



Ricerca di Sistema elettrico

# Processi di metallizzazione per celle solari mediante Pulse Reverse Plating

M. Balucani, S. Quaranta, M. Tucci



Università degli Studi di  
Roma "Sapienza"

## PROCESSI DI METALLIZZAZIONE PER CELLE SOLARI MEDIANTE PULSE REVERSE PLATING

M. Balucani<sup>1</sup>, S. Quaranta<sup>1</sup>, M. Tucci<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Roma "Sapienza", Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni,

<sup>2</sup> ENEA – DTE FSN TEF

Dicembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su tecnologie fotovoltaiche innovative

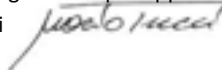
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Ottimizzazione dell'architettura della cella solare a eterogiunzione di silicio per l'utilizzo in celle tandem

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio di una metodologia per la riduzione dello stress nella crescita via plating di rame per applicazione alle celle solari ad eterogiunzione"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Mario Tucci



Responsabile scientifico DIET Università di Roma "La Sapienza": Prof. Marco Balucani

## Indice

Sommario .....	4
1 Introduzione .....	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....	5
3 Conclusioni .....	9
4 Riferimenti bibliografici .....	9
5 Appendice.....	10

## Sommario

Questo rapporto tecnico è relativo alle attività svolte dal Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" in collaborazione con il gruppo di ricerca DTE-FSN-TEF del Centro ENEA Casaccia di Roma per il trimestre Settembre-Dicembre 2018.

La presente ricerca, inquadrata nel prospetto più ampio di processi completi di metallizzazione di celle solari senza l'utilizzo di argento, ha intrapreso lo studio di processi di elettrodeposizione di rame mediante tecniche di Pulse Reverse Plating (PRP) al variare di alcuni parametri elementari del processo di deposizione al fine di migliorare il materiale e velocizzarne il processo di deposizione in modo da renderlo compatibile con le attuali attese industriali. Nel rapporto tecnico sono evidenziate in dettaglio le caratteristiche dei materiali ottenuti con particolare attenzione alla riduzione dello stress interno dei film ed alla riduzione di fasi spurie di ossidi di rame e noduli con conseguenti perdite di adesione.

## 1 Introduzione

Uno dei maggiori problemi connessi ai processi di metallizzazione di celle solari riguarda le ridotte velocità di elettrodeposizione del rame. Al fine di garantire la competitività dei processi di electroplating, è necessario ottenere volumi di produzione comparabili a quelli solitamente ottenuti con processi di metallizzazione serigrafica (e.g. migliaia di celle per ora). Questo implica l'uso di densità di corrente dell'ordine dei 2-30 A/cm<sup>2</sup> e il raggiungimento di crescita del rame pari a 2-10 μm/s. Sfortunatamente, alte densità di corrente portano inevitabilmente alla deposizione di film porosi, poco aderenti e con valori di resistività elettrica non ideali per l'applicazione nelle celle solari. Inoltre, la scarsa efficienza catodica e conseguenti fenomeni di disproporzione e ossidazione degli ioni Cu<sup>+</sup> associati alle alte densità di corrente utilizzate producono rilevanti effetti di diluizione del bagno elettrolitico unitamente alla formazione di fanghi anodici [1].

La presente ricerca, estensione del precedente lavoro [2], ha ulteriormente dettagliato l'impiego di tecniche di deposizione in corrente pulsata (PRP, Pulse Reverse Plating) per ovviare alle limitazioni imposte dalle soluzioni a base di acido solforico e solfato di rame. Infatti, sia l'utilizzo del PRP con modulazione di ampiezza dell'impulso anodico e sia la preparazione di soluzioni "tailor made" con (e.g. Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O = 250g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 60 g/L ione cloruro = 50 ppm, tiourea = 20 mg/L, blu di metilene = 10 mg/L, giano verde = 10 mg/L, sodio dodecil solfato = 20 mg/L, additivo BASF Lugalvan P = 0.2 wt%) e senza (e.g. 220 g/L di Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 55g/L di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 g/L) hanno consentito di elettrodeporre film caratterizzati da:

- Elevata cristallinità
- Elevata purezza (CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu(OH)<sub>2</sub> non rilevabili tramite XRD).
- Ampie dimensioni dei cristalliti (dell'ordine dei μm).
- Elevata densità (8.93 g/cm<sup>3</sup>) e compattezza.
- Valori relativamente bassi di stress compressivo (100-250 Mpa).
- Adesione superiore rispetto ai depositi ottenuti da soluzioni commerciali (Enthone SC-40). Infatti, l'adesione (e.g. scotch test) si è rivelata accettabile fino a valori di densità di corrente pari a 800 mA/cm<sup>2</sup>.

Saranno quindi evidenziati gli effetti dei parametri della deposizione mediante tecnica PRP, della temperatura del bagno di elettrodeposizione, della composizione dello stesso e l'ampiezza della modulazione dell'impulso catodico sulle caratteristiche strutturali (in particolare sull'orientazione cristallografica) dei film di Cu elettro-depositati.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

È noto che le proprietà elettriche di film metallici sono profondamente influenzate sia dalle dimensioni dei cristalliti e sia dall'orientazione cristallografica e quindi, anche dalla presenza di un eventuale orientazione preferenziale. In particolare, la resistività dei depositi di rame diminuisce all'aumentare del rapporto di intensità tra i piani cristallografici (111) e (200) [3]. Pertanto, è stato condotto uno studio inerente l'effetto dei diversi parametri di elettrodeposizione (e.g. temperatura, composizione del bagno elettrolitico, PRP). In figura 1 si riporta un esempio della morfologia del rame depositato in PRP mentre, in figura 2 sono riportati i "pattern" di diffrazione per diversi campioni di rame depositati ad una densità di corrente pari a 1500 mA/cm<sup>2</sup> sotto diverse condizioni di temperatura e regimi di corrente.

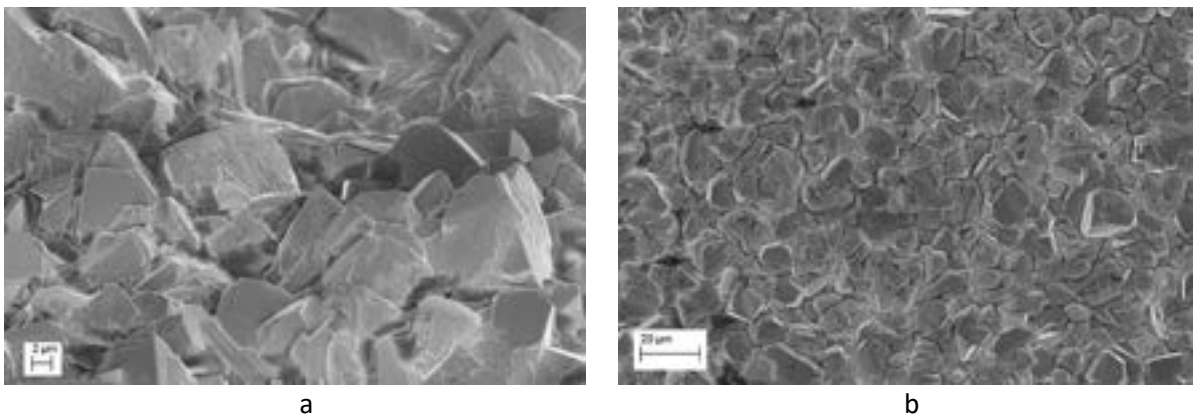


Figura 1: micrografia SEM di un campione depositato in PRP da soluzione contenente medio-alti quantitativi di solfato di rame pentaidrato (220 g/L) con densità di corrente media 1500 mA/cm<sup>2</sup> con ripple da 0.2V; a) ingrandimento 5000x, b) ingrandimento 1500x

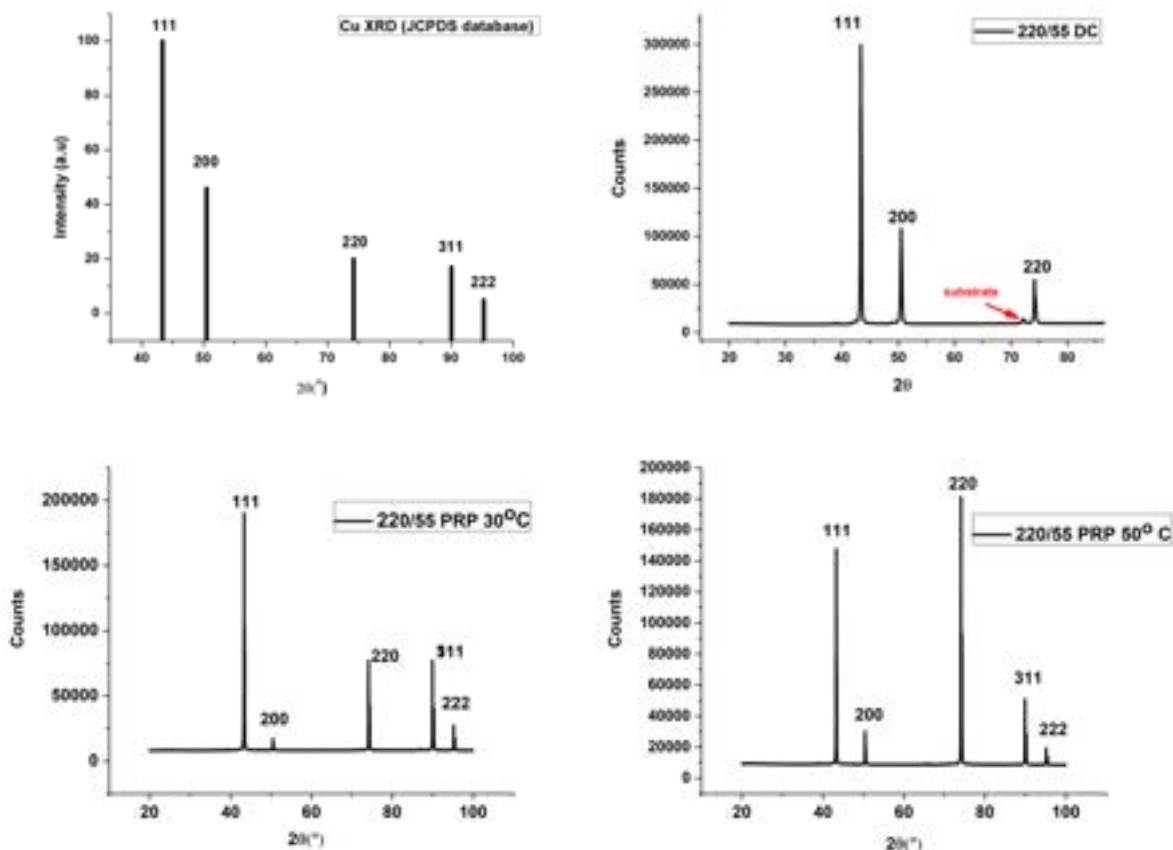
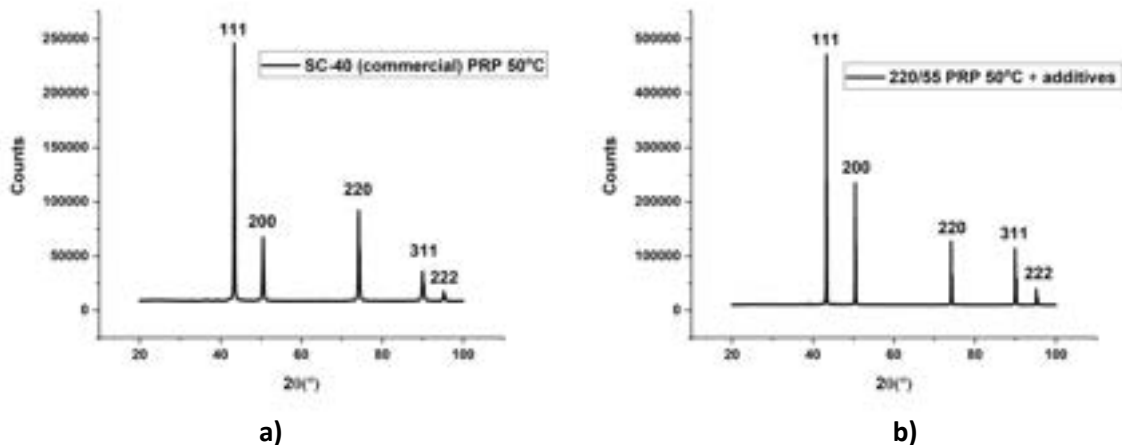


Figura 2: Caratterizzazione strutturale campioni di rame depositato su ottone a 1500 mA/cm<sup>2</sup> (spessore ≈ 20μm) in diverse condizioni sperimentali. Tutti i film sono stati elettrodepositati a partire da bagni elettrolitici a contenuto medio-alto (220 g/L) di Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O (e 55 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). In senso orario: Spettro XRD di riferimento; electroplating realizzato in DC e a 30 °C; PRP a 30 °C; ; PRP a 50 °C;.

I diffrattogrammi sono stati comparati con lo spettro XRD del rame “bulk” ottenuto tramite luce di sincrotrone e normalizzato per il picco più intenso presente in letteratura (figura 2 in alto a sinistra). Dai pattern di diffrazione appare evidente come la tecnica impulsata determini una crescita preferenziale dei depositi di Cu. Infatti, mentre il campione in corrente continua (i.e. DC, figura in alto a destra) mantiene i rapporti di intensità tra (111) e (200) comparabili con lo spettro di riferimento, entrambi i film depositati tramite PRP presentano rapporti di intensità che si discostano dai valori di riferimento. In particolare, il rapporto (111)/(200) appare notevolmente superiore a quello standard (figura 2 in basso). Dalla figura 2 in

basso si nota inoltre come l'aumento della temperatura della soluzione, anche in presenza del regime di PRP, tende a ridurre il rapporto (111)/(200).

In figura 3, si nota invece come anche utilizzando la tecnica PRP, l'aggiunta di additivi al bagno di deposizione e quindi, la presenza di additivi organici, tende a ripristinare la struttura cristallina del rame "bulk" cancellando ogni effetto di orientazione preferenziale riscontrata nella tecnica PRP.



**Figura 3: Caratterizzazione strutturale (XRD patterns) campioni di rame depositato su ottone a 1500 mA/cm<sup>2</sup> (spessore  $\approx$  20 $\mu$ m). a) Soluzione commerciale (PRP, 50 °C). b) soluzione (Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O = 250g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 60 g/L) con l'aggiunta di additivi (ione cloruro = 50 ppm, tiourea = 20 mg/L, blu di metilene = 10 mg/L, giano verde = 10 mg/L, sodio dodecil solfato = 20 mg/L, additivo BASF Lugalvan P = 0.2 wt%).**

Infine, una serie di test per mezzo di una cella di Hull sono stati impiegati per stabilire i migliori regimi di deposizione per lo strato di rame finale. La cella di Hull consiste in una vasca per electroplating miniaturizzata (vedi figura 4).



**Figura 4: Cella di Hull per la caratterizzazione di bagni elettrolitici di rame) con anodo di Cu (contatto rosso) e catodo di ottone (contatto giallo).**

La sua peculiarità risiede in una delle sue pareti che, essendo inclinata a 45° consente di valutare le caratteristiche (per esempio il potere ricoprente e l'uniformità del deposito) di un bagno elettrolitico in un ampio spettro di densità di corrente. Un bagno contenente un quantitativo di solfato di rame medio-alto (220 g/L di Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, 55g/L di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55 g/L, senza additivi) è stato impiegato per l'electroplating in regime di PRP al variare dell'intensità del "ripple" (modulazione) di corrente durante l'impulso catodico (vedi figura 5).

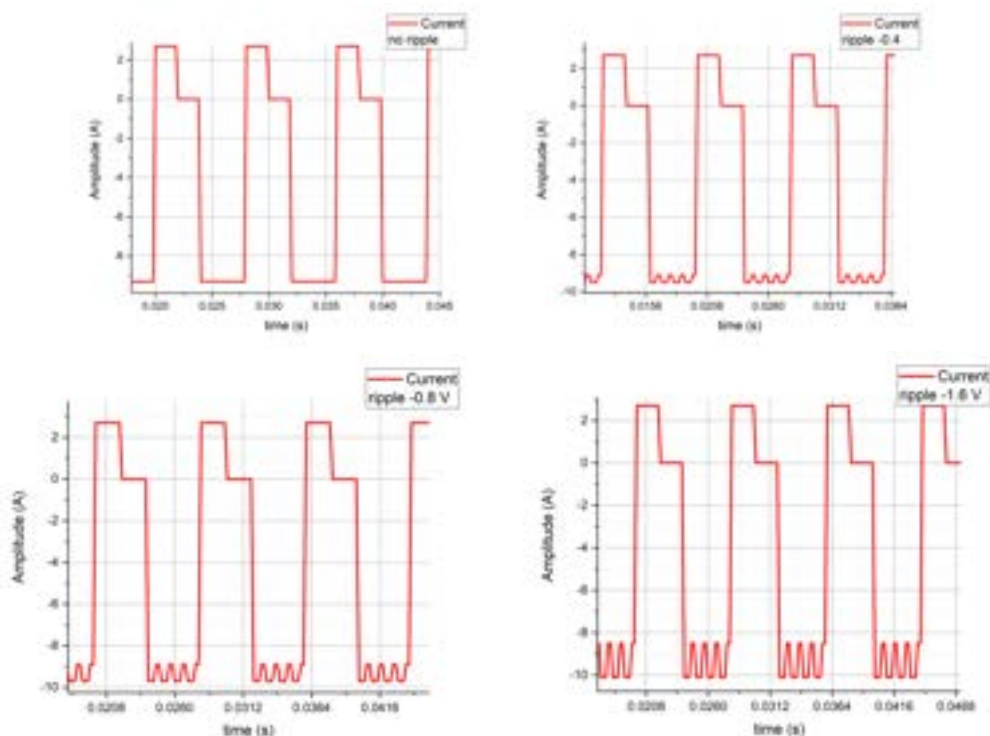


Figura 5; Profilo di impulsi PRP al variare della modulazione di ampiezza catodica (ripple). In senso orario: ripple assente, -0.2 V, -0.4 V, -0.8 V, -1.6 V.

Particolari ripple da -0.2 a -1.6 V sono stati applicati durante l’impulso catodico. Quest’ultimo valore è stato riscontrato essere il limite massimo di modulazione applicabile per avere una qualità soddisfacente dei depositi di rame (i.e. assenza di fasi di ossidi di rame, noduli, perdita di adesione, etc.). La figura 6 riporta le immagini dei campioni di Cu (su ottone) elettrodepositati con i regimi di PRP illustrati in figura 5.

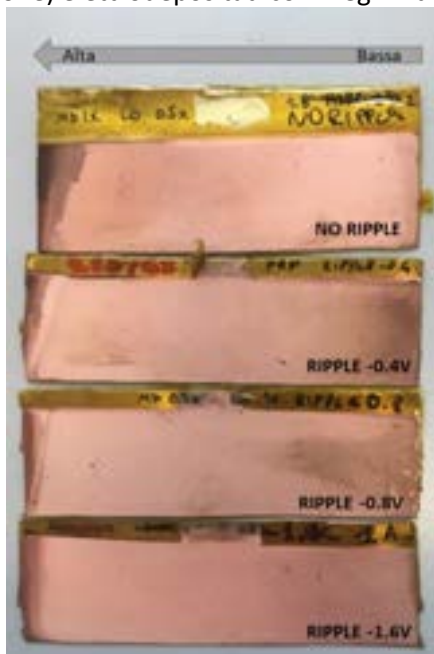


Figura 6: Campioni di rame su ottone depositati mediante tecnica PRP per una densità di corrente totale pari a 1 A/cm2 al variare della modulazione di ampiezza catodica (ripple). Dall’alto verso il basso: ripple assente, -0.4 V, -0.8 V, -1.6 V.

Si può notare come all'aumentare dell'intensità dell'impulso di modulazione (da 0 a -1.6 V) i film acquisiscano una maggiore uniformità sia nella zona ad alte densità di corrente (estremo sinistro della figura) e, sia nel range di basse correnti (estremo destro della figura). Tale effetto può essere ascrivibile all'azione livellante introdotta dalla modulazione di ampiezza catodica che può essere equiparata ad un processo di elettro-pulitura.

### 3 Conclusioni

La presente ricerca, inquadrata nel prospetto più ampio di processi completi di metallizzazione di celle solari miranti alla sostituzione di contatti serigrafici in celle solari ad eterogiunzione, ha intrapreso lo studio di processi di elettrodeposizione di rame mediante tecniche di Pulse Reverse Plating (PRP) al variare di alcuni parametri elementari:

- Composizione del bagno elettrolitico
- Temperatura della deposizione
- Intensità della modula di ampiezza dell'impulso catodico

E' stato riscontrato che l'applicazione di processi PRP a soluzioni di rame a contenuto medio alto di solfato sopprimono la formazione dei piani cristallografici (200), incrementando il rapporto (111)/(200) e, secondo quanto riportato in letteratura, aumentando la conducibilità elettrica. In aggiunta a ciò, si è visto come sia un aumento della temperatura del bagno galvanico sia l'introduzione di additivi (commerciali e "tailor-made") tenda a ripristinare la struttura cristallina del rame "bulk". Inoltre, l'osservazione dei campioni realizzati in una cella di Hull al variare del ripple catodico suggerisce come l'aumento dell'intensità della modulazione di ampiezza produca depositi più omogenei. Futuri sviluppi della ricerca prevedono un dettagliato studio per verificare la resistività dei film in funzione del rapporto tra i piani (111) e (200) e misure cristallografiche atte a quantificare lo stress interno dei film tramite diffrazione in geometria euleriana. Infine, uno studio atto a determinare l'effetto del "duty cycle" in regime di PRP sulla qualità delle metallizzazioni di rame verrà intrapreso.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Schelisinger et al. Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons (2011)
- [2] M. Balucani, S. Quaranta Ottimizzazione di processi di metallizzazione mediante tecniche di plating localizzato su celle solari ad eterogiunzione per la sostituzione di paste serigrafiche in argento (2018)
- [3] T. Hara, K. Sakata and Y. Yoshida, Electrochem. Solid-State Lett., 5, C41, 2002.

## 5 Appendice

### *Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività.*

**Marco Balucani** è Ricercatore confermato presso il Dipartimento di Informatica, Elettronica e Telecomunicazioni della Sapienza Università di Roma dal settembre 2000.

Titolare della abilitazione nazionale come Professore Associato per il settore scientifico disciplinare 09/E3 valido dal 4/4/2017 al 4/4/2023.

#### **Profilo di leadership scientifica:**

I miei interessi di ricerca sono multidisciplinari. Includono sistemi nano/microelettromeccanici, elettrochimica dei semiconduttori e dei metalli, progettazione e tecnologia di circuiti integrati microelettronici (IC), optoelettronica integrata, scienza dei materiali e applicazioni del silicio poroso, fisica dello stato solido e tecnologia a film sottile. Nel corso della mia carriera di ricercatore scientifico, ho sviluppato nuove tecnologie per fornire nuove applicazioni in vari campi di ricerca interdisciplinare (ad esempio MEMS, probe cards per il testing di IC, micro-razzi aerospaziali, packaging elettronico, interconnessioni ottiche ed elettriche e metallizzazioni di celle solari) alcune delle tecnologie sviluppate sono state industrializzate e altre sono in fase di industrializzazione. Ho ideato, progettato e gestito progetti scientifici nazionali ed europei che hanno portato oltre 2 milioni di euro di finanziamenti. Ho pubblicato più di 117 articoli su riviste e/o conferenze internazionali (di cui 6 a invito), organizzato due conferenze internazionali e una conferenza nazionale, e depositato più di 10 brevetti internazionali. Allo stato attuale, 6 brevetti sono concessi ed estesi negli Stati Uniti, in Europa, in Cina, Taiwan e in Giappone. Inoltre, ho creato il Laboratorio di Nano-strutture presso il Dipartimento di Elettronica e ho partecipato come una delle persone chiave nella fondazione e gestione del CNIS (Centro di Ricerca di Nanotecnologia per l'ingegneria applicata dell'Università Sapienza di Roma) dove attualmente faccio parte del comitato direttivo e dove ricercatori più giovani stanno crescendo grazie a collaborazioni nazionali e internazionali che ho intrapreso con altre università e aziende.

#### **Responsabilità scientifica di progetti di ricerca e sviluppo:**

\* 2002-2003, Responsabile scientifico del Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto Nazionale per la Fisica della Materia (CNR-INFM) del progetto SMART (Small Motor AeRospace Technology) finanziato dall'Agenzia Spaziale Italiana (budget Euro 125.000,00).

\* 2003-2005, Responsabile scientifico per CNR-INFM del progetto "Ricerca sulle tecnologie elettroniche per amplificatori di potenza ultra-wideband" finanziato da Marconi Selenia Communication (oggi SELEX), (budget Euro 91.000,00).

\* 2004-2007, Responsabile scientifico del CNR-INFM del progetto "Ricerca e sviluppo di un prototipo per filament winding in grado di realizzare componenti aeronautici e civili in materiale composito" finanziato da Sistema Compositi S.p.A., (budget 138.600,00).

\* 2004-2007, Responsabile scientifico del CNR-INFM del progetto "Sviluppo su nuovi substrati in Al / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> per moduli elettronici di potenza" finanziato da Semikron Electronic GmbH, (budget Euro 50.000,00)

\* 2004-2008, Responsabile scientifico del CNR-INFM del progetto "Progettazione e sviluppo di un sistema wireless per determinare la posizione e la velocità degli ascensori e sistema wireless per la relativa gestione e controllo " finanziato da CIAM Servizi Srl, (budget Euro 330.000 , 00).

\* 2004-2008, Responsabile scientifico del CNR-INFM del progetto "Ricerca e sviluppo sulla tecnologia probe cards per test a livello di wafer" finanziato da ELES Semiconductor Equipment S.p.A, (budget Euro 940.000,00).

\* 2010-2012, Responsabile scientifico del Centro di ricerca nanotecnologie per ingegneria applicata dell'Università Sapienza di Roma (CNIS) del progetto "Nanoklystron per la gamma di frequenze THz" finanziato da Selex Galielo S.p.A. (budget Euro 130.000,00).

\*2016-2017 Responsabile scientifico per conto del CNIS-Sapienza per il progetto REMCEC (Rheological, mechanical and microstructural characterization of epoxy-based composites filled with carbon nanostructures) finanziato dopo selezione dalla AFOSR (Air Force Office of Scientific Research) degli Stati Uniti d'America. (budget Euro 50.000,00)

Nella lista sono esclusi tutti i finanziamenti nazionali e universitari di ricerca inferiori a Euro 50.000,00