



Ricerca di Sistema elettrico

Screen printing a bassa temperatura di sintering e a bassa resistività specifica di contatto sia su ITO che su AZO

L. Serenelli, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza, P. Mangiapane, M. Tucci

SCREEN PRINTING A BASSA TEMPERATURA DI SINTERING E A BASSA RESISTIVITÀ SPECIFICA DI CONTATTO
SIA SU ITO CHE SU AZO

L. Serenelli, M. Izzi, R. Chierchia, E. Salza, P. Mangiapane, M. Tucci (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare – Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo C: SVILUPPO DI CELLE A FILM SOTTILE DI SILICIO CRISTALLINO

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PROCESSO DI STAMPA.....	6
2.2 REALIZZAZIONE DEI CAMPIONI.....	6
2.3 ANALISI DEL PROCESSO DI SCREEN PRINTING IN ESAME.....	7
2.4 MISURE ELETTRICHE.....	7
2.5 SCREEN PRINTING SU AZO.....	9
3 CONCLUSIONI.....	11
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	12

Sommario

I contatti elettrici nelle celle solari ad eterogiunzione prevedono l'uso di trasparente conduttivo ossido: TCO. Per migliorare il Fill Factor della cella si deve però aggiungere ai TCO una griglia metallica realizzata mediante serigrafia. In quanto la conducibilità del TCO non consente una efficace raccolta laterale su grandi superfici. Nella tecnologia ad eterogiunzione silicio cristallino / silicio amorfo le temperature convenzionali di firing per serigrafia (800°C) sono nocive al dispositivo, per questo la serigrafia su queste celle deve essere eseguita a bassa temperatura (< 200°C). La bontà del contatto ohmico, la conducibilità del metallo (tipicamente Ag) e l'aspetto della griglia dipendono dal processo di stampa e dalle paste utilizzate, basate su medium organici e polimerici, i quali consentono una sinterizzazione anche a bassa temperatura, soddisfacendo i requisiti di resistività del metallo dopo la sinterizzazione, resistività specifica di contatto ed adesione su TCO. In tal senso è stata studiata ed ottimizzata la serigrafia a bassa temperatura per celle ad eterogiunzione, investigando l'impiego di diverse paste serigrafiche su strati di ITO e ZnO. In particolare sono stati studiati l'influenza di temperature di cottura delle paste e del tipo di gas impiegato nel processo. È stata individuata la migliore pasta da utilizzare per le celle, le migliori condizioni di stampa e di cottura. Il miglior risultato in termini di conducibilità è stato raggiunto con la pasta Solamet PV412 della Dupont, con un valore di resistività pari a $60 \mu\Omega\text{cm}$, in seguito ad un annealing in atmosfera di azoto in un forno a nastro alla temperatura di 200 °C.

1 Introduzione

Per migliorare ulteriormente l'efficienza della cella, ed in particolar modo il Fill Factor, si può combinare agli strati di TCO una griglia metallica, che abbassi il valore di resistenza serie del dispositivo. Tali griglie, usualmente a base di argento, possono essere depositate in molteplici modi, tra cui evaporazione termica, evaporazione e-beam o anche sputtering. Queste tecnologie hanno pro e contro, di cui il maggiore sicuramente è il livello di produttività e la necessità di apparati da vuoto. Una tecnologia che consente un elevato tasso produttivo e la deposizione di griglie di spessore adeguato è la serigrafia (screen printing). Questo tipo di tecnologia è ampiamente noto in ambito fotovoltaico ed è largamente utilizzato per celle solari allo stato dell'arte basate su silicio cristallino. Lo screen printing consiste nel depositare del metallo su di un substrato secondo un particolare disegno (ad esempio una griglia) mediante l'utilizzo di uno schermo, realizzato con un telaio di fili di acciaio su cui viene applicato un film organico. Tale film viene inciso litograficamente in modo da lasciare aperte delle zone (secondo il disegno) attraverso cui passa una pasta serigrafica viscosa, contenente il metallo desiderato (in questo caso Ag). Il processo, denominato anche stampa serigrafica è molto semplice: una spatola (racla) di gomma si muove sullo schermo con una data velocità ed esercitando una certa forza. Questo sforzo di taglio, applicato alla pasta serigrafica, ne modifica la viscosità, rendendola liquida e permettendole di passare tra le maglie dei fili di acciaio, riportando sul substrato il disegno dello schermo. Dopo che la racla è passata, il telaio si stacca dal substrato (peeling) e la pasta riprende la sua viscosità originaria, assumendo una forma dipendente da molteplici fattori, tra cui le caratteristiche della pasta, dello schermo e dei parametri di stampa. L'efficacia della formazione del contatto metallico per serigrafia è legato alla composizione della pasta ed al processo termico che promuove la sinterizzazione del metallo con il silicio, o nel caso di eterogiunzioni con il TCO, e che ne influenza la resistività. Per le celle solari standard questo processo, chiamato firing, è un trattamento termico molto rapido in cui la temperatura di picco può arrivare fino a 800 °C, anche se solo per pochi secondi. Nella tecnologia ad eterogiunzione queste temperature sono assolutamente nocive alla cella, dato che gli altri processi di fabbricazione sono tutti a temperature decisamente più basse. Di norma, ogni processo della fabbricazione della cella dovrebbe essere eseguito a temperatura uguale o inferiore a quella della deposizione degli strati amorfi che compongono l'emitter. Per questo motivo la metallizzazione di eterogiunzioni per serigrafia deve essere eseguita alla temperatura massima di 200-250 °C (curing), e per questo la bontà del contatto ohmico, la conducibilità del metallo, e lo aspect ratio della griglia (rapporto altezza-larghezza) dipendono dalle proprietà della pasta utilizzata ed in buona parte dal processo di stampa e dal curing. Nel corso degli anni, i produttori di paste serigrafiche hanno sviluppato diversi tipi di inchiostri adatti a questo scopo, basati su medium organici e polimerici, i quali consentono una sinterizzazione delle paste anche alle temperature indicate.

Tuttavia le paste polimeriche non sono tutte uguali, dato che la loro composizione presenta svariate sfaccettature, al fine di soddisfare molteplici requisiti:

- 1) buona resistività del metallo dopo la sinterizzazione;
- 2) buona resistività specifica di contatto su TCO o silicio amorfo, a seconda delle applicazioni;
- 3) buona adesione al substrato.

Le paste tuttora in commercio espressamente designate per questo scopo non sono molte. Al momento la Dupont [1], Namics [2], ed Heraeus [3] hanno buoni prodotti adatti all'applicazione fotovoltaica. In particolare la giapponese Namics risulta tra i fornitori della Panasonic (ex Sanyo) che detiene il record per questo tipo di celle [4]. Ad ogni nuova generazione di paste la conducibilità dei conduttori di argento depositati, ma soprattutto le capacità di adesione al TCO e la resistenza di contatto tendono a migliorare, grazie anche alla disponibilità di nuove resine polimeriche disponibili sul mercato.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Processo di stampa

Per poter soddisfare i requisiti di curing a bassa temperatura, nonché di bontà di aspetto della stampa, queste paste tipicamente tendono a recuperare rapidamente viscosità e seccare, aumentando la probabilità di occlusioni nelle maglie del telaio (mesh) con conseguenti interruzioni nei conduttori (finger) della griglia. Per questo motivo il tipo di telaio da impiegarsi va scelto come compromesso tra la risoluzione di stampa che si vuole ottenere e il tipo di trama di fili di acciaio con apertura adeguata. Attualmente le soluzioni più utilizzate sono rappresentate da telai da 250-325 mesh/cm², con griglie aventi finger da 70-90 μm di apertura. A seconda della viscosità della pasta lo sforzo di taglio va commisurato per cui, ad esempio, per un inchiostro attorno ai 50-100 Pascal è necessaria una forza moderata se si vuole stampare ad alta velocità e conservare un ritmo produttivo adeguato ad una linea di produzione. Per poter ottenere dei finger di altezza superiore ai 10-15 μm la distanza di snap-off (ovvero il distacco a cui il telaio si trova rispetto al substrato) deve essere la massima consentita affinché il processo di stampa avvenga con successo. Dopo la stampa, il processo cruciale per la formazione del contatto è il curing della pasta, che ne determina le proprietà elettriche, l'adesione al TCO ed in ultima analisi le prestazioni fotovoltaiche della cella. È abbastanza immediato che maggiore è la temperatura (entro il limite fissato dalla formazione dell'emettitore) ed il tempo di processo, migliore è la conducibilità del finger, dato che la coesione della polvere di argento presente nella pasta dipende dal calore fornito. Inoltre un ruolo fondamentale in questo caso è svolto dal solvente presente nella pasta e dal tipo di resina impiegato: a seconda della velocità di vaporazione e di bruciatura (burning) della resina si può ottenere un conduttore più o meno buono. Il processo termico può essere effettuato in un forno statico o in un forno a nastro, con elementi riscaldanti a raggi infrarossi (dryer). In entrambi i casi è possibile utilizzare un flusso di gas, comunemente aria, che con l'ossigeno può facilitare il burning della resina polimerica. Tuttavia l'ossigeno è un componente dei TCO, che ne influenza la trasparenza e la conducibilità: in particolare anche una piccola addizione di ossigeno al TCO (e maggiormente all'ITO) può peggiorarne la conducibilità, e questo effetto è tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura di processo. Di conseguenza un impiego nel dryer di un flusso di azoto potrebbe essere vantaggioso. Inoltre è da valutare la possibilità di un doppio processo termico, nel quale la prima parte, effettuata a temperatura molto più bassa, serve ad asciugare la pasta in modo moderato: una sorta di pre-dry nel quale il solvente, evaporando lentamente permette una migliore distribuzione della polvere di argento nel finger ancora non cotto, al fine di ottenere un conduttore più compatto e quindi meno resistivo. Negli esperimenti condotti abbiamo investigato diverse paste per celle solari ad etero giunzione, tra cui la commerciale Solamet PV412 della Dupont, ed una pasta sperimentale proposta dalla Chimet (AG 200 EI). Sono stati condotti dei test volti a determinare, oltre ai migliori risultati in termini di stampa serigrafica, la eventuale influenza delle variabilità nelle condizioni di curing (temperatura, atmosfera gassosa) sulle caratteristiche finali dei finger, quali conducibilità e resistenza di contatto su TCO.

2.2 REALIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Per verificare l'adesione su TCO, la resistenza di contatto e la conducibilità elettrica, le paste considerate sono state stampate su vetrini ricoperti da ITO di resistività 40-50 Ω/sq. Al fine di poter misurare la resistività specifica di contatto, sono stati stampati dei pattern consistenti in linee di lunghezza 8mm e larghezza 0.5mm circa, disposte a spaziatura variabile per poter utilizzare il metodo TLM [5]. Abbiamo variato i parametri di stampa in base alla viscosità ed alle caratteristiche delle paste utilizzate, nello specifico:

- Dupont Pv412: Forza = 3kg, Velocità = 150 mm/s, Snap-Off = 0.3 mm;
- Ag200 EI: Forza = 4 kg, Velocità = 150 mm/s, Snap-Off = 0.4 mm.

Abbiamo realizzato vari campioni, ciascuno con più pattern per la misura, che sono stati trattati secondo la seguente matrice riportata in Tabella 2.2.1. Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante:

- misura di resistività specifica di contatto con metodo TLM;
- misura di resistenza di linea su finger da 0.5x8 mm;
- misura del profilo del finger (valutazione del rapporto di aspetto);
- determinazione conducibilità della pasta.

Tabella 2.2.1: matrice delle condizioni di curing a cui sono state sottoposte le due paste.

Temperatura curing (°C) tempo 18'	Atmosfera gassosa	Pre-dry
150	Aria	80°C 5'
150	Aria	NO
150	Azoto	80°C 5'
150	Azoto	NO
200	Aria	80°C 5'
200	Aria	NO
200	Azoto	80°C 5'
200	Azoto	NO

2.3 ANALISI DEL PROCESSO DI SCREEN PRINTING IN ESAME

La misura del profilo dei conduttori è stata effettuata utilizzando il profilometro Tencor Alfa step 300, facendo scorrere una punta metallica sul finger in modo da disegnarne la sezione. L'impiego dei parametri di stampa ottimizzati ha condotto a dei finger con altezza massima tra i 15 ed i 25 micron dopo il curing, con una forma diversa per le due paste, a seconda della diversa viscosità e reologia. La pasta Chimet Ag 200 Ei, più plastica, ha seguito più fedelmente il disegno riportato sullo schermo, con finger generalmente più stretti della PV412. Tuttavia nella fase di *peeling* (il distacco dello schermo dal substrato dopo il passaggio della racla) la pasta ha recuperato rapidamente la sua viscosità originaria, cosicché il profilo del finger segue fedelmente il negativo della trama di fili di acciaio, producendo una superficie cretata. Di conseguenza la sezione dei finger mostra delle creste e delle valli. La pasta Dupont invece tende a rimanere liquida più a lungo in seguito allo sforzo di taglio, quindi nella fase di peeling dello schermo tende a sviluppare in altezza più che seguire la trama delle mesh del telaio, producendo finger a sezione più vicina ad una forma triangolare che squadrata, a seconda della rapidità nella successione di stampa dei campioni in laboratorio. La liquidità della pasta è tale per cui si verifica una tendenza a debordare lievemente a lato (*reflow*) rispetto al disegno dello schermo, producendo delle linee più larghe. Questo comportamento rende difficoltoso valutare il rapporto di aspetto dei finger, perciò in entrambi i casi è stata considerata una altezza equivalente ad una sezione squadrata che avesse la stessa sezione del finger reale. Nello specifico, la media di tutte le misure effettuate si può così riassumere:

- PV412: larghezza : 520 μm ; altezza: 19.4 μm
- Ag 200 Ei: larghezza : 460 μm ; altezza: 15.9 μm

Chiaramente nel caso di serigrafia di una griglia per applicazione fotovoltaica le dimensioni dei finger sono differenti, con larghezze dell'ordine dei 80-100 μm , per cui questi effetti sul profilo sono molto più ridotti, anche se le considerazioni sul risultato di stampa sono le stesse.

2.4 MISURE ELETTRICHE

Per la misura di resistività specifica di contatto è presente nei laboratori ENEA UTRINN-FVC uno strumento automatizzato che i conduttori adiacenti di un pattern ed acquisisce la misura di resistenza mediante multimetro digitale in configurazione a 4 fili. La misura viene governata mediante un software sviluppato in Labview, il quale elabora anche i dati applicando il modello matematico [5] e restituisce il valore finale della

resistività specifica di contatto (ρ_{cont}), espressa in $m\Omega cm^2$. In Figura 2.4.1 è illustrato il pattern di misura ed un esempio dei valori di resistenza misurati in funzione della distanza tra i conduttori. Dal fit lineare di questi punti viene estratto il valore dell'intercetta sull'asse Y, che corrisponde al doppio della Resistenza di contatto. Nota l'area dei finger è possibile risalire all'effettiva resistività specifica di contatto.

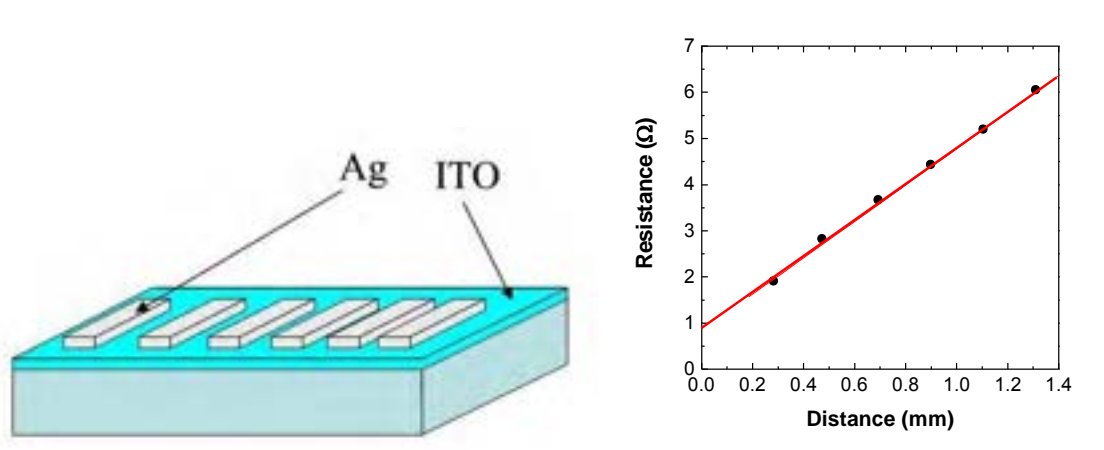


Figura 2.4.1: Pattern per la misura di TLM ed esempio di grafico della misura di resistenza in funzione della distanza dei finger su TCO.

Per la valutazione della resistività dell'argento, abbiamo eseguito una misura accurata della resistenza dei singoli finger mediante metodo volt-amperometrico, utilizzato anche per la determinazione della caratteristica corrente tensione (I-V) delle celle fotovoltaiche. Dalla misura della sezione dei conduttori, illustrata nel precedente paragrafo, abbiamo dedotto la resistività del bulk dei conduttori ρ_{Ag} espressa in $m\Omega cm$. In Tabella 2.4.1 sono riassunti i valori medi misurati per ogni condizione di curing per le due paste.

Tabella 2.4.1: valori di resistività specifica di contatto e dell'argento per le due paste considerate nelle varie condizioni di curing.

	$\rho_{cont} \cdot (m\Omega cm^2)$	$\rho_{Ag} \cdot (m\Omega cm)$
Chimet Ag 200 EI		
150-Air-Predry	3.276	0.097
150-Air	3.692	0.196
150-N ₂ -Predry	2.689	0.075
150- N ₂	0.875	0.077
200-Air-Predry	0.778	0.074
200-Air	1.273	0.063
200- N ₂ -Predry	1.237	0.046
200- N ₂	1.888	0.047
DuPont PV412		
150-Air-Predry	0.835	0.086
150-Air	1.648	0.069
150- N ₂ -Predry	0.866	0.081
150- N ₂	1.340	0.074
200-Air-Predry	1.300	0.057
200-Air	0.54	0.063
200- N ₂ -Predry	0.46	0.074
200- N ₂	0.313	0.060

Dall'osservazione dei dati si possono trarre alcune considerazioni riguardo l'influenza delle tre variabili sulle proprietà elettriche misurate.

a) pre-dry

Il trattamento di pre-dry, a parità di altre condizioni, risulta efficace nel ridurre la resistività dell'argento solo per la pasta Chimet e nel caso di curing a temperatura ridotta. È probabile che la pasta DuPont, specificamente progettata per l'applicazione fotovoltaica industriale, sia stata formulata in modo da avere una conducibilità ottimale con un singolo step di cottura, rendendo un trattamento preliminare sostanzialmente inutile o anche dannoso. Tuttavia si può notare che la resistività specifica di contatto della PV412 trae invece un beneficio dal pre-dry, quando il curing viene poi eseguito a 150°C. In generale invece nel caso di curing a 200°C il primo trattamento sembra avere una influenza negativa sulla resistenza di contatto, probabilmente per un riscaldamento eccessivo della pasta o una modifica eccessiva della conducibilità dello strato di ITO.

b) Atmosfera gassosa

In generale la conducibilità delle paste trattate in azoto risulta migliore di quella dopo il curing in aria. L'influenza sulla resistività specifica di contatto per le due paste ha invece un comportamento opposto. A parità delle altre condizioni la pasta Chimet 200 Ei ha una riduzione della ρ_{cont} a 150°C con l'impiego di azoto, mentre un netto miglioramento della resistività specifica di contatto è rilevabile per la PV412 quando si utilizza azoto invece che aria alla temperatura di curing di 200 °C.

c) Temperatura

Come prevedibile il curing a temperatura maggiore produce resistività inferiori per entrambe le paste. La resistività minore è stata rilevata per la Chimet 200 Ei, dopo curing a 200 °C in Azoto con o senza pre-dry (46 $\mu\Omega\text{cm}$), di poco inferiore a quella registrata dalla PV412 (circa 60 $\mu\Omega\text{cm}$). Tuttavia la resistività specifica di contatto della seconda è decisamente inferiore, anche di 6 volte tanto, per cui la pasta della DuPont è da preferirsi. Da notare che la resistività dell'argento puro è di 1.6 $\mu\Omega\text{cm}$, di conseguenza l'argento serigrafato a bassa temperatura mostra comunque un valore di un ordine di grandezza superiore, come già rilevato in precedenza [6].

Per quello che riguarda l'ITO impiegato nel test, abbiamo anche provveduto al confronto delle sue proprietà elettriche ed ottiche prima e dopo il curing nelle varie condizioni. È stato evidenziato che per un ITO con questa resistività relativamente bassa non ci sono variazioni degne di rilievo al di sotto dei 200 °C. Per temperature superiori invece abbiamo registrato un incremento della resistività superficiale da 47 Ω/sq a 55 Ω/sq , indipendentemente dal tipo di gas utilizzato durante il curing. Dal punto di vista ottico non ci sono state variazioni né in termini di trasmittanza né di riflettanza.

Alla luce di queste considerazioni possiamo definire le condizioni di stampa ed utilizzo della pasta DuPont PV412 per la serigrafia di contatti metallici su ITO per le celle ad eterogiunzione:

- Stampa: Forza=3kg, velocità =150 mm/s, Snap-Off= 0.3 mm;
- Curing: Temperatura 200°C, atmosfera di Azoto, tempo di curing 18'.
- Pre-dry a 80°C NO.

2.5 Screen printing su AZO

Il processo di serigrafia a bassa temperatura così ottimizzato è stato impiegato per la metallizzazione di celle solari ad eterogiunzione con emitter di SiO_x drogato n e TCO frontale costituito da un *tri-layer* di AZO/Ag/AZO. Per la metallizzazione di tali celle abbiamo realizzato il contatto frontale secondo una griglia di dimensioni 4x4 cm, con un busbar centrale di 1.5 mm di larghezza e 18 finger da 80 μm di larghezza, interspaziati di 2 mm. Il telaio è da 280 mesh, con fili di 25 μm di diametro tesi a 45°, con una luce di maglia di 67 μm . I finger risultanti, in base a quanto specificato in precedenza, dopo un curing a 200°C per 18' in atmosfera di azoto hanno una sezione ad arco stretto ed alto, assimilabile ad un triangolo, di larghezza 140 μm ed altezza massima 20 μm . Al fine di poter aumentare la sezione di tali finger, abbiamo messo a punto

una procedura di doppia stampa: in seguito ad una prima serigrafia il campione viene lasciato essiccare sulla tavola portapezzo della macchina alla temperatura indicativa di 50°C per due minuti, per poi stampare una seconda volta esattamente sulla prima griglia. In questo modo, mantenendo la stessa larghezza, il finger aumenta lo spessore fino a 35-40 μm. Per avere un controllo dell'eventuale modifica nel tri-layer in seguito al trattamento termico cui viene sottoposto durante il curing della pasta, abbiamo misurato le resistività del fronte delle celle prima e dopo il passaggio nel dryer a 200°C in atmosfera di azoto. Si nota un generale peggioramento della conducibilità in seguito al curing, tranne nei casi in cui la superficie non è testurizzata (campioni A e B).

Tabella 2.5.1: Valori della resistività superficiale dei tri-layer depositati sulle celle ad etero giunzione prima e dopo il curing nel dryer a 200°C in atmosfera di azoto.

Campione	ρ_{sheet} originale (Ω/sq)	ρ_{sheet} dopo curing(Ω/sq)
A	12	12
B	12	12
C	50	58
D	70	135
E	47	70
F	49	147

Per ottenere il valore della resistività specifica di contatto direttamente sul TCO descritto, abbiamo eseguito la misura direttamente sulle celle, rilevando i valori di resistenza tra un finger ed i finger successivi, così da avere dati di resistenza a 2, 4, 6, 8, 10 mm di distanza, così come illustrato nei grafici di Figura 2.5.1. Il valore della resistività specifica di contatto è di 1.4 mΩcm² per il campione E e 5.5 mΩcm² per D, rispettivamente su un layer di ZnO/Ag/ZnO di 90 e 135 Ω/sq, i quali sono notevolmente più elevati di quanto rilevato per la stessa pasta su ITO a 40-50 Ω/sq, 0.06 mΩcm².

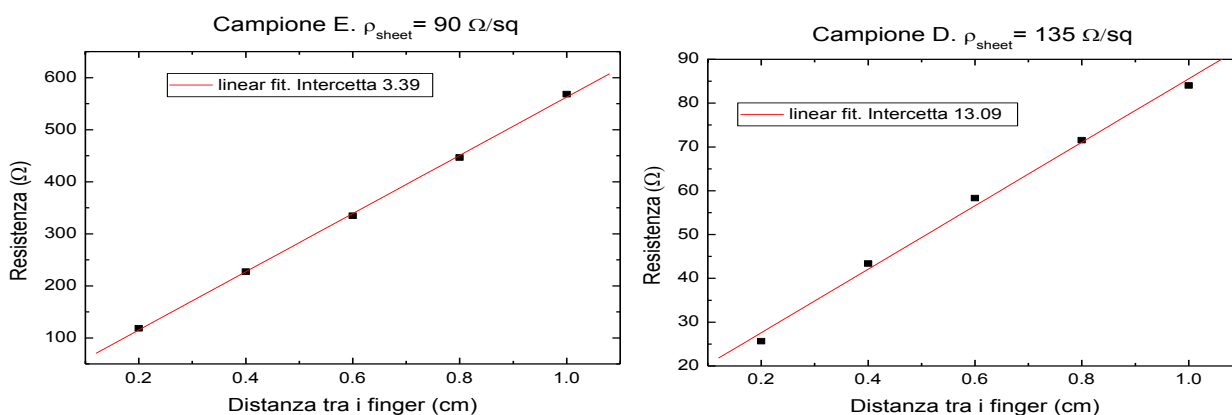


Figura 2.5.1: Grafici dei valori di resistenza misurati sui finger di due delle celle ad etero giunzione con tri-layer ZnO/Ag/ZnO.

Tabella 2.5.2: parametri di deposizione degli ZnO drogati con alluminio (AZO) e valori di resistività originale e dopo annealing in azoto e aria.

	Potenza (W)	H ₂ %	T (°C)	Spessore (nm)	resistività (Ω cm)	resistività dopo annealing in azoto (Ω cm)	resistività dopo annealing in aria (Ω cm)
azo_11	600	0%	150	460	29.00	34.0	27.0
azo_13	600	4%	150	460	18.00	15.7	15.7

Poiché questi valori abbastanza elevati inficiano negativamente sul Fillfactor della cella, ed individuando nell'incremento di ρ_{sheet} del tri-layer il principale problema nell'aumento della resistenza di contatto, abbiamo investigato l'impiego dell'idrogeno in fase di deposizione dello ZnO drogato alluminio [7] per evitare effetti negativi dell'annealing termico sulla resistività. I parametri di deposizione ed i valori misurati sono riportati in Tabella 2.5.2. Si nota che nel caso in cui una piccola percentuale di idrogeno viene aggiunta in fase di sputtering dell'AZO, è possibile non solo evitare l'innalzamento della resistività del materiale, ma anche ottenerne un lieve miglioramento. In generale dalla letteratura si deduce che valori di resistività specifica di contatto inferiori a $3\text{m}\Omega\text{cm}^2$ permettono di non avere perdite di FillFactor nella cella dovute alla resistenza di contatto [8].

3 Conclusioni

E' stata studiata ed ottimizzata la serigrafia a bassa temperatura per celle ad etero giunzione, investigando l'impiego di diverse paste serigrafiche su strati di ITO e ZnO. In particolare sono stati studiati l'influenza di temperature di cottura delle paste e del tipo di gas impiegato nel processo. È stata individuata la migliore pasta da utilizzare per le celle, le migliori condizioni di stampa e di cottura. Il miglior risultato in termini di conducibilità è stato raggiunto con la pasta Solamet PV412 della Dupont, con un valore di resistività pari a $60\ \mu\Omega\text{cm}$, in seguito ad un annealing in atmosfera di azoto in un forno a nastro alla temperatura di $200\ ^\circ\text{C}$. La resistività specifica di contatto su ITO da $40\text{-}50\ \Omega/\text{sq}$ in queste condizioni è di $0.3\ \text{m}\Omega\text{cm}^2$, mentre su tri-layer ZnO/Ag/ZnO posto su celle ad etero giunzione il valore della resistività specifica di contatto è di $1.4\ \text{m}\Omega\text{cm}^2$ su layer da $90\ \Omega/\text{sq}$ e $5.5\ \text{m}\Omega\text{cm}^2$ su $135\ \Omega/\text{sq}$. I valori di resistività specifica di contatto inferiori a $3\text{m}\Omega\text{cm}^2$ permettono di non avere perdite di FillFactor nella cella dovute alla resistenza di contatto.

È stato investigato l'impiego dell'idrogeno in fase di deposizione dell'AZO per evitare effetti negativi dell'annealing termico sulla resistività. È stato osservato che una piccola percentuale di H₂ aggiunta in fase di deposizione può evitare l'incremento di resistività in seguito ad annealing sia in atmosfera di azoto che aria.

4 Riferimenti bibliografici

1. http://www2.dupont.com/Photovoltaics/en_US/products_services/metallization/solamet_lowtemp_silver.html
2. <http://www.namics.co.jp/e/product/himec03.html>
3. http://heraeus-pvsilverpaste.com/en/products/novelcellpastes/sol500series/sol9383_2.aspx
4. http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/panasonic-hits-247-cellefficiency_100010185/#axzz2dvRyP4D1
5. D.L. Meier and D.K. Schroder, "Contact Resistance: Its Measurement and Relative Importance to Power Loss in a Solar Cell", IEEE Transactions on Electr Devices, Vol. ED-31, No.5, 1984, pp.647-653
6. M. Tucci, L. Serenelli, S. De Iulii, M. Izzi in "Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells", edited by W. van Sark et. al, Springer, 2012, cap. 10.
7. W.F. Liu, G.T. Du, Y.F. Sun, J.M. Bian, Y. Cheng, T.P. Yang, Y.C. Chang, Y.B. Xu, "Effects of hydrogen flux on the properties of Al-doped ZnO films sputtered in Ar+H₂ ambient at low temperature", Applied Surface Science, Vol. 253, 6, 15 (2007), pp. 2999-3003,
8. M.M. Hilali, "Understanding and development of manufacturable screen-printed contacts on high sheet resistance emitters for low cost silicon solar cells". Ph.D. Thesis Georgia Institute of Technologies (2005) cap.4.