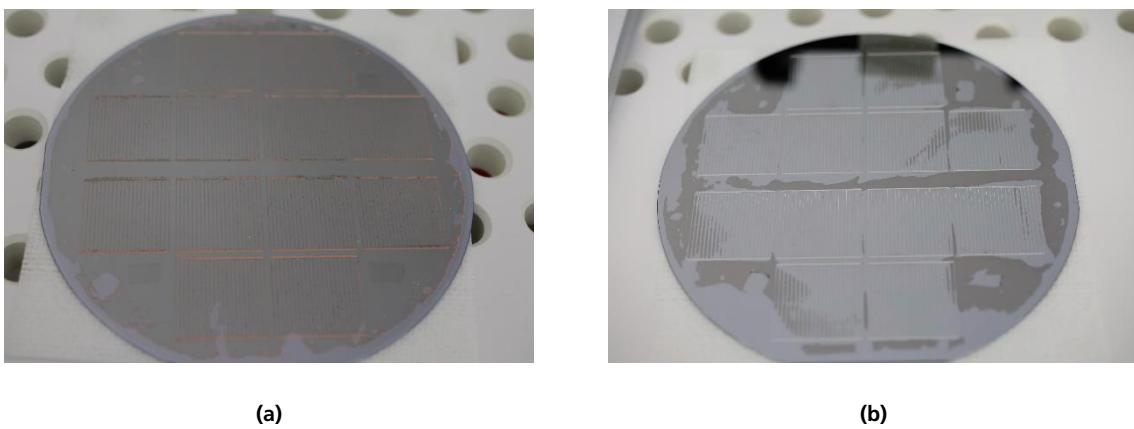
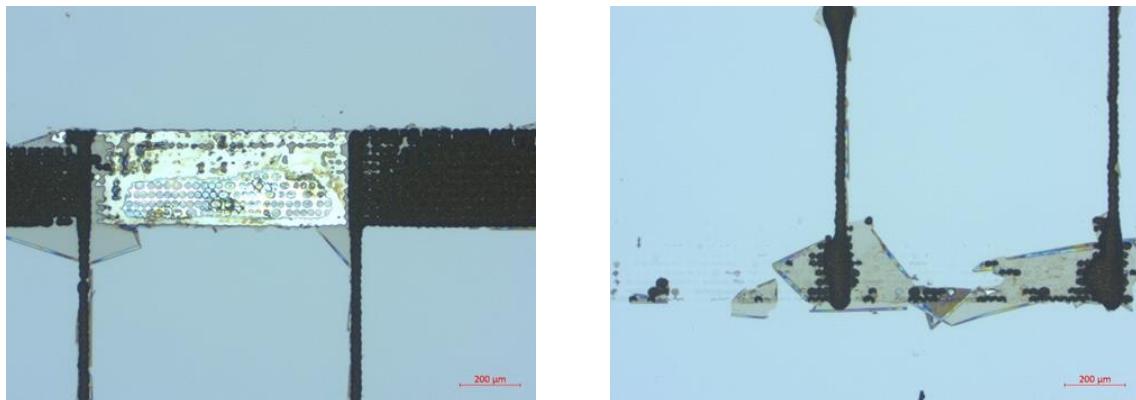


Abbildung 37: Fotos eines NOBLE- (a) und eines Siebdruck-Wafers (b) nach der Cap-Ätze, welche für beide Metallisierungen nicht das gewünschte Ergebnis erbrachte.



(a)

(b)

Abbildung 38: Mikroskop-Aufnahmen von nicht optimal realisierten NOBLE-Kontakten. Es sind Sammelbusse abgebildet, für die die galvanische Kupferabscheidung nur teilweise (a) oder nahezu nicht funktioniert hat (b).

Im Falle des siebgedruckten Wafers hat die Cap-Ätze im Bereich der Zellen nicht funktioniert. In den dunkelgrauen Bereichen, die in Abbildung 37 (b) zu sehen sind, wurde die Cap-Schicht geätzt. In den hellgrauen Bereichen jedoch ist die Schicht noch immer vorhanden. Es besteht der Verdacht, dass organische Bestandteile der Siebdruckpaste den Wafer auch in den Bereichen zwischen den Metallkontakten benetzen und somit eine parasitäre Maske für den Cap-Ätzprozess bilden. Dadurch wird insbesondere in den Fingerzwischenräumen das Entfernen der Cap-Schicht verhindert. Versuche, eine möglicherweise vorhandene organische Schicht mittels plasmabasierter Reinigung zu entfernen, sind gescheitert.

Die Mask&Plate-Gruppe, welche sich aus zwei Wafers mit je zwölf quadratischen Zellen der Fläche 4 cm^2 zusammensetzt, konnte erfolgreich zu Ende prozessiert werden. Die Cap-Ätze stellte hier kein Problem dar und konnte wie geplant umgesetzt werden. Dennoch gab es auch in dieser Gruppe Verluste: Bei der elektrischen Abtrennung der einzelnen Solarzellen (Mesa-Ätze) auf den Wafers gingen die Mask&Plate-Metallkontaktgitter auf einigen Zellen – vermutlich aufgrund von zu geringer mechanischer Haftung – verloren. Weiter wurde die Antireflexionsschicht bei der Vorbereitung auf die Rückseitenmetallisierung in den Randbereichen der Wafer und teilweise auch in den Wafermitteln beschädigt. Die verbliebenen Solarzellen mit Mask&Plate-Vorderseitenmetallkontakten konnten aber hinsichtlich ihrer I/V -Charakteristik (AM 1,5g Spektrum) ausgewertet werden. Vor der finalen I/V -Messung wurden die Rückseitenkontakte von den Wafers mechanisch abgenommen und die Rückseite anschließend strukturiert (nicht im Prozessfluss in Abbildung 36 berücksichtig). Danach wurde rückseitig erneut vollflächig Silber aufgedampft. Anschließend wurden die Solarzellen am Fraunhofer ISE CalLab bzgl. ihrer I/V -Charakteristik erneut vermessen (AM 1,5g Spektrum). Die finalen I/V -basierten Daten wurden verglichen mit den Werten, welche für die Solarzellen auf einem parallel prozessierten Wafer (nicht in Abbildung 36 dargestellt) mit labortypischer Referenz-Vorderseitenmetallisierung basierend auf Fotolithografie und Aufdampfprozessen erreicht wurden. Die I/V -Daten für die Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden, je eine mit Mask&Plate- und eine mit Referenz-Metallisierung, sind in Abbildung 39 aufgelistet.

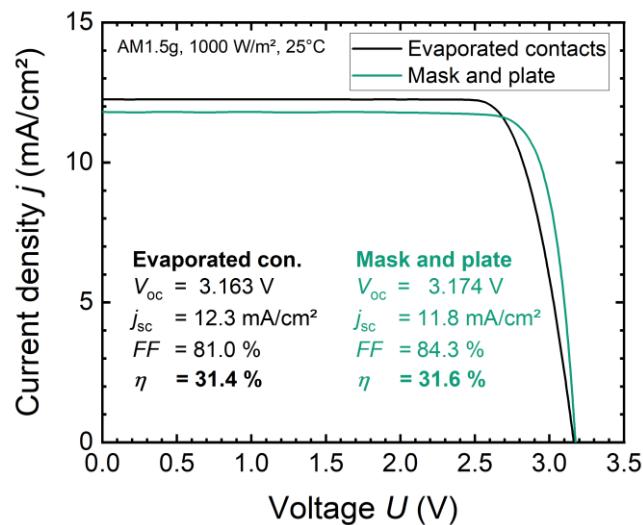


Abbildung 39: IV-Daten der Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden der Gruppen mit Mask&Plate- und Referenzvorderseitenmetallisierung (Fotolithographie und Aufdampfprozess). Die Solarzellen besitzen eine nanostrukturierte Rückseite für optimierte Lichteinkopplung. Die IV-Daten wurden unter Verwendung des AM 1.5g Spektrums am Fraunhofer ISE CalLab erzeugt.

Die beste Mask&Plate-Solarzelle erreicht einen Wirkungsgrad η von $(31.6 \pm 1.1) \%$ und liegt damit gleichauf mit der Referenzsolarzelle. Dieses Ergebnis unterstreicht eindrucksvoll das große Potenzial des Mask&Plate-Ansatzes.

Wohingegen sich die Offenklemmspannungen V_{oc} der beiden in Abbildung 39 gegenübergestellten Solarzellen nicht signifikant unterscheiden, gibt es Unterschiede bzgl. der Kurzschlussstromdichte j_{sc} und dem Füllfaktor FF . Der j_{sc} -Unterschied von $0,45 \text{ mA/cm}^2$ erklärt sich mit dem Unterschied der Metallisierungslayouts. Das Layout, das für die Referenzmetallisierung verwendet wurde, hat keine Sammelbusse an den Rändern der Solarzellen, das Mask&Plate-Layout hingegen schon. Daraus allein ergibt sich eine größere Abschattung für die Mask&Plate-Solarzelle von ca. $1,5\%_{abs}$. Dazu kommt, dass die Mask&Plate-Kontaktfinger breiter sind als die Referenz-Kontakte. Erstere erreichen eine mittlere abschattende Fingerbreite w_f von $(38,7 \pm 1,0) \mu\text{m}$ wohingegen letztere $w_f = (6,7 \pm 0,7) \mu\text{m}$ erzielen. Dadurch liegt der Unterschied in der Abschattung von Mask&Plate und der Referenzmetallisierung bei $4\%_{abs}$, wodurch sich der j_{sc} -Unterschied vollständig erklären lässt. Im Projekt wurde mit Teststrukturen bereits gezeigt, dass mit Mask&Plate Werte für w_f von $10 \mu\text{m}$ erreichbar sind. Diese wurden allerdings in dieser ersten Anwendung der Mask&Plate-Metallisierung auf III-V//Si-Solarzellen aus Gründen der Risikoreduzierung für das Experiment noch nicht angestrebt. Die Minimierung der Fingerbreite von Mask&Plate-Kontakten sowie eine Optimierung des Kontaktgitter-Layouts auf Solarzellenstrukturen wird in Folgeaktivitäten von SALLI allerdings adressiert werden.

Ein weiterer signifikanter Unterschied der beiden Metallisierungen zeigt sich im Füllfaktor FF . Dieser ist bei Mask&Plate um $3,2\%_{abs}$ höher als bei der Referenzmetallisierung. Diese Tatsache wird ebenfalls den breiteren Mask&Plate-Metallkontakten zugeschrieben. Aufgrund ihrer größeren Querschnittsfläche weisen die Mask&Plate-Kontakte einen halb so großen Fingerwiderstand auf wie die Referenz-Kontakte. Daraus resultiert ein geringerer Serienwiderstand und ein höherer Füllfaktor.

Die Mask&Plate-Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad η erreicht in dieser Versuchsreihe den zertifizierten Wirkungsgrad von $(31,6 \pm 1,1) \%$. Damit ist der im Projekt zentrale Meilenstein MS 6.2 im Projekt SALLI unter Berücksichtigung der Messunsicherheit erreicht worden. Bemerkenswert ist, dass der η -Unterschied der beiden Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden in ihren Gruppen nicht signifikant ist. Dies unterstreicht das große Potenzial der Mask&Plate-Metallisierung für die Anwendung auf III-V//Si-Tandemsolarzellen. Dieses Ergebnis ist eine ausgezeichnete Basis für weiterführende Arbeiten, in denen dieser Metallisierungsansatz mit hohem Wirkungsgrad- und auch Skalierungs- bzw. Durchsatzpotential genutzt und weiterentwickelt werden kann.

Aus Sicht des SALLI-Projekt-Teams am Fraunhofer ISE ist in weiterführenden Arbeiten vorrangig die Haftung der Mask&Plate-Metallisierung auf der GaAs-Cap-Schicht zu adressieren. Weiter sollen die Strukturbreiten

der Mask&Plate-Kontakte auf Solarzellen minimiert werden. Es wurde im Projekt bereits demonstriert, dass Fingerbreiten von 10 µm mit Mask&Plate realisiert werden können. Für das SALLI-Projekt wird die Prozessintegration des vielversprechendsten Metallisierungsansatz mit diesen Solarzellen als erfolgreich abgeschlossen erachtet.

2.1.7 AP 7 Techno-ökonomische Bewertung

Dieses AP beschäftigt sich mit der techno-ökonomischen Bewertung ausgewählter Vorderseitenmetallisierungsansätze in SALLI. Es werden Modelle zur Simulation von Wirkungsgraden und der COO (engl.: cost of ownership) herangezogen. Der ursprüngliche Plan sieht vor, dass weiter die LCOE (engl.: leveled costs of electricity) berechnet und eine Technologie-Roadmap erstellt wird. Letztere beiden Punkte konnten nicht erfüllt werden, wie aus den detaillierten Ausführungen unten hervorgeht (siehe unten).

Tabelle 8: Übersicht der Meilensteine in AP 7.

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am	Kommentar zur Einhaltung des Zeitplans
MS7.1	Verlustanalyse abgeschlossen; Technologie-Roadmap aufgestellt.	22.09.2023	Mit dreimonatiger Verspätung erfüllt.
MS7.2	Konzeptionierung einer Fabrik, welche die Solarzellenfertigung mit 0.20 \$/Wp ermöglicht.	21.11.2022	Mit zweimonatiger Verspätung teilweise erfüllt.

Verlustanalyse

Im Arbeitspaket 6 wurden folgende vielversprechende Ansätze für die Vorderseitenmetallisierung von III-V//Si-Tandemsolarzellen im SALLI-Projekt identifiziert: NOBLE, Siebdruck-Direktmetallisierung und Mask&Plate.

Tabelle 9: Zentrale geometrische und elektrische Kenngrößen für NOBLE, Siebdruck- und Mask&Plate-Metallkontakte. Es handelt sich um Werte, welche im Projekt SALLI nach jeweils spezifischer Optimierung auf Teststrukturen erzielt wurden. Diese Werte dienen als Basis für Simulationen der mit den genannten Vorderseitenmetallisierung erreichbaren Wirkungsgrade..

Vorderseiten-metallisierung	Fingerbreite w_f (µm)	Fingerhöhe h_f (µm)	Spez. Fingerwiderstand ρ_f (µΩ·cm)	Spez. Kontaktwiderstand ρ_c (mΩ·cm ²)
NOBLE	28,2	6,4	2,6	0,4
Siebdruck	36,6	11,6	5,4	87,2
Mask&Plate	10,0	3,0	6,9	0,6

In Tabelle 9 sind zentrale geometrische und elektrische Kenngrößen für Metallkontakte dargestellt, welche mit diesen Ansätzen realisiert wurden. Die angegebenen Zahlenwerte basieren auf Messungen von z.B. auf die Fingergeometrie optimierten Teststrukturen (siehe Arbeitspaket 3, 4 und 5) und können von den Werten, die auf Solarzellen erreicht wurden, abweichen. Zum Vergleich sind die Werte für eine labortypische Metallisierung auf Basis von Fotolithografie- und Aufdampfprozessen angegeben (Referenz). Diese Tabelle dient als Basis für Netzwerksimulationen, mittels derer das Wirkungsgradpotenzial von Solarzellen mit diesen Vorderseitenmetallisierungen berechnet wurde [13]. Ausgangspunkt der Berechnungen ist neben Tabelle 9 eine 4-cm²-große III-V//Si-Tandemsolarzelle wie in der Literatur beschrieben [14]. Diese erreicht mit der labortypischen Referenz-Metallisierung einen Rekordwirkungsgrad von 35,9 % bei Bestrahlung mit dem AM 1,5g Spektrum.

Abbildung 40 zeigt zentrale Ergebnisse der Netzwerksimulationen. Der Wirkungsgrad ist normiert auf den mit der Referenzmetallisierung erreichten Wert von 35,9 % und in Abhängigkeit des Abstandes der Vorderseitenmetallfinger aufgetragen. Für sehr kleine Fingerabstände d ($d < 1$ mm) ist der Unterschied im Wirkungsgrad dominiert von Abschattungseffekten, also der Fingerbreite w_f . Der Wirkungsgrad, der mit den im Vergleich zur Referenzmetallisierung breiten Siebdruck- und NOBLE-Fingern erzielt wird, ist bis zu 7 %_{rel} reduziert. Die schmalen Mask&Plate-Kontakte, die nur 2 µm breiter sind als die aufgedampften

Referenz-Finger, ermöglichen Wirkungsgrade, die nicht mehr als 1 %_{rel} reduziert sind gegenüber der Referenz. Letzteres gilt auch für größere Fingerabstände ($d \geq 1 \text{ mm}$).

Für größere Fingerabstände ($d \geq 1 \text{ mm}$) treten die Abschattungsverluste zunehmend in den Hintergrund, wohingegen die Serienwiderstandsverluste an Bedeutung gewinnen. Aufgrund des geringen spezifischen Widerstandes ρ_f der NOBLE-Kontakte, ihrer großen Höhe h_f und wegen ihres geringen spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_c zur GaAs-Cap-Schicht, wird die Differenz der Wirkungsgrade, welche mit Referenz- und NOBLE- Metallisierung erreicht werden, mit zunehmendem Fingerabstand kleiner. Eine solche Verringerung der Differenz zeigt sich nicht für siebgedruckte Silberkontakte, mit welchen in diesem Projekt auf GaAs-Cap-Schichten nur vergleichsweise hohe ρ_c -Werte erreicht wurden.

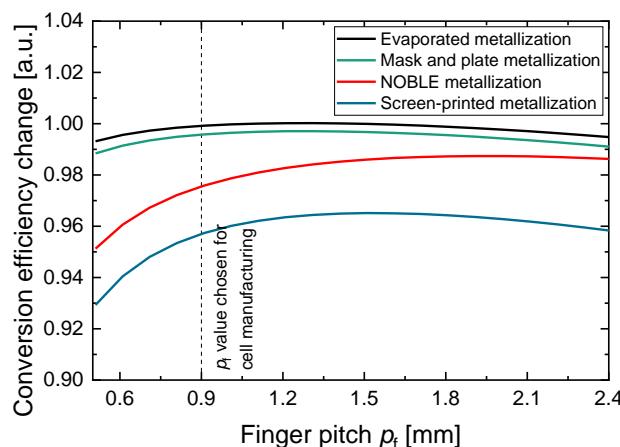


Abbildung 40: Simulierte Änderungen des Solarzellenwirkungsgrades für vier verschiedene Vorderseitenmetallisierungen (Referenz mit aufgedampften Kontakten, Mask&Plate, NOBLE und Siebdruck) von III-V/Si-Solarzellen. Ausgangspunkt der Simulationen ist eine Dreifachsolarezelle mit 35,9 % Wirkungsgrad unter Verwendung des Am 1,5g Spektrums.

Die Ergebnisse der Simulationen unterstreichen das große Wirkungsgradpotenzial der Mask&Plate-Metallisierung, das experimentell im AP 6 demonstriert wurde. Die leichten Verluste gegenüber der Referenzmetallisierung sind auf geringfügige abschattungs- und serienwiderstandsbedingte Verluste zurückzuführen. Sowohl die Siebdruck- als auch die NOBLE-Kontakte zeichnen sich durch große Fingerhöhen und damit geringe laterale Widerstände aus, weisen aber Optimierungspotenzial der Fingerbreite auf. Bei der Siebdruckmetallisierung ist zusätzlich der Kontaktwiderstand zu optimieren. Mit diesen Arbeiten wird der Meilenstein MS 7.1. Verlustanalyse abgeschlossen; Technologie-Roadmap aufgestellt. als erfüllt betrachtet.

Berechnung der Kosten des Betriebs

Nach Abschluss der Verlustanalyse wurden in diesem Arbeitspaket die Cost of Ownership (COO) für die im Projekt entwickelten Vorderseitenmetallisierungsansätze NOBLE, Siebdruck-Direktmetallisierung und Mask&Plate berechnet.

Namhafte Industriepartner des Fraunhofer ISE bestätigen die Plausibilität eines angenommenen COO-Wertes für die Referenz-Vorderseitenmetallisierung (Kombination aus Fotolithografie und Metall-Aufdampfen) von 1000 €ct/Wafer. Ausgangspunkt der Untersuchung in diesem Arbeitspaket ist die Frage, ob mit den oben genannten Metallisierungsmethoden dieser Wert signifikant unterboten werden kann. Basis der COO Berechnungen ist das SCost-Modell, welches für diese Anwendung um die genannten Metallisierungsvarianten erweitert wurde [15]. Dabei werden industrielle Anlagen für die Prozesse mit hohem Durchsatzpotenzial berücksichtigt. Es wird für alle genannten Metallisierungsansätze das gleiche Neun-Sammelbusse-Metallisierungslayout für einen M2-Wafer mit 156,75 mm Kantenlänge und einem Durchmesser von 210 mm angenommen. Die Fingerzahl beträgt 150.

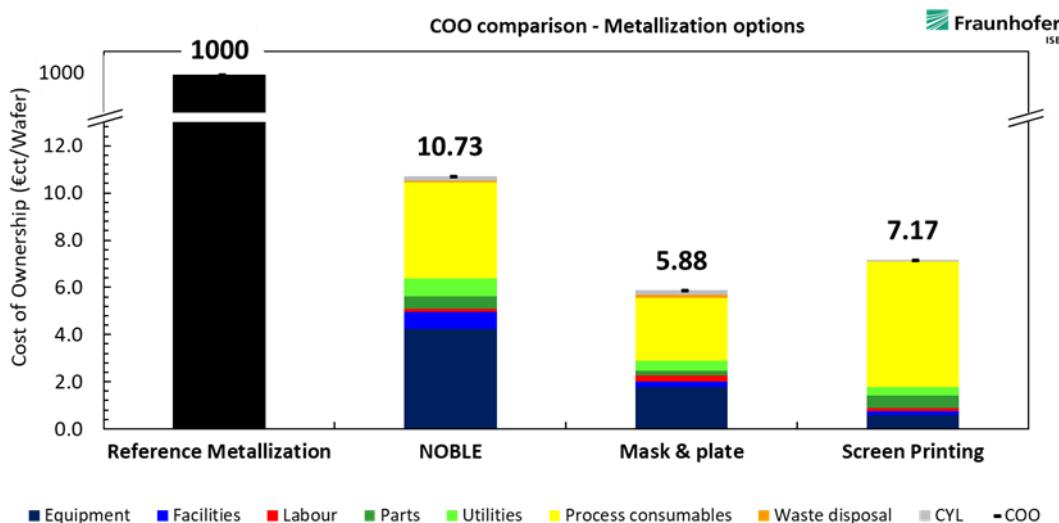


Abbildung 41: Gegenüberstellung der angenommenen Cost of Ownership der Referenz-Metallisierung mit berechneten Werten für NOBLE, Mask&Plate und Siebdruckmetallisierung, angewendet auf die Vorderseite von III-V//Si-Tandemsolarzellen.

Abbildung 40 zeigt das zentrale Ergebnis der COO-Berechnungen. Die zwei wichtigsten Aussagen, die sich aus dem Balkendiagramm ergeben, sind:

- Alle drei im Projekt SALLI als vielversprechend bewerteten Vorderseitenmetallisierungsansätze liegen bzgl. ihres COO zwei Größenordnung unter dem labortypischen Referenzprozess.
- Im Verhältnis zum COO-Wert für den Referenz-Prozess unterscheiden sich die COO-Werte für die anderen drei Ansätze nur unwesentlich. Deshalb und wegen der Unsicherheiten bei den Annahmen für die Berechnung des COOs, insb. im Fall von Mask&Plate und NOBLE, wird von einer feinen Differenzierung zwischen den Ansätzen abgesehen.

Auch wenn die absoluten COO-Werte, die in Abbildung 41 gezeigt sind, mit Vorsicht betrachtet werden müssen, werden die Berechnungen im Folgenden genauer analysiert. Dabei wird exemplarisch der vielversprechendste Ansatz, die Mask&Plate-Vorderseitenmetallisierung, herangezogen. Der COO-Wert wird in Abbildung 42 aufgeschlüsselt nach den drei Prozessschritten Inkjet-Maskierung (siehe „Inkjet Mask“), galvanische Abscheidung (siehe „Ni-Plating“) und Masken-Stripping (siehe „Mask Stripping“) gezeigt.

Rund 40% des COO für Mask&Plate macht in der vorliegenden Rechnung der Inkjet-Maskierungsprozess aus. Dieser wiederum setzt sich größtenteils aus den Kosten für die Anlage, also dem Drucker, und die Verbrauchsmaterialien, nämlich die Tinte, zusammen. Wohingegen sich ersterer Wert mithilfe von Angeboten, welche dem Fraunhofer ISE von Projektpartnern vorliegen, bestätigen lässt, sind die Kosten für die Tinte mit großen Unsicherheiten versehen. Der Preis für die Tinte wurde auf Empfehlung eines Herstellers mit 40 €/l angenommen. Dieser beruht aber weitgehend auf Schätzungen, da die verwendete Tinte nicht in großen Volumina hergestellt und verkauft wird. Entsprechend liegen auch keine Preise für die Tinte bei entsprechend hoher Nachfrage vor. Auch beim benötigten Tintenvolumen pro Wafer gibt es Unsicherheiten, da in SALLI kein auf Tintenverbrauch optimierter Inkjet-Druckprozess entwickelt wurde und daher eher mehr Tinte pro Wafer als notwendig eingesetzt wurde. Für die COO-Berechnung hingegen wurde ein optimistischer Wert für den Tinten-Verbrauch pro Wafer von 0,242 ml/Wafer angenommen.

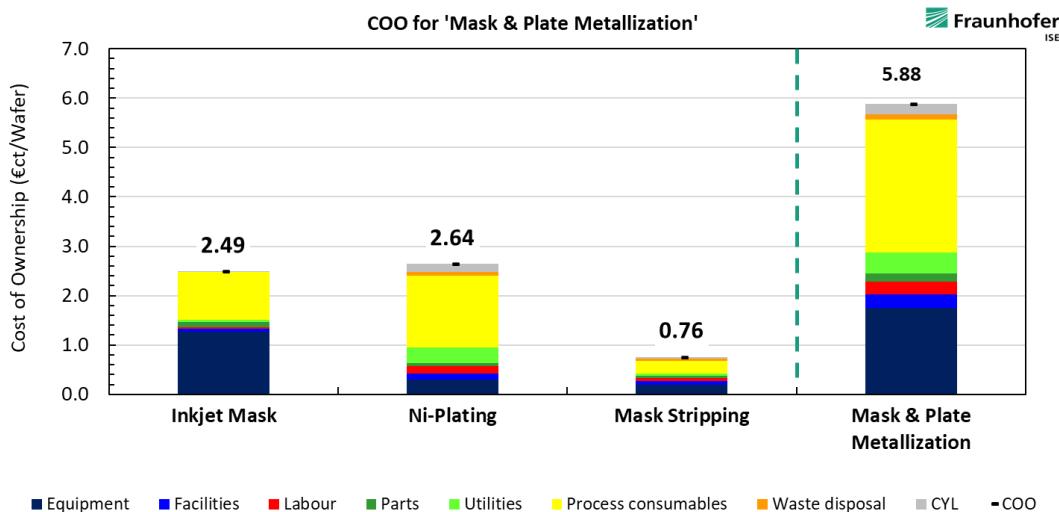


Abbildung 42: Aufschlüsselung der COO für Mask&Plate nach den drei Prozessschritten Inkjet-Maskierung (siehe „Inkjet Mask“), Nickel-Abscheidung mittels Galvanik (siehe „Ni-Plating“) und Abnehmen der Maskierung (siehe „Mask Stripping“). Die Berechnungen dieser Kosten sind mit hohen Unsicherheiten versehen.

Für die elektrochemische Abscheidung von Nickel entfällt laut Abbildung 9 45% der COO für Mask&Plate. Der Wert von 2,64 €ct/Wafer zeichnet sich durch eine geringe Unsicherheit aus, da für einen ähnlichen Prozess Daten eines Industriepartners als Grundlage für die Berechnung dienten. Die Kosten für die galvanische Nickel-Abscheidung werden dominiert von den Kosten für den Elektrolyten (siehe „Process consumables“).

Eine hohe Unsicherheit wiederum besteht für den Stripping-Prozess. Wie in den Ausführungen zum Arbeitspaket 6 beschrieben, wurde in den experimentellen Arbeiten Isopropanol für das Stripping genutzt. Einen solchen Prozess gibt es in der industriellen Fertigung von Solarzellen nach dem Erkenntnisstand der Autoren dieses Berichtes nicht. Daher wurde ein Stripping-Prozess auf Basis von KOH und Aceton für die Berechnungen herangezogen. Dafür ergibt sich ein COO-Wert von 0.76 €ct/Wafer. Je nach verwendeter Chemikalie für das Stripping, je nach verbrauchter Menge pro Wafer und je nach Möglichkeit des Recyclings variiert dieser Wert stark. In dieser Rechnung wurde weder ein optimistisches noch ein skeptisches Szenario – also ein mittleres Szenario – angenommen. Dennoch ist eine starke Abweichung des tatsächlichen Wertes von dem hier dargestellten Wert möglich.

Trotz der erwähnten Unsicherheiten bei der COO-Berechnung, kann als Antwort auf die Ausgangsfrage formuliert werden: Alle drei im SALLI-Projekt favorisierten Vorderseitenmetallisierungs-Ansätze können den definierten Zielwert bzgl. COO von 19 €ct/Wafer unterbieten. Insbesondere der Mask&Plate Prozess bietet gleichzeitig ein fast ebenso hohes Wirkungsgradpotenzial wie die Referenz-Metallisierung, was im Labormaßstab auch bereits bestätigt wurde (siehe Arbeitspaket 6).

Da für die Berechnung der Gesamtherstellungskosten bzw. Gesamtkosten des Betriebs (engl.: Total Cost of Ownership (TCO) in €ct/Wp, die mittels SCost auf Basis der COO-Daten möglich gewesen wäre, zu den angesprochenen Unsicherheiten noch weitere Unsicherheiten gekommen wären, sodass nicht mehr mit aussagekräftigen Werten gerechnet werden konnte, wird auf eine solche Rechnung verzichtet. Für eine seriöse Rechnung müssten z.B. zentrale modulspezifische Fragestellungen geklärt sein, u.a. die Frage nach dem Moduldesign, der Art und Weise der Verschaltung, die Zahl der benötigten Dioden. Zu diesen Fragen müssen Antworten geliefert werden, was jedoch nicht Aufgabe des Projekts SALLI sein kann. Daher ist es zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, den Meilenstein MS 7.2 Konzeptionierung einer Fabrik, welche die Solarzellenproduktion zu 0.2 \$ct/Wp ermöglicht, zu erreichen. Dennoch werden die hier dargestellten Ergebnisse der COO-Berechnungen als wichtig für die Bewertung der im Projekt entwickelten Metallisierungsansätze erachtet. Damit wurden die kostenökonomische Bewertung in diesem Projekt so weit wie möglich und sinnvoll durchgeführt und abgeschlossen.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Wie im Bericht zum Beispiel im Abschnitt 2.1.3 dargestellt, wurde durch das Fraunhofer ISE ein Inkjet Drucker n.jet lab PV der Firma Notion Systems GmbH beschafft, welcher im Rahmen von SALLI bzgl. Komponenten entsprechend der Prozessspezifikation des Fraunhofer ISE weiterentwickelt wurde.

2.3 Notwendigkeit der Arbeit

SALLI besaß sowohl technologisch, konzeptionell als auch wirtschaftlich ein sehr hohes Potential. Dieses galt es zu nutzen, um weiterhin Kostenreduktionen in der Photovoltaik zu erreichen und die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Teilnehmer am globalen PV-Markt zu gewährleisten.

Die grundlegende Natur der Forschungsarbeiten, verbunden mit den Entwicklungsrisiken, machte eine Förderung des Projektes durch Dritte notwendig. Die hohe Übereinstimmung der Inhalte und Ziele des Vorhabens mit dem Energieforschungsprogramm der Bundesregierung rechtfertigten die Unterstützung durch öffentliche Mittel.

2.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Verwertbarkeit der Ergebnisse können im Erfolgskontrollbericht nachvollzogen werden und werden hier der Vollständigkeit wegen ebenfalls dargestellt.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Da es bisher keine Massenproduktion von III-V//Si-Tandemsolarzellen gibt und der Marktanteil von solchen Solarzellen sehr gering ist, stellen die im Projekt SALLI erzielten Ergebnisse eine hohe Relevanz für die deutsche Forschung & Industrie dar. Die am Fraunhofer ISE gewonnenen Erkenntnisse können ideal für Folgeaktivitäten in diesem Themenfeld genutzt werden und bieten einen Innovationsvorsprung gegenüber dritten Parteien. Weiterhin kann gewonnenes Wissen über den PVTEC-Beirat am Fraunhofer ISE an interessierte Partner weitergegeben werden. Darüber hinaus bieten die Ergebnisse hohes Potential zur Erstellung von wissenschaftlichen Veröffentlichungen in Fachzeitschriften oder im Rahmen von internationalen Konferenzen. Die aktuell geplanten Veröffentlichungen des Fraunhofer ISE zu Projektinhalten aus SALLI sind im Schlussbericht unter Abschnitt 2.6 angegeben.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die im Projekt umgesetzte Integration der Mask&Plate-Vorderseitenmetallisierung von III-V//Si-Solarzellen ist ein Alleinstellungsmerkmal in der Photovoltaik (soweit den Autoren bekannt). Daraus ergibt sich nicht nur für das Fraunhofer ISE, sondern insbesondere auch für den Partner AZUR SPACE ein Wettbewerbsvorteil gegenüber anderen Firmen.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase
 Die Mask&Plate-Vorderseitenmetallisierung ist von großem Interesse für den Projektpartner AZUR SPACE. Im Projekt Mod30+ werden die gemeinsamen Aktivitäten zu diesem Thema auf der Grundlage der Ergebnisse aus SALLI vertieft. Für die Weiterentwicklung von Mask&Plate hinsichtlich der Anwendung Silicon Heterojunction (SHJ) ist die Einreichung einer Projektskizze namens Agenor im Rahmen des CETPartnership Joint Call 2023 mit internationalem Konsortium geplant. Außerdem laufen am Fraunhofer ISE verschiedene Aktivitäten (u.a. im Rahmen von Eigenforschungsprojekten) mit dem Ziel, diesen Metallisierungsansatz auch auf andere Solarzellenkonzepte, wie zum Beispiel Silicium Heterojunction Solarzellen oder Perowskit-Silicium-Tandemsolarzellen zu übertragen. Abhängig vom Erfolg dieser Arbeiten werden Projektskizzen zu diesem Thema in naher Zukunft eingereicht werden.

Die Arbeiten zur Metallapplikation mittels flexographischen Drucks werden im Projekt Rock'n'Roll Verwendung finden. Die Arbeiten in SALLI sind eine hervorragende Basis für die Weiterentwicklung dieses Verfahrens zur (Vorderseiten-)Metallisierung. Auch die Weiterentwicklung des in SALLI initiierten elektrochemischen Flexodruck wird in Kooperation mit Benecke-Kaliko und ICB geplant, insbesondere auch Aufgrund der Nachfrage in der PV durch zum Beispiel der ISE Ausgründung PV2+ und diversen Anfragen aus der Leiterplattenindustrie. So wurde eine Projektskizze namens S_HOLAR-NEXT (Online-Kennnung:

100636148) im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms (BMWK) im Förderbereich Photovoltaik eingereicht.

2.5 Relevante Ergebnisse von dritter Seite

Im Bereich der III-V//Si Solarzellen ist die Publikation von P. Schygulla zu erwähnen [14]. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wurden in SALLI Solarzellen-Präkursoren hergestellt. Diese dienten als Basismaterial für den Vergleich von Mask&Plate-Metallkontakte mit Referenzkontakten auf Basis von Photolithographie und Aufdampfprozessen. Dank der hohen Qualität dieser Proben konnte der zentrale Meilenstein MS 6.2 erreicht werden.

R. Efinger entwickelte im Projekt PEARL zusammen mit Partnern eine Hotmelt-Tinte, welche in diesem Projekt nutzbringend im Mask&Plate-Ansatz Verwendung fand [10].

Im Bereich Seed&Plate-Metallisierung für III-V//Si-Solarzellen ist eine Publikation von N. Hayati-Roodbari erschienen[16]. Mittels Inkjet-Druckes werden in dieser Arbeit kupferbasierte Saatschichten erzeugt und anschließend galvanisch aufgedickt. Die Strukturen weisen Breiten von mehr als 200 µm und eine nicht-optimale elektrische Performance auf, was sich in einem 30%_{rel} geringeren Wirkungsgrad verglichen mit der Referenz niederschlägt.

Bzgl. des rotativen Druckes sind zwei Publikation von A. Lorenz erschienen [17, 18]. Diese adressieren den in SALLI relevanten flexographischen Druck zwar nur am Rande, führen das Potenzial rotativer Drucktechnik – hier: rotativer Siebdruck – eindrucksvoll vor Augen.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse im Projekt SALLI wurden bisher in den folgenden Artikeln, Beiträgen und Abschlussarbeiten veröffentlicht:

- C. Alvarado, Investigation of a low-cost metallization for highly efficient III-V/Si tandem cells, Master's thesis, University of Freiburg, 2021
- J. Schube et al., Printed and plated front side metal contacts for III-V/Si tandem solar cells, *2nd tandemPV Workshop*, Freiburg, 2022.

Weiter sind im aktuellen Kalenderjahr noch folgende beiden Publikationen geplant:

- J. Schube et al., Mask and plate: a scalable front metallization with low-cost potential for III-V based tandem solar cells enabling 31.6% conversion efficiency, *Nature Scientific Reports*
- R. Keding et al., Low-cost front metallization for high-efficiency III-V-on-silicon tandem solar cells, front, *40th EUPVSEC*, 2023 (Vortrag).

Die Autoren des vorliegenden Berichts erwarten, dass vor allem die letzten beiden Veröffentlichungen auf großes Interesse des Fachpublikums stoßen wird.

References

- [1] IW Group, *International technology roadmap for photovoltaic (ITRV): 2018 Results*. Berlin, 2019.
- [2] M. Hermle, F. Feldmann, M. Bivour, J. C. Goldschmidt, and S. W. Glunz, "Passivating contacts and tandem concepts: Approaches for the highest silicon-based solar cell efficiencies," *Applied Physics Reviews*, vol. 7, no. 2, p. 21305, 2020.
- [3] A. Lorenz, A. Münzer, M. Lehner, R. Greutmann, H. Brocker, H. Reinecke, and F. Clement, "High-throughput front and rear side metallization of silicon solar cells using rotary screen printing," *Energy Procedia*, vol. 124, pp. 680–690, 2017.
- [4] D. Stüwe, D. Mager, D. Biro, and J. G. Korvink, "Inkjet technology for crystalline silicon photovoltaics," (eng), *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 27, no. 4, pp. 599–626, 2015.
- [5] J. Hermans, P. Papet, K. Pacheco, Y. Yao, W. J M Brok, and B. Strahm, "Inkjet printing of Ag nanoparticle inks for heterojunction solar cell metallization," 2015.
- [6] J. D. Wood, C. L. Stender, C. T. Youtsey, D. Rowell, A. Wibowo, M. Osowski, and N. Pan, "Screen Printed Contacts to III-V Epilayers for Low Cost Photovoltaics," 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, USA, 2018, pp. 3853–3856.
- [7] T. Hatt, V. P. Mehta, J. Bartsch, S. Kluska, M. Jahn, D. Borchert, and M. Glatthaar, "Novel mask-less plating metallization route for bifacial silicon heterojunction solar cells," in Lausanne, Switzerland, 2018, p. 40009.
- [8] T. Hatt, J. Bartsch, S. Kluska, and M. Glatthaar, "Establishing the "native oxide barrier layer for selective electroplated" metallization for bifacial silicon heterojunction solar cells," in *15th International Conference on Concentrator Photovoltaic Systems (CPV-15)*, Fes, Morocco, 2019, p. 40005.
- [9] S. Kluska, A. Buchler, J. Bartsch, B. Grubel, A. A. Brand, S. Gutscher, G. Cimotti, J. Nekarda, and M. Glatthaar, "Easy Plating—A Simple Approach to Suppress Parasitically Metallized Areas in Front Side Ni/Cu Plated Crystalline Si Solar Cells," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 7, no. 5, pp. 1270–1277, 2017.
- [10] R. Efinger, B. Kafle, K. Demel, T. Ellahi, M. Jahn, M. Meßmer, J. Horzel, M. Zimmer, S. Kluska, W. Shepherd, M. Pickrell, J. Hermans, S. Lohmüller, E. Lohmüller, and R. Keding, "Self-Aligned Selective Emitter for PERC based on Inkjetable UV-Polymer," (eng), 2020.
- [11] J. Schube, M. Jahn, S. Pingel, A. de Rose, A. Lorenz, R. Keding, and F. Clement, "FlexTrail Printing as Direct Metallization with Low Silver Consumption for Silicon Heterojunction Solar Cells: Evaluation of Solar Cell and Module Performance," *Energy Tech*, vol. 10, no. 12, p. 2200702, 2022.
- [12] F. Cardarelli, *Materials handbook: A concise desktop reference*, 2nd ed. London: Springer-Verlag, op. 2008.
- [13] M. Steiner, S. P. Philipps, M. Hermle, A. W. Bett, and F. Dimroth, "Validated front contact grid simulation for GaAs solar cells under concentrated sunlight," *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 19, no. 1, pp. 73–83, 2011.
- [14] P. Schygulla, R. Müller, D. Lackner, O. Höhn, H. Hauser, B. Bläsi, F. Predan, J. Benick, M. Hermle, S. W. Glunz, and F. Dimroth, "Two-terminal III–V/Si triple-junction solar cell with power conversion efficiency of 35.9 % at AM1.5g," *Prog Photovolt Res Appl*, 2021.
- [15] S. Nold, "Techno-ökonomische Bewertung neuer Produktionstechnologien entlang der Photovoltaik-Wertschöpfungskette," Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, 2018.
- [16] N. Hayati-Roodbari, A. Wheeldon, A. Fian, and R. Trattnig, "1,8-Octanedithiol as an Effective Intermediate Layer for Deposition of Cu Electrodes via Inkjet Printing and Laser Sintering on III–V Triple-Junction Solar Cells," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 219, no. 22, p. 2200089, 2022.
- [17] A. Lorenz, M. Klawitter, M. Linse, L. Ney, S. Tepner, S. Pingel, M. S. Sabet, J. Reiner, K. Oehrle, R. Greutmann, J. Röth, M. Drews, K. Muramatsu, S. Ikarashi, and F. Clement, "Rotary Screen Printed Metallization of Heterojunction Solar Cells: Toward High-Throughput Production with Very Low Silver Laydown," *Energy Tech*, vol. 10, no. 8, p. 2200377, 2022.
- [18] A. Lorenz, M. Klawitter, M. Linse, S. Tepner, J. Röth, N. Wirth, R. Greutmann, M. Lehner, A. Senne, D. Reukauf, M. Drews, S. Gombert, H. Brocker, A. Mette, J. Rohde, E. Dörsam, and F. Clement, "The

project »Rock-Star«: The evolution of rotary printing for solar cell metallization,” in *PROCEEDINGS OF THE 9TH WORKSHOP ON METALLIZATION AND INTERCONNECTION FOR CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS*, Genk, Belgium, 2021, p. 20008.

3. Anlagen

3.1 Erfolgskontrollbericht

3.2 Berichtsblatt

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel SALLI - Substratschonende Metallisierungsverfahren auf Basis von Druck- und Galvanik-Kombinationen für die Herstellung von Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr.-Ing. Jörg Schube, Dr.-Ing. Roman Keding	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.03.2023
	6. Veröffentlichungsdatum Oktober 2023
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE Heidenhofstrasse 2 79110 Freiburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03EE1044B
	11. Seitenzahl 52
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 11019 Berlin	13. Literaturangaben 18
	14. Tabellen 10
	15. Abbildungen 41
16. Zusätzliche Angaben Die Ergebnisse im Projekt SALLI wurden bisher in den folgenden Artikeln, Beiträgen und Abschlussarbeiten publiziert:	
<ul style="list-style-type: none"> • C. Alvarado, "Investigation of a Low-Cost Metallization for Highly Efficient III-V/Si Tandem Cells", Master's thesis, University of Freiburg, 2021 • J. Schube et al., „Printed and plated front side metal contacts for III-V/Si tandem solar cells“, 2nd tandemPV Workshop, Freiburg, 2022 • J. Schube et al., "Mask and plate: a scalable front metallization with low-cost potential for III-V based tandem solar cells enabling 31.6% conversion efficiency", Nature Scientific Reports, 2023 • R. Keding et al., "Low-cost front metallization for high-efficiency III-V-on-silicon tandem solar cells", 40th EUPVSEC, 2023 (Vortrag) 	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	

18. Kurzfassung

Im Projekt SALLI wurden Vorderseitenmetallisierungsverfahren auf Basis von Druck- und Galvanikprozessen für hocheffiziente Solarzellen entwickelt. Im Teilvorhaben des Fraunhofer ISE wurde insbesondere ein Mask&Plate-Verfahren für die skalierbare Metallisierung von III-V-auf-Silicium (III-V//Si) Tandemsolarzellen entwickelt. Mit diesem Verfahren lassen sich silberfreie Vorderseitenkontakte mit einer Strukturbreite von 10 µm und weniger realisieren. Dadurch konnten im Projekt III-V//Si-Tandemsolarzellen demonstriert werden mit ebenso hohen Wirkungsgraden wie mit der Referenzmetallisierung auf Basis von Photolithographie und Aufdampfprozessen. Die Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad im Projekt wurde auf der Vorderseite mit Mask&Plate metallisiert und erreicht 31.6 %.

Parallel dazu wurden umfangreiche Arbeiten zum Seed&Plate-Ansatz durchgeführt, welcher sich im Projektverlauf als nicht zielführend herausgestellt hat. Vielversprechend ist der ebenfalls in SALLI für III-V//Si-Tandemsolarzellen untersuchte NOBLE (engl.: Native Oxide Barrier Layer for Selective Electroplating) Ansatz. Auch der Siebdruck als Direktmetallisierungsverfahren wurde auf solchen Solarzellen untersucht. Alle in SALLI evaluierten Metallisierungsverfahren wurden im Rahmen von Cost of Ownership Berechnungen als signifikant günstiger bewertet als die Referenz-Metallisierung (Photolithographie und Aufdampfprozesse). Der Unterschied in den Kosten liegt bei zwei Größenordnungen.

Außerdem wurde in SALLI das Skalierungspotenzial von Silbernano-Inkjet-Druckprozessen erfolgreich demonstriert und der flexographische Druck auf Silicium-Wafern mit Silbernano-Tinten weiterentwickelt.

19. Schlagwörter

III-V-Silicium, Flexographischer Druck, Galvanik, Hotmelt, Inkjet, NOBLE, Seed&Plate, Siebdruck, Tandem Solarzelle

20. Verlag

Technische Informationsbibliothek (TIB) Hannover

21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN Planned	2. type of document (e.g. report, publication) Report
3. title SALLI - Substrate-friendly metallization processes based on printing and electroplating combinations for the production of solar cells with high efficiency	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr.-Ing. Jörg Schube, Dr.-Ing. Roman Keding	5. end of project 31.03.2023
	6. publication date October 2023
	7. form of publication Report
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE Heidenhofstrasse 2 79110 Freiburg	9. originator's report no.
	10. reference no. 03EE1044B
	11. no. of pages 52
12. sponsoring agency (name, address) The Federal Ministry for Economic and Climate Action (BMWK) 11019 Berlin	13. no. of references 18
	14. no. of tables 10
	15. no. of figures 41
16. supplementary notes The results achieved in SALLI are published as follows: <ul style="list-style-type: none"> • C. Alvarado, "Investigation of a Low-Cost Metallization for Highly Efficient III-V/Si Tandem Cells", Master's thesis, University of Freiburg, 2021 • J. Schube et al., „Printed and plated front side metal contacts for III-V/Si tandem solar cells“, 2nd tandemPV Workshop, Freiburg, 2022 • J. Schube et al., "Mask and plate: a scalable front metallization with low-cost potential for III-V based tandem solar cells enabling 31.6% conversion efficiency", Nature Scientific Reports, 2023 • R. Keding et al., "Low-cost front metallization for high-efficiency III-V-on-silicon tandem solar cells", 40th EUPVSEC, 2023 (oral presentation) 	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract In the SALLI project, front-side metallization processes based on printing and (electro-)plating processes were developed for high-efficiency solar cells. A Mask&Plate process for the scalable metallization of III-V-on-silicon (III-V//Si) tandem solar cells was developed in the Fraunhofer ISE subproject. With this process, silver-free front side contacts with a structure width of 10 µm and below were realized. As a result, III-V//Si tandem solar cells were demonstrated in the project reaching the same efficiency level as the reference metallization based on photolithography and evaporation processes. In SALLI, the highest conversion efficiency is reached by a Mask&Plate solar cell which is 31.6 %. In parallel, extensive work was carried out on the Seed&Plate approach, which proved to be unsuccessful in the course of the project. The NOBLE (Native Oxide Barrier Layer for Selective Electroplating) approach, which was also investigated in SALLI for III-V//Si tandem solar cells, is promising but requires further optimization. Screen printing as a direct metallization process was also investigated on such solar cells. All metallization processes evaluated in SALLI were found to be significantly cheaper than the reference metallization in cost of ownership calculations. The difference in cost is two orders of magnitude. In addition, the scaling potential of silver nano inkjet printing processes was successfully demonstrated in SALLI and flexographic printing on silicon wafers with silver nano inks was further developed.	

19. keywords

III-V-silicon, Flexographic printing, Hotmelt, Inkjet, NOBLE, Plating, Seed&Plate, Screen printing, Tandem solar cell

20. publisher

German National Library of Science and Technology (TIB)

21. price