



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione di processi di metallizzazione mediante tecniche di plating localizzato ed analisi economica della sostituzione delle paste di Ag con il plating di rame

M. Balucani, M. Tucci

OTTIMIZZAZIONE DI PROCESSI DI METALLIZZAZIONE MEDIANTE TECNICHE DI PLATING LOCALIZZATO ED ANALISI ECONOMICA DELLA SOSTITUZIONE DELLE PASTE DI AG CON IL PLATING DI RAME

M. Balucani¹, M. Tucci²

¹Sapienza Università di Roma Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Elettronica e Telecomunicazioni

² ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

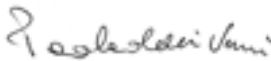
Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

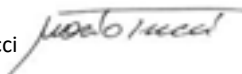
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Materiali innovativi per celle ad eterogiunzione di silicio

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Ottimizzazione di processi di metallizzazione mediante tecniche di plating localizzato ed analisi economica della sostituzione delle paste di Ag con il plating di rame"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Mario Tucci



Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Prof. Marco Balucani

Indice

| | |
|---|----|
| Sommario | 4 |
| 1 Introduzione | 5 |
| 2 Descrizione delle attività svolte e risultati..... | 7 |
| 2.1 Riduzione catodica film di ITO | 7 |
| 2.2 Processi chimici di riduzione ITO | 8 |
| 2.2.1 Caratterizzazione ITO ridotto | 11 |
| 2.2.2 Plating di rame, adesione e ρ_c | 12 |
| 2.2.3 Analisi dei campioni e processi di ottimizzazione | 14 |
| 3 Cost Of Ownership..... | 17 |
| 4 Conclusioni | 20 |
| 5 Appendice..... | 21 |

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.

Il lavoro di sperimentazione descritto nel presente rapporto tecnico rappresenta la naturale prosecuzione di quello svolto nella precedente annualità, nella quale si è dimostrata la validità del contatto Rmae/TCO fra la metallizzazione delle griglie di raccolta frontale e/o posteriore degli elettrodi delle celle solari ad eterogiunzione silicio amorfo/silicio: da un lato il TCO (Transparent Conductive Oxide), tipicamente realizzato mediante ITO (Indium doped Tin Oxide), dall'altro la griglia di raccolta metallica, tipicamente realizzata in Argento mediante tecnica di screen printing. L'adesione fra questi due elementi riveste un ruolo importante nella realizzazione dei moduli fotovoltaici con celle ad eterogiunzione, in quanto su questo tipo di celle non è possibile effettuare dei trattamenti termici con temperature superiori ai 250°C. Questo limite si traduce in scarsa conducibilità dell'argento (circa un ordine di grandezza in meno rispetto alla conducibilità tipica), limitata adesione del metallo sullo strato di TCO ed una resistività specifica di contatto superiore a quanto invece possibile ottenere con celle ad omogiunzione convenzionali. Questi elementi si traducono in una riduzione del Fill Factor e quindi della potenza elettrica disponibile del modulo esposto al sole, nonché un costo elevato legato alla presenza dell'argento da screen printing.

In questa annualità si è approfondito lo studio delle metallizzazioni in Rame via plating al fine di ottimizzare il processo di realizzazione della metallizzazione in grado di garantire allo stesso tempo conducibilità elevata, bassa resistività specifica di contatto e adesione superiore ad 1N/mm, specifica purtroppo ancora non raggiunta dallo studio effettuato nella precedente annualità. A tal fine è stato condotto uno studio di ottimizzazione specifico del contatto fra ITO e Rame basato su due tipi di strategie per migliorarne l'adesione fra i due.

Inoltre in questo rapporto tecnico sono stati presi in considerazione gli aspetti economici che sottendono alla produzione di massa delle celle solari ad eterogiunzione in modo da valutare con un certo grado di confidenza l'impatto economico in termini di Costo of Ownership (COO) della tecnologia del plating delle metallizzazioni degli elettrodi mediante Rame al posto dell'argento.

1 Introduzione

Nell'ambito del progetto, basandosi su una tecnica di deposizione localizzata che sfrutta il concetto della goccia/menisco dinamico localizzato, è stata studiata una possibile tecnica di riduzione dell'ossido di indio-stagno (ITO) al fine di migliorare l'adesione del rame elettro-depositato e la resistenza specifica di contatto.

L'obiettivo del progetto imposto era di raggiungere:

- 1) adesione del rame su ITO $\geq 1\text{N/mm}$
- 2) resistenza specifica di contatto $\leq 2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$

Inoltre, nelle celle a eterogiunzione, di norma le massime temperature di processo non devono superare i 200°C al fine di non danneggiare gli strati amorfi, e quindi, le usuali paste di argento per le celle solari in silicio, non possono essere utilizzate a causa di un firing troppo elevato. Questo comporta la scelta di paste di argento con un contenuto nettamente maggiore di argento e paste con dimensioni delle particelle stesse di argento più piccole, il che comporta un aumento del costo e un utilizzo maggiore di argento, espressi in grammi per cella, al fine di ottenere resistenze specifiche di contatto nell'ordine dei $4\div 8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Ovviamente, è risaputo che sostituire l'argento con un materiale meno costoso porta a dei risparmi economici nell'ambito dei costi di processo, ma se consideriamo che attualmente l'eventuale sostituzione della pasta di argento con il rame, a livello industriale, comporterebbe l'utilizzo di tecniche di mascheratura particolari, in tale studio si è quindi valutato l'impatto mediante tecnica di CoO (Costo of Cost of Ownership) l'impatto economico di tale processo a livello industriale.

Nella figura 1 vengono riportate le varie tipologie di celle solari attualmente in commercio da cui è possibile vedere come e dove viene utilizzato l'argento.

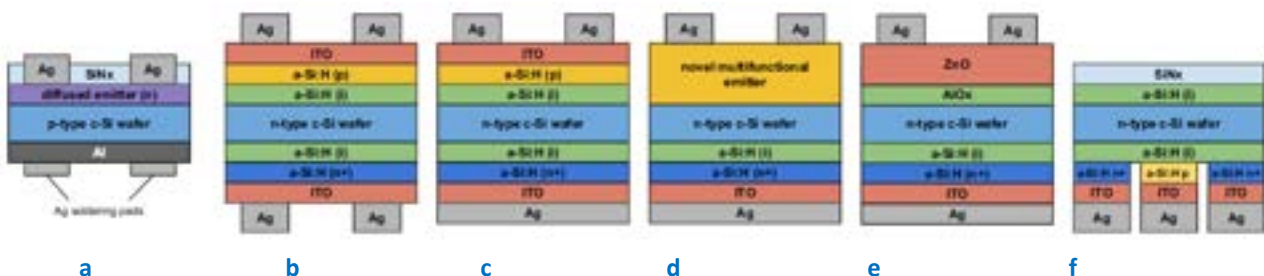


Figura 1: a) Ref-cSi - cella monocristallina in silicio, b) Ref-SHJ (Silicon HeteroJunction), c) PVD-SHJ (Physical Vapor deposition), d) NE-SHJ (New Emitter -SHJ), e) ALD-SHJ (Atomic Layer Deposition), f) IBC-SHJ (Interdigitated Back-Contacted).

Nella figura 2 vengono mostrati i vari processi realizzativi delle varie celle presentate in figura 1 e i relativi valori di efficienza a livello industriale.

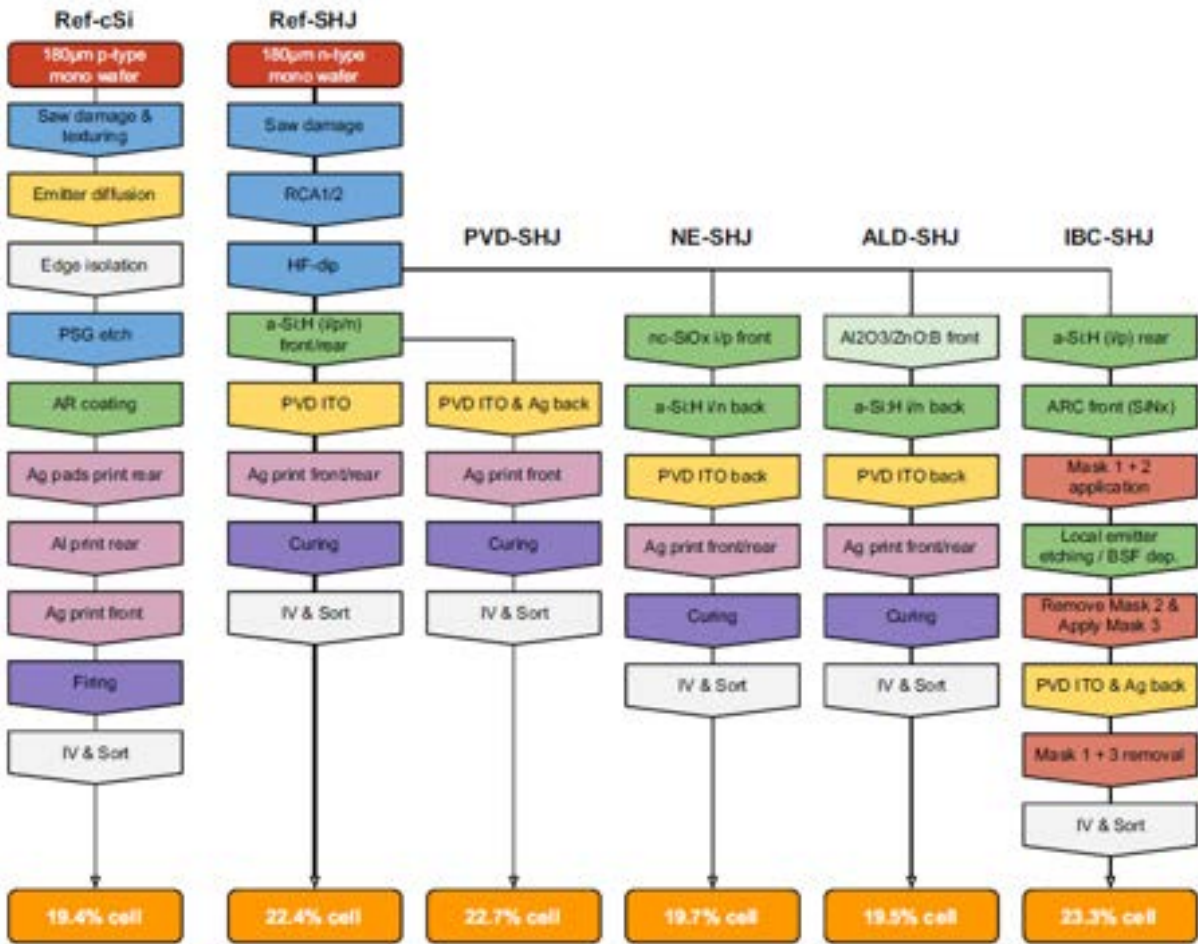


Figura 2: Sintesi dei processi realizzativi delle celle solari a livello industriale

Nella figura 2 vengono mostrati i vari processi realizzativi delle varie celle presentate in figura 1 e i relativi valori di efficienza a livello industriale.

Come si vede dalla figura 2, in tutte le celle SHJ, ad eccezione di quelle che usano PVD per depositare i metalli, rispetto alla cella Ref-cSi si parla di **curing** e non di **firing** e questo indica un utilizzo delle paste diverse come precedentemente descritto. In figura 3 si mostra un riferimento dei costi attuali di tali celle e la relativa incidenza suddivisa per costo del wafer, metallizzazione, diffusione, PECVD, TCO, ALD e testurizzazione.

■ Wafer
 ■ Metallization
 ■ PECVD
 ■ Diffusion
 ■ TCO
 ■ Texturing/Cleaning
 ■ ALD

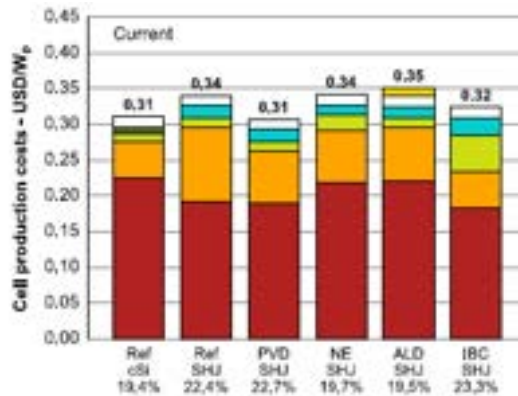


Figura 3: Suddivisione dei costi attuali in dollari per watt di picco delle celle solari industriali

Come si può vedere osservando la figura 3, l'incidenza dei costi della metallizzazione per tutte le celle SHJ è solamente relativo all'argento ed ha un'incidenza di costo di circa il 25% ovvero sia un costo per watt di picco in dollari di circa 0.08 USD/Wp e vedremo quindi mediante CoO a quanto si potrà abbassare.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Riduzione catodica film di ITO

L'Indium Tin Oxide (ITO, ossido di indio drogato con ossido di stagno) costituisce il conduttore trasparente maggiormente utilizzato per applicazioni optoelettroniche. In modo particolare OLED, display LCD e celle solari a film sottile. Quest'ultima applicazione, generalmente richiede la successiva deposizione di piste conduttive metalliche sull'ITO. Per cui, un elevato grado di aderenza tra il substrato ossido e il film metallico è largamente auspicabile. Allo stesso tempo bassi valori di resistenza di contatto all'interfaccia metallo/ossido sono indispensabili per evitare fenomeni dissipativi. Sfortunatamente, i metalli in grado di fornire una adeguata adesione sull'ITO (quali Ti e Cr) non sono facilmente depositabili tramite tecniche a basso costo quali l'elettrodeposizione. Per questo motivo, la riduzione localizzata e controllata dell'ITO nei suoi costituenti elementari (indio e stagno) si prospetta come una metodologia promettente al fine di migliorare le proprietà di adesione e di conduttività elettrica inerenti l'interfaccia ossido/ metallo.

Variazioni strutturali, morfologiche e composizionali possono essere indotte nei film di ITO (10 at % Sn) mediante trattamento chimico o elettrochimico (riduzione catodica) in ambiente acido acquoso (acrilico, solforico, nitrico, cloridrico, etc.) o da sali fusi [1]. Tra la serie degli acidi alogenidrici (HF, HCl, HBr, HI), soluzioni moderatamente concentrate di acido cloridrico (0.1-1M), unitamente a cloruri (AlCl₃ e GdCl₃) e solfati (Na₂SO₄) molto solubili [2]. In queste condizioni, l'applicazione di un potenziale catodico costante, generalmente maggiore (più negativo) di -0.6 V rispetto ad un elettrodo normale ad idrogeno, provoca la riduzione dell'ITO viene ridotto nei suoi componenti metallici (In e Sn). Le densità di correnti coinvolte in tale riduzione sono dell'ordine delle decine (10-30) di milli-ampere per centimetro-quadro e dipendono dalla morfologia (per esempio la concentrazione, la distribuzione e le dimensioni dei bordi grano) e della difettosità di punto (cioè dalla concentrazione di vacanze di ossigeno) del film di ITO. Infatti, bordi grano e vacanze di ossigeno costituiscono siti preferenziali ad alta attività catalitica per l'adsorbimento di specie radicaliche quali OH· e Cl· necessarie per la rottura del legame In-O [3]. Contemporaneamente, i bordi di grano facilitano la diffusione elettronica ed anionica favorendo quindi la dissoluzione dell'ossido, mentre le vacanze di ossigeno assicurano l'elevato grado di conduzione superficiale necessario per portare a termine la reazione di riduzione. Per cui film di ITO trattati ad elevate temperature (400-500 °C) presentano correnti di riduzioni inferiori e potenziali di decomposizione (maggiore sovratensione catodica) rispetto alle loro controparti trattate a bassa temperatura (200-300 °C). Alle stesse conclusioni si può pervenire tramite un approccio galvanostatico. Inoltre riduzioni condotte a correnti costanti producono uno spostamento dei potenziali elettrodici a potenziali più negativi beneficiando quindi della generazione di idrogeno come agente riducente [4],[5].

¹ B. Quin, Direct Electroreduction of Indium and Tin Oxides in Molten Salts, ECS Trans. 2014 volume 64, issue 4, 249-255.

² R. Spada et al. Role of acidic and basic electrolytes on the structure and morphology of cathodically reduced indium tin oxide (ITO) substrates, Electrochimica Acta 108 (2013) 520– 524

³ C. A. Huang et al. The electrochemical behavior of tin-doped indium oxide during reduction in 0.3 M hydrochloric acid, Electrochimica Acta 48 (2003) 3599-3605

⁴ J. H. Choi et al. Acid-catalyzed kinetics of indium tin oxide etching, Thin Solid Films 565 (2014) 179–185

⁵ L. Liu et al. Important Implications of the Electrochemical Reduction of ITO, Electrochimica Acta 176 (2015) 1374–1381.

2.2 Processi chimici di riduzione ITO

In tale paragrafo vengono mostrati i risultati delle ricerche di riduzione sull'ITO.

I vari campioni disponibili e cioè ITO su silicio con trattamento termico a diverse temperature sono stati caratterizzati al fine di verificare, in base al rinvenimento termico dell'ITO, il tempo per cui erano in grado di resistere al processo di riduzione.

Nella figura 4 si presentano i risultati del test. Come si può vedere dal grafico i vari campioni, indipendentemente dal trattamento termico subito, resistono circa 10 secondi per un trattamento di riduzione in una soluzione 1 molare di acido cloridrico. La variazione di potenziale verso l'alto che si osserva dopo circa 10 secondi indica che il processo ha raggiunto il silicio e inizia quindi lo sviluppo di idrogeno. Le diverse curve nel grafico si riferiscono alle diverse temperature di rinvenimento termico per ITO e per ogni temperatura sono stati trattati due campioni. Le temperature in questione erano 225°C, 250°C, 275°C e 300°C.

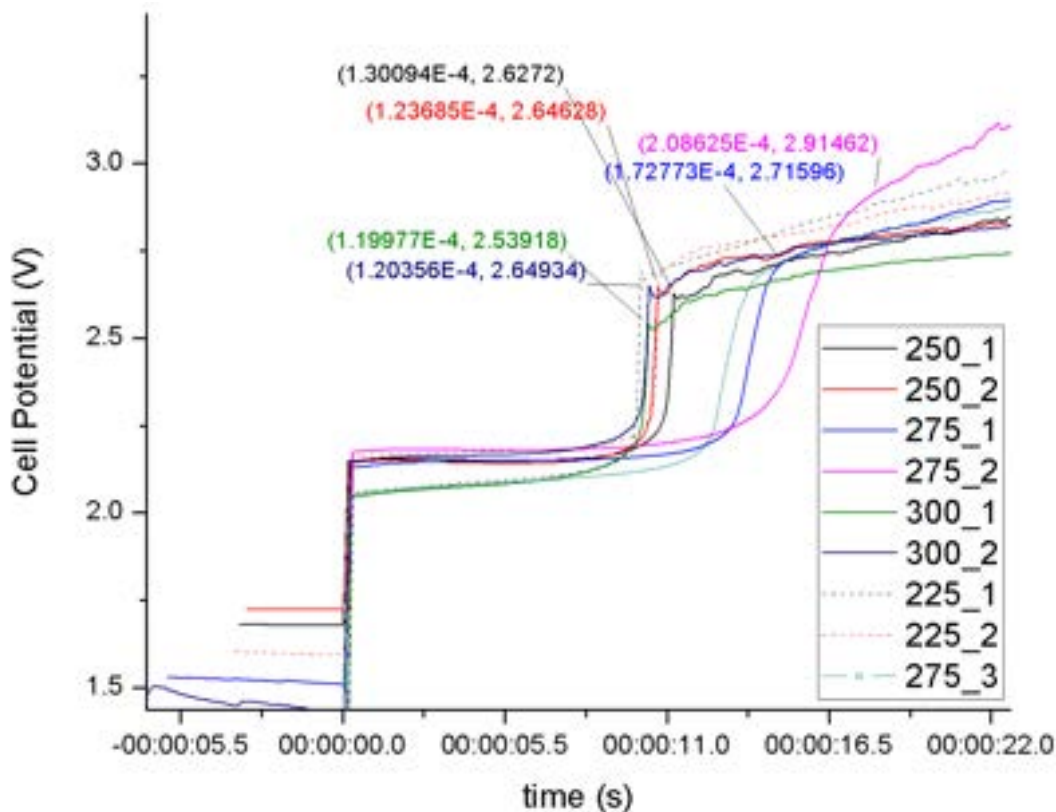
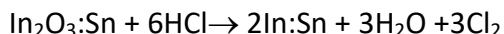


Figura 4: Potenziale-tempo per riduzione ITO in regime galvanico (10mA/cm2)

La reazione anodo-catodo che avviene, con ITO catodo, è la seguente:



Nelle figure 5 vengono presentate alcune delle foto al microscopio a scansione elettronica relative al processo di riduzione dell'ITO eseguito utilizzando una soluzione 1M di HCl. Nella didascalia della figura 5 sono riportati i tempi del processo catodico eseguito in condizione galvanostatiche con densità di corrente 10 mA•cm².

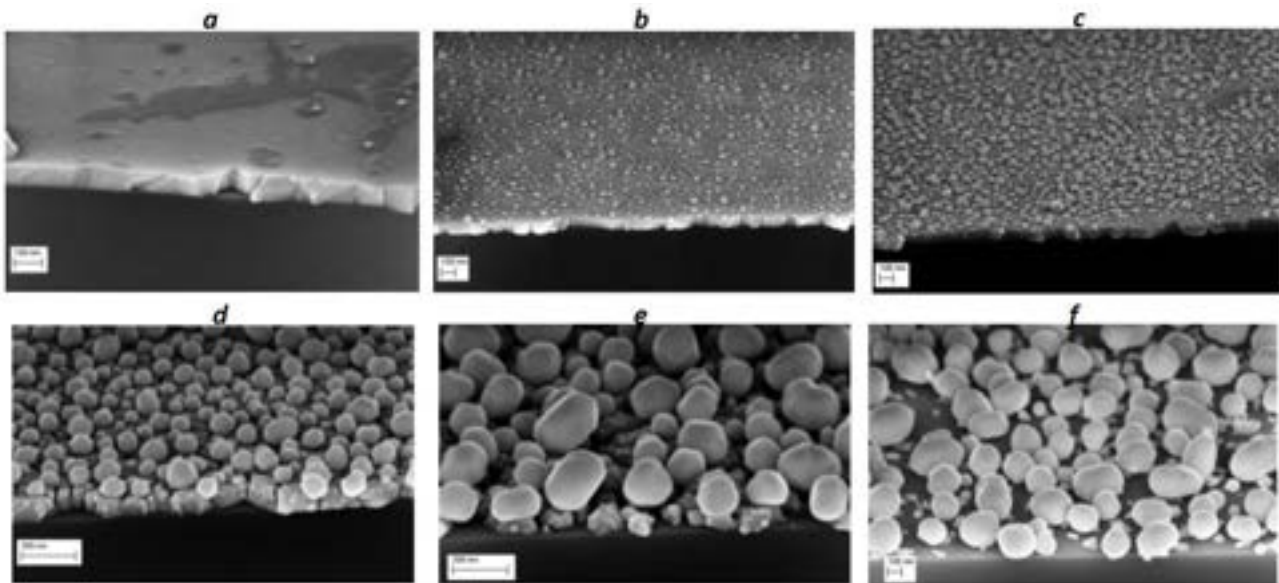


Figura 5: a) ITO non ridotto, b) riduzione per 1 secondo, c) riduzione per 2 secondi, d) riduzione per 4 secondi, e) riduzione per 8 secondi, f) riduzione per 32 secondi

Come si può vedere dalla foto di figura 5.e a 8 secondi l'ITO è molto frastagliato e la superficie del silicio inizia a scoprirsi tanto è che nella figura 5.f dopo 32 secondi si può osservare come non sia più presente ITO sulla superficie.

Al fine di velocizzare il processo di riduzione, si è pensato quindi di verificare la riduzione riducendo i tempi e aumentando la corrente mantenendo costante la carica relativa al processo di riduzione di $10\text{mA}/\text{cm}^2$ e tempo di 4 secondi ($Q_{\text{tot}}=40\text{mC}/\text{cm}^2$).

Nelle foto di figura 6÷8 si mostrano diverse immagini a diversi ingrandimenti al microscopio a scansione elettronica di ITO (225°C) su silicio testurizzato ridotto con un regime di $80\text{mA}/\text{cm}^2$ per 0.5 secondi ($Q_{\text{tot}}=40\text{mC}/\text{cm}^2$).

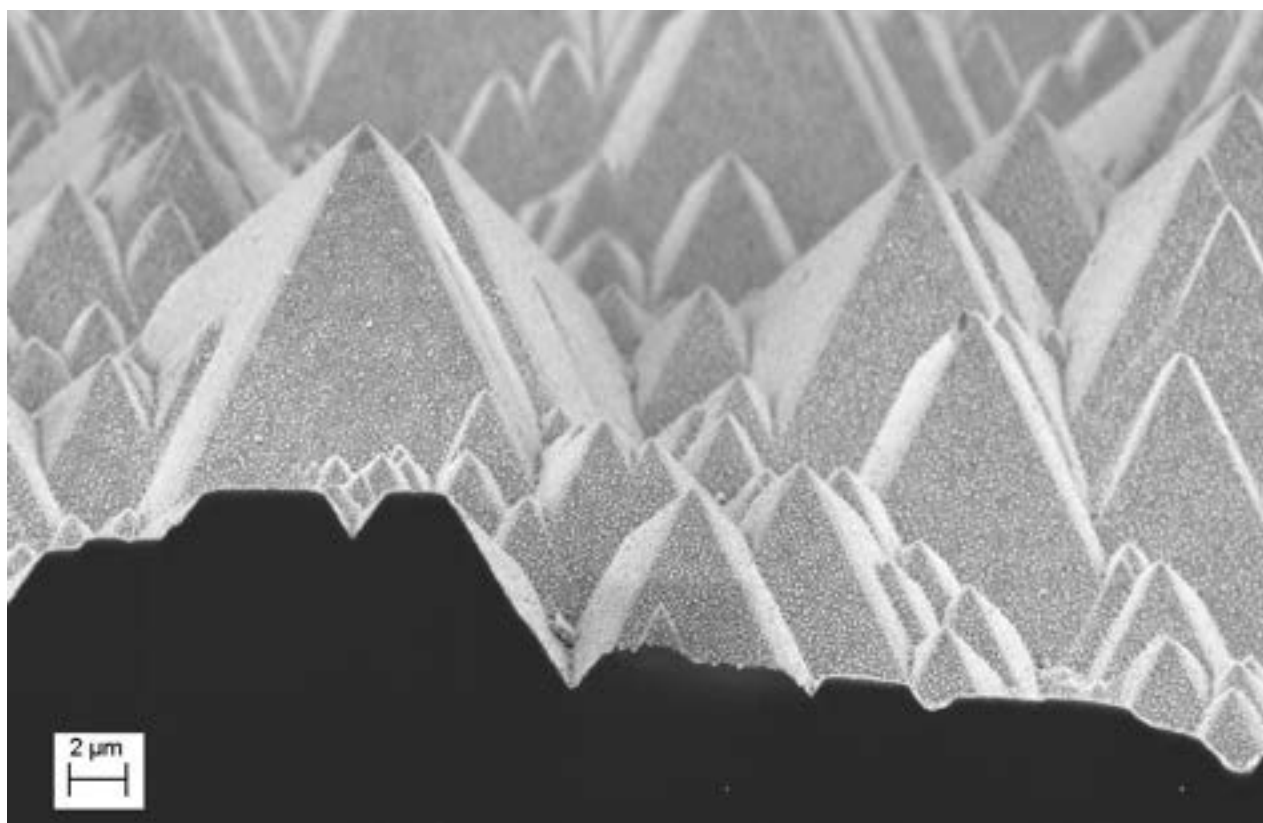


Figura 6: ITO ridotto a 80[mA/cm²] per 0.5 [s] in una soluzione 1M di HCl (ingrandimento 6800)

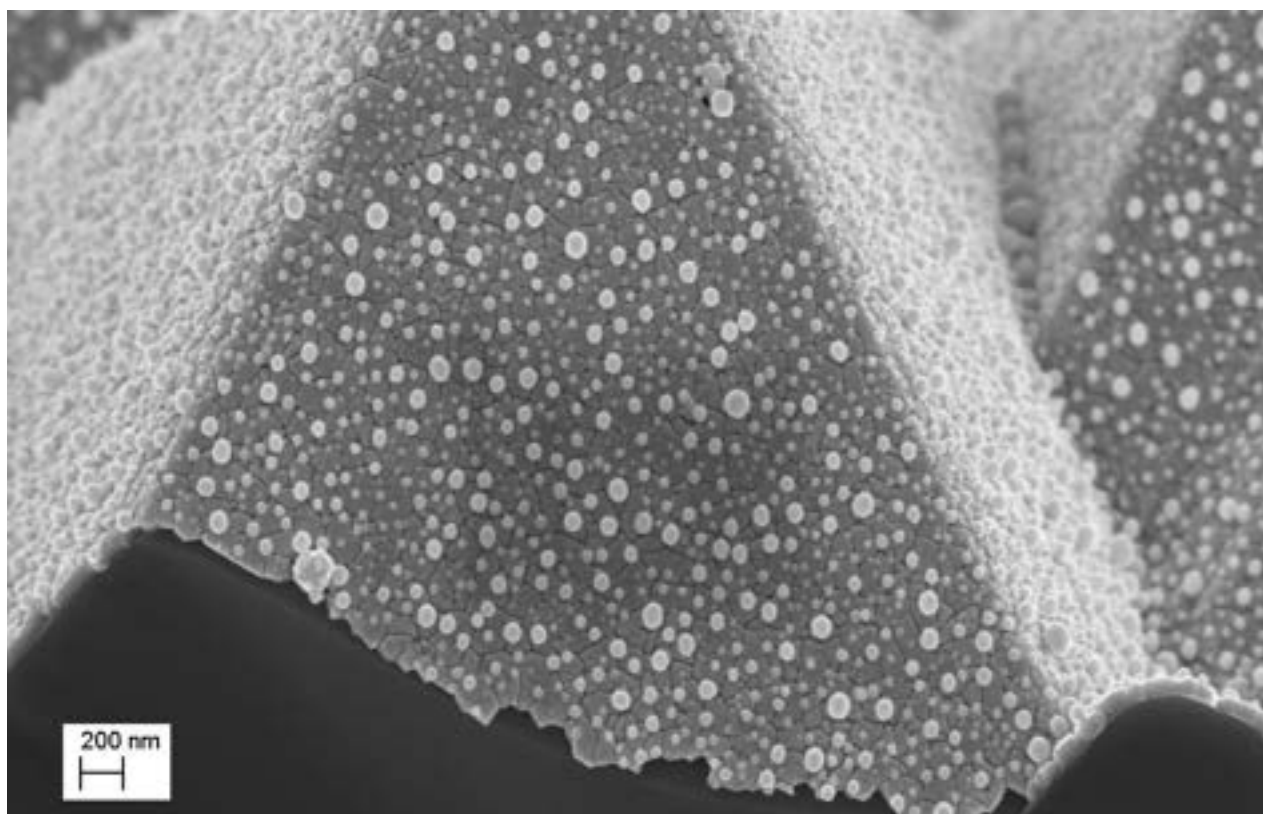


Figura 7: : ITO ridotto a 80[mA/cm²] per 0.5 [s] in una soluzione 1M di HCl (ingrandimento 50 000)

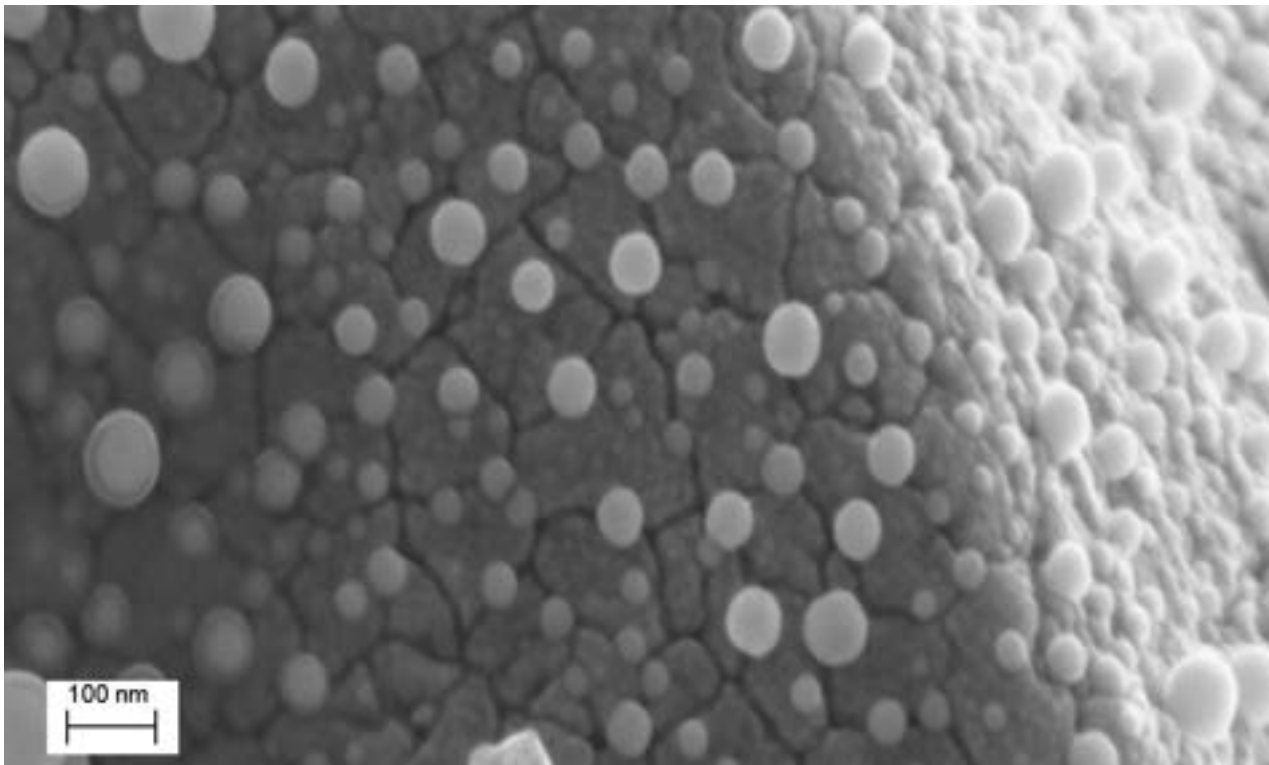


Figura 8: ITO ridotto a 80[mA/cm²] per 0.5 [s] in una soluzione 1M di HCl (ingrandimento 200 000)

2.2.1 Caratterizzazione ITO ridotto

I campioni di ITO ridotto sono stati quindi caratterizzati per verificare la sheet resistance dello strato di ITO dopo la riduzione e quindi comparati rispetto alla sheet resistance del substrato di silicio e dell'ITO non ridotto.

Tabella 1.a: Sheet Resistance degli strati di ITO (300°C) ridotto

| Campioni | Tempo di riduzione [s] | Sheet Resistance [Ω/\square] |
|----------|------------------------|---------------------------------------|
| Silicon | - | 11.034±0.005 |
| ITO | 0 | 19.364±0.006 |
| S_01 | 0.5 | 21.91±1.23 |
| S_02 | 1 | 28.39±2.03 |
| S_03 | 2 | 27.92±1.29 |
| S_04 | 4 | 39.71±4.38 |
| S_05 | 8 | 14.00±1.74 |
| S_06 | 16 | 13.06±0.60 |
| S_07 | 32 | 12.50±0.39 |

Come si può notare sia dalla tabella 1 e sia dalle figure SEM (vedi figura 5), all'aumentare del tempo di riduzione si tende a ridurre completamente lo strato di ITO in nanoparticelle di indio metallico. Per un

tempo di riduzione inferiore ai 6 secondi lo strato di ITO è ancora presente in maniera uniforme, ma data la riduzione si ha un aumento della sheet resistance e dopo tale tempo di riduzione l'ITO non è più compatto (vedi figura 5.e) e la sheet resistance tende a diminuire e all'aumentare ulteriormente del tempo di riduzione e tende al valore della sheet resistance del substrato di silicio.

Nella tabella 1.b si riportano i valori di sheet resistance di campioni di ITO ridotti riducendo i tempi di riduzione e alzando la densità di corrente ma, tenendo costante la carica totale.

Tabella 2.b: Sheet Resistance degli strati di ITO (225°C) ridotto con tempi inferiore al secondo

| Campioni | Tempo di riduzione [s] | Carica totale [mC/cm ²] | Sheet Resistance [Ω/□] |
|-----------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Silicon | - | - | 11.3 |
| ITO | 0 | - | 19.8 |
| 80mA/cm ² | 0.5 | 40 | 24.8 |
| 100mA/cm ² | 0.4 | 40 | 30.6 |
| 200mA/cm ² | 0.2 | 40 | 31.7 |

Come è possibile notare rispetto al campione s_04 di tabella 1.a per tutti i campioni la sheet resistance ottenuta è più bassa e questo indica che aumentare la corrente e ridurre i tempi riduce leggermente i difetti dell'ITO.

Nella figura 9 viene riportata l'analisi EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) in cui si mostra che le particelle ottenute dalla fase di riduzione sono prevalentemente metalliche e nello specifico una fase ricca di Indio.

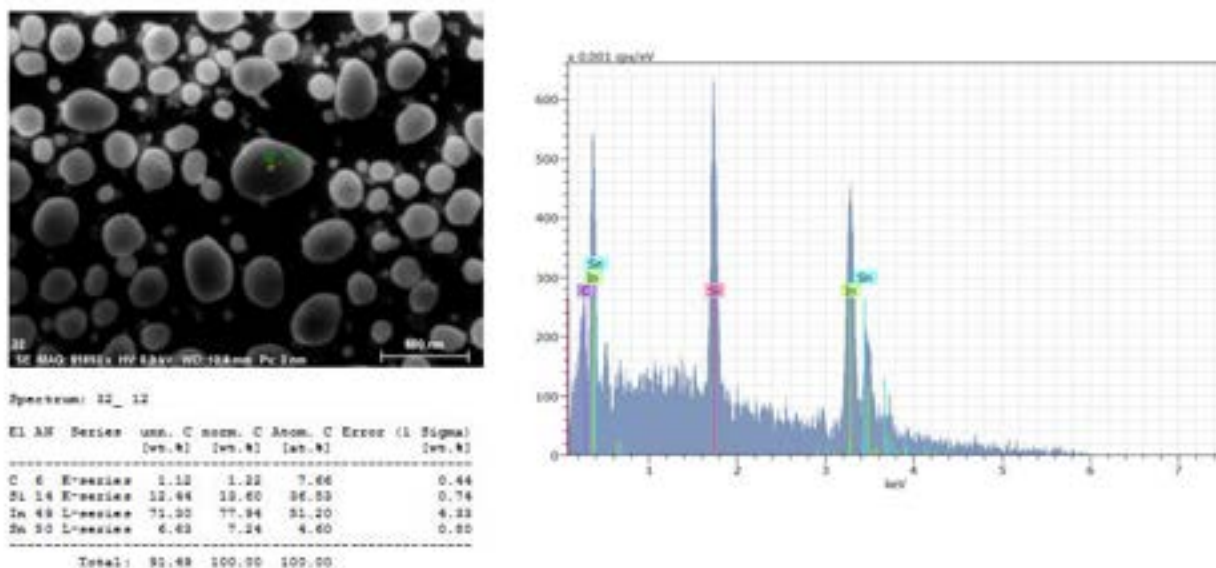


Figura 9: Microanalisi EDX delle particelle ottenute per riduzione dell'ITO a 10mA•cm²

2.2.2 Plating di rame, adesione e ρc

I motivi della tecnica di riduzione sono stati ricercati al fine garantire un contatto metallico (i.e. In) al rame depositato per via elettro-chimica. Questo in considerazione che le adesioni tra metalli è di norma non problematica, mentre è noto che l'adesione tra un ossido e un metallo non è in genere buona. La problematica che è stata studiata è stata quella relativa all'adesione migliore del rame in funzione dei temi

di riduzione dell'ITO e alla ricerca di resistenza specifiche di contatto tra rame e ITO inferiori agli obiettivi richiesti dal progetto.

I risultati di cui si riportano i dati relativi alla resistenza specifica di contatto e adesione sono ottenuti utilizzando tempi di riduzione pari a 4 secondi con correnti di 10mA/cm² e depositando 10 micron di rame elettrolitico.

In figura 10 si riportano le misure per due campioni diversi, mediante tecnica TLM (Transmission Line Method), di campioni di ITO ridotti per 4 secondi con rame di 10 micron elettro-depositato

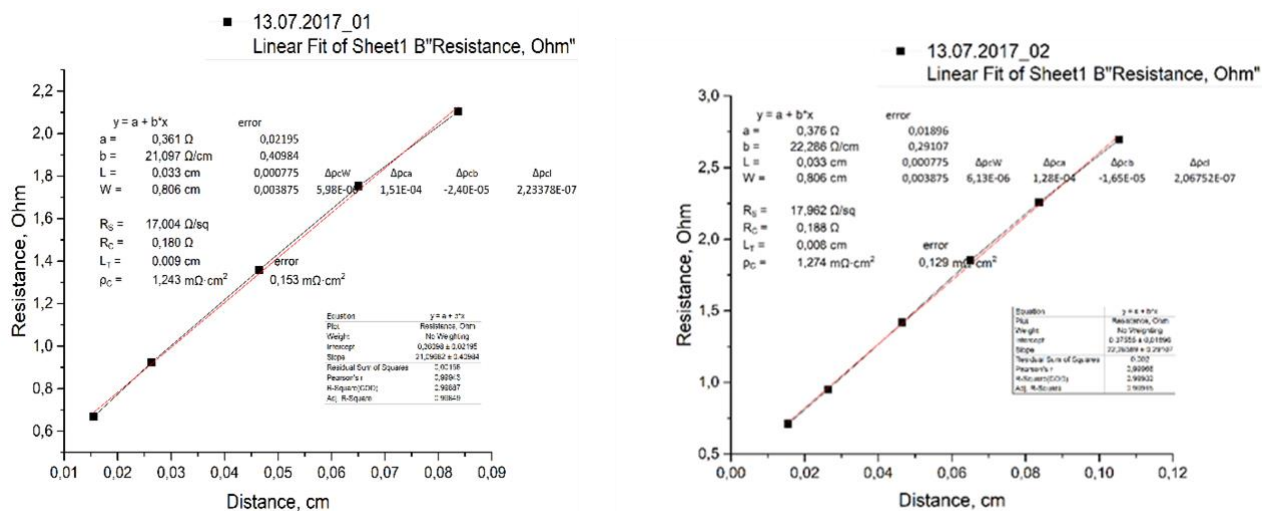


Figura 10: misure TLM per la determinazione delle resistenze specifiche di contatto

Eseguendo varie misure su diversi campioni sempre con ITO ridotto per 4 secondi e depositando 10 micron di rame le misure sono state alquanto stabili e ripetitive con valori prossimi a quelle riportate in figura 10. Il valore medio delle misure ha fornito:

$$\rho_c = 1.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ +/- } 0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

In figura 11 viene riportata l'andamento del peel-test eseguito su campioni processati nelle medesime condizioni ai campioni che hanno fornito il valore di ρ_c appena sopra riportato.

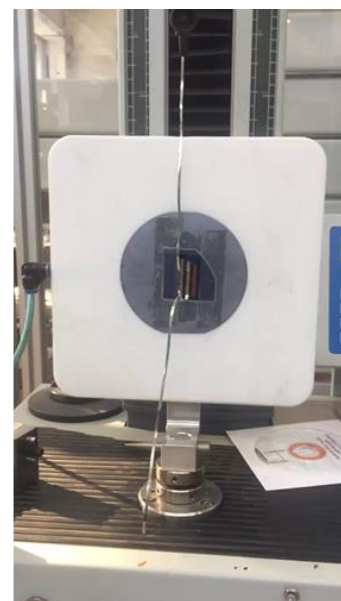
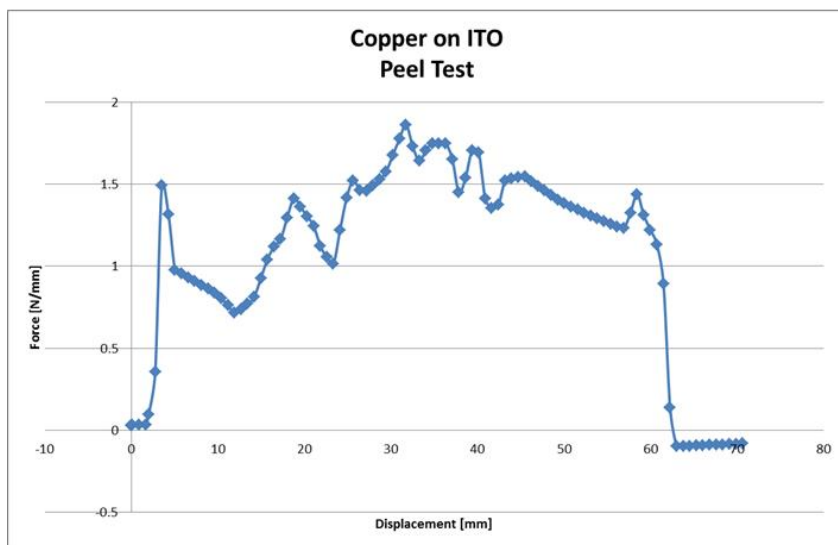


Figura 11: Peel test di campioni ITO ridotti per 4 secondi e con rame spesso 10 micron elettro-depositato

La determinazione del valor medio del grafico di figura 11 fornisce un'adesione pari a **1.13N/mm**.

2.2.3 Analisi dei campioni e processi di ottimizzazione

Nella figura 12 viene riportata una sezione al SEM ottenuta mediante FIB (Focus Ion Beam) in cui si vede il rame depositato sul ITO ridotto a 10mA/cm^2 per 4 secondi e di cui si sono misurate resistenza specifica di contatto e adesione riportate nei paragrafi precedenti.

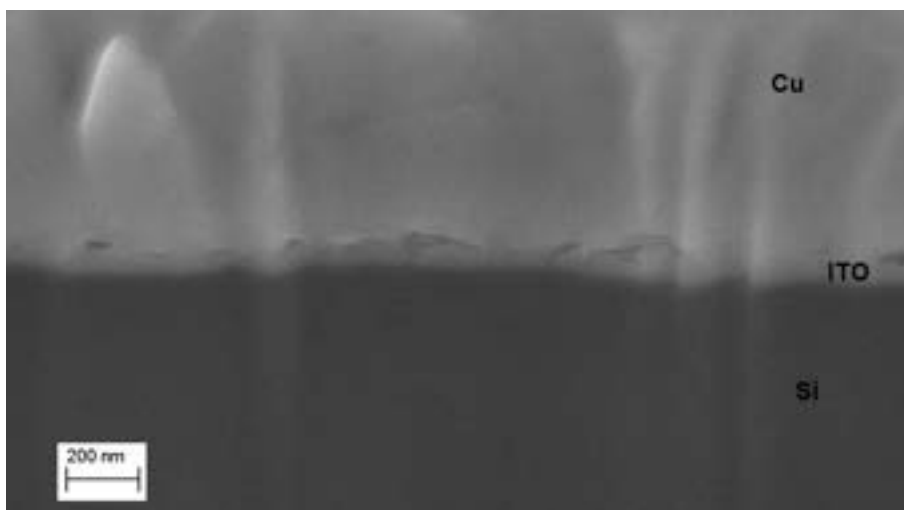


Figura 12: Sezione FIB di rame depositato su ITO ridotto

Dall'immagine SEM si nota l'assenza delle nanoparticelle di Indio ottenute dalla riduzione dell'ITO. Eseguendo quindi dei test di immersione di campioni di ITO ridotto nella soluzione di solfato di rame utilizzata per il plating si è riscontrato che l'acido solforico dissolve le nanoparticelle di indio ridotto. Questo comporta quindi che il meccanismo di adesione è prevalentemente dovuto a interlocking meccanico del rame all'interno dei bordi di grano dell'ITO ridotto. Al fine di aumentare ulteriormente l'adesione e la resistenza specifica di contatto si è quindi pensato di inserire uno strato di nickel al fine di evitare la dissoluzione delle nanoparticelle di Indio. Nella figura 13 e 14 viene mostrato un'immagine a diversi ingrandimenti di ITO ridotto a 10mA/cm^2 con Nickel depositato a 150mA/cm^2 per 2 sec

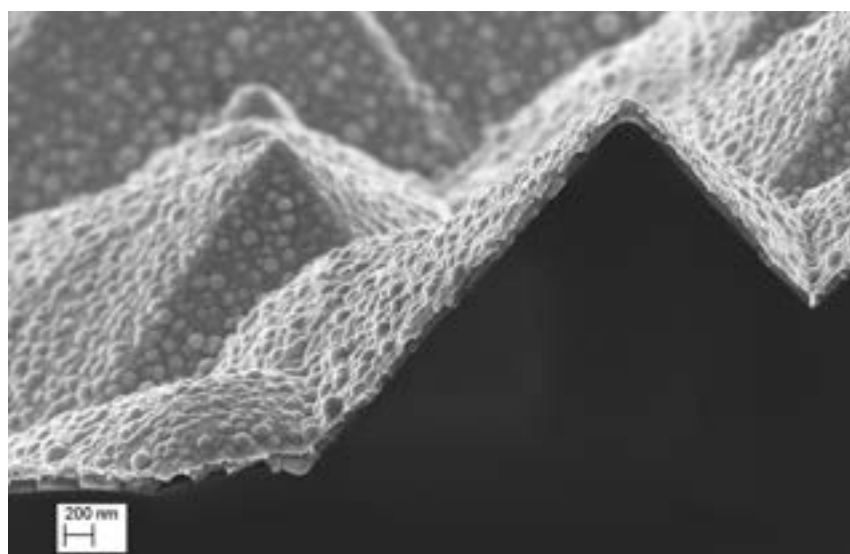


Figura 13: campione con ITO ridotto e deposito di nickel (ingrandimento 25 000)

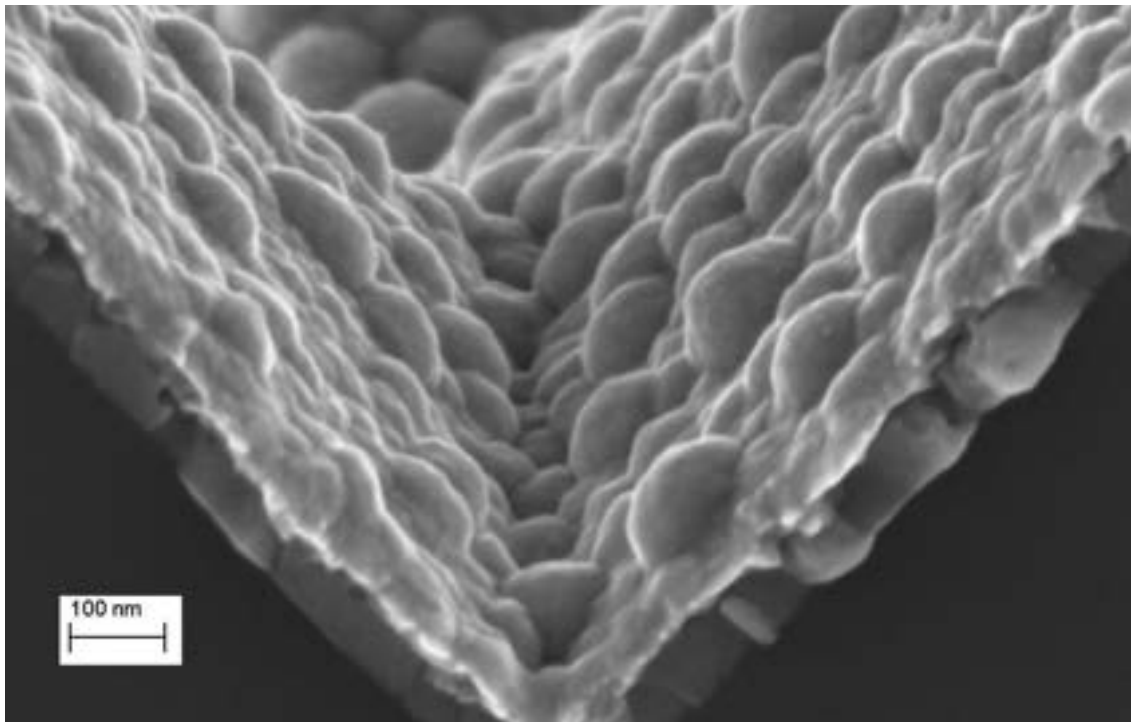


Figura 14: campione con ITO ridotto e deposito di nickel (ingrandimento 250 000)

Come si può facilmente osservare dalle foto al SEM sopra riportate si vede che il nickel ricopre in maniera conforme le nanoparticelle di Indio ottenute dalla riduzione e nella figura 15, sezione al SEM ottenuta mediante taglio FIB, viene evidenziata la qualità dell'interfaccia tra ITO ridotto e nickel.

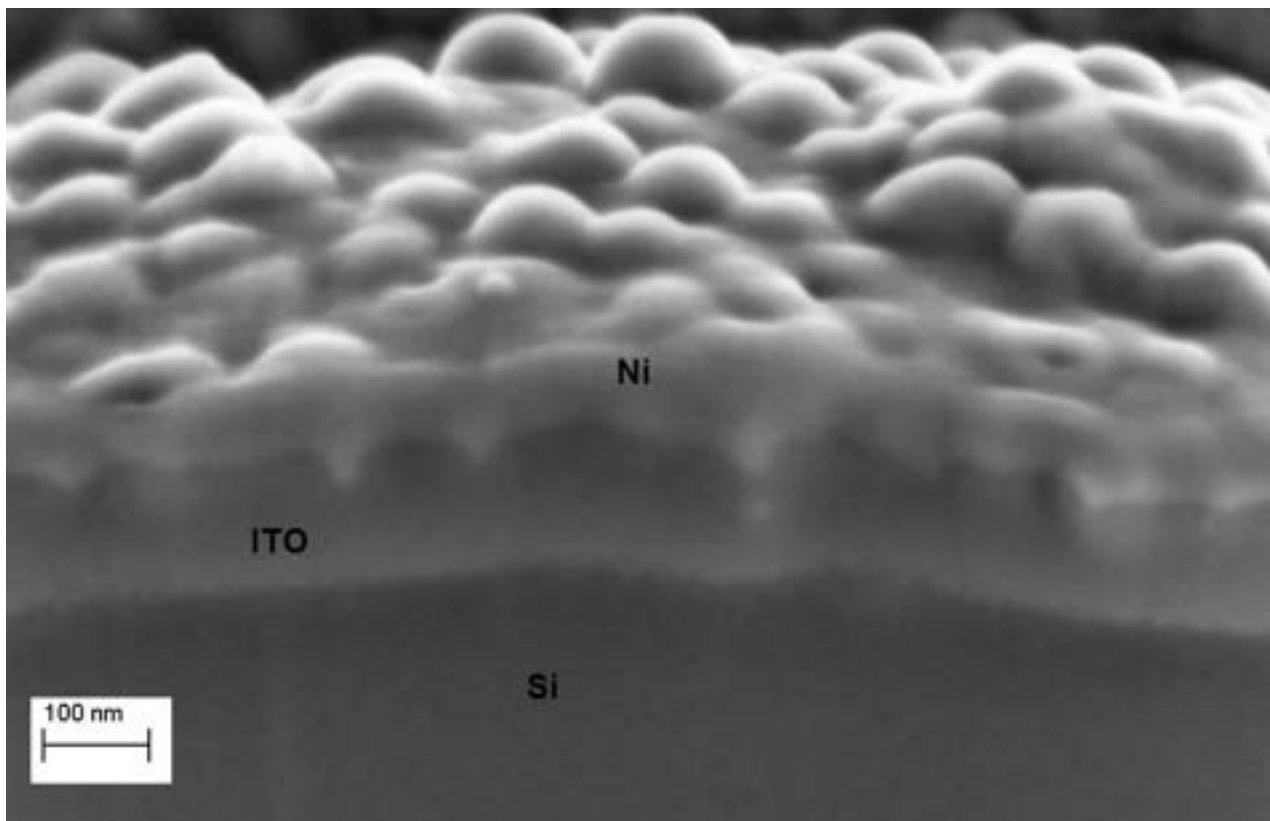


Figura 15: Sezione al FIB di ITO ridotto con deposito di Nickel

Si è inoltre verificato che il nickel facesse da barriera per la diffusione dell'Indio. I campioni con la riduzione dell'ITO e nickel elettro-depositato sono stati trattati termicamente a 180°C per due minuti e quindi osservati al SEM per verificare che le nanoparticelle di indio fossero ancora presenti, confermando così l'effetto barriera da parte del Nickel. Si deve considerare che la temperatura di fusione dell'Indio è di 156 °C.

Nella figura 16 e figura 17 sono mostrate le foto al SEM del campione ridotto e trattato termicamente ed è evidente la presenza delle nanoparticelle di Indio.

Le nuove misure di resistenza specifica di contatto e adesione con lo strato di nickel e 10 micron di rame sono "in progress" e le aspettative sono di ottenere risultati migliori di quelli presentati sino ad ora.

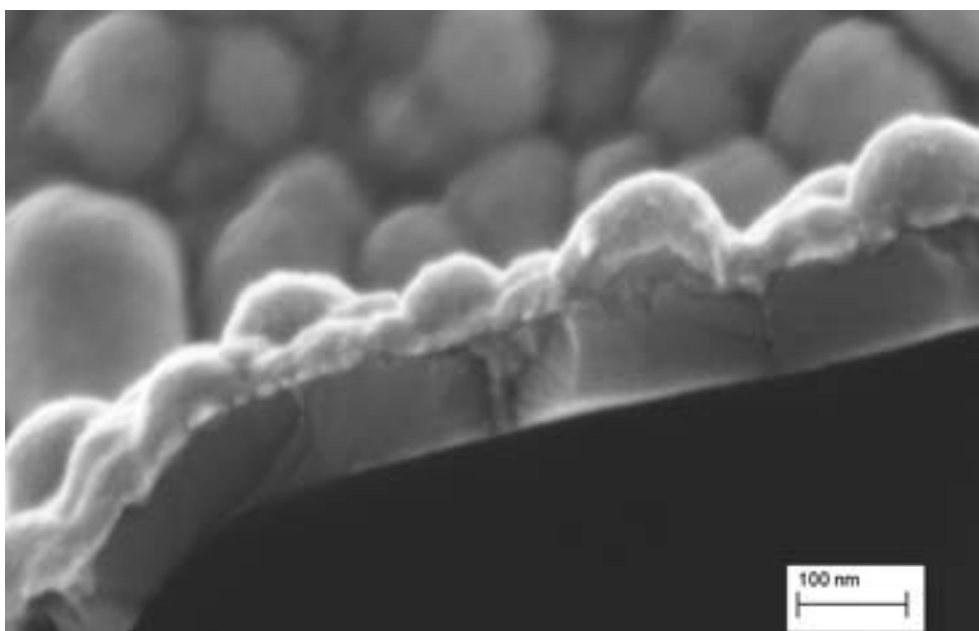


Figura 16: ITO ridotto e deposito di Nickel dopo trattamento termico (ingrandimento 150 000)

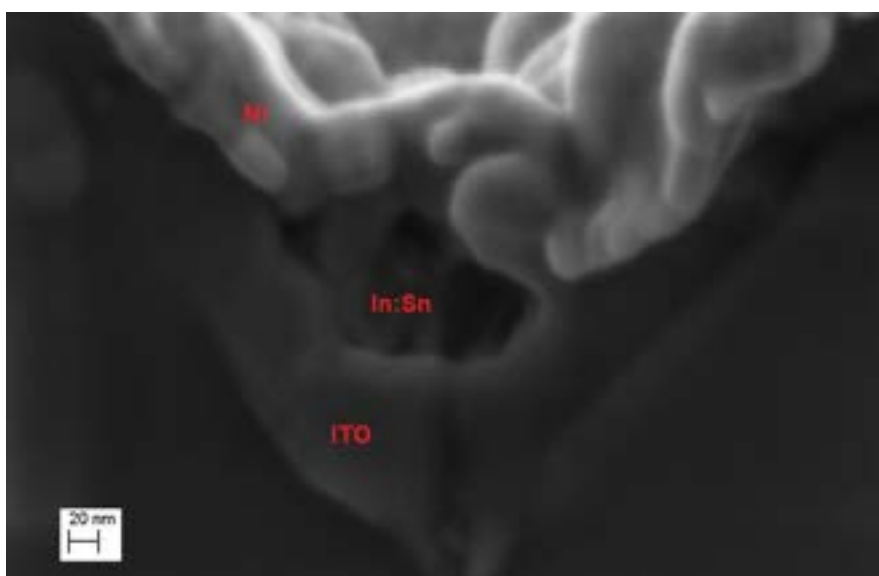


Figura 17: ITO ridotto e deposito di Nickel dopo trattamento termico (ingrandimento 500 000)

3 Cost Of Ownership

Il Cost of Ownership (CoO), in italiano costo di proprietà o costo di possesso, è un approccio utilizzato per determinare il costo complessivo di un sistema di produzione inclusi i costi associati al funzionamento e alla manutenzione del sistema, durata e uso operativo del sistema. Oggigiorno, sempre di più le decisioni sull'acquisto di beni strumentali (macchinari, attrezzature, componenti e impianti) sono influenzate dall'analisi del CoO.

Nell'ambito del fotovoltaico il concetto di CoO si è affacciato in ritardo rispetto al mercato dei semiconduttori ma, vista la crisi del settore, è diventato un must determinare il CoO per poter dialogare con possibili clienti. Lo standard che viene adottato nell'ambito del fotovoltaico proviene dai semiconduttori ed è lo standard E10, E35 e E79 della SEMI.

Nelle trattative di vendita in tutta la catena del valore del fotovoltaico, fornitori di attrezzature e aziende di produzione sono sempre di fronte al fatto che i clienti si concentrano nei costi di acquisizione semplici e non analizzano i fattori determinanti per la redditività delle singole offerte. Un'analisi completa dovrebbe includere il progetto di investimento, con tutte le sue implicazioni finanziarie dirette e indirette attraverso l'intero ciclo di vita. Nella maggior parte dei casi, i produttori di macchinari non sono in grado di fornire una corrispondente analisi, poiché non possiedono le informazioni necessarie sui programmi di produzione programmati del cliente. Tuttavia, considerando che i costi di acquisizione contribuiscono solo a una frazione dei costi totali che maturano attraverso l'intero ciclo di vita del bene d'investimento, i costi operativi e la loro proporzione ai costi di acquisizione devono essere presi in considerazione.

Il CoO sviluppato rispecchia gli standard SEMI e prende in considerazione i fattori più importanti che incidono per circa il 95% del CoO finale come: Costo macchinari, avviamento impianto, costo immobili, utenze, materie prime, gestione macchinari e operatori di linea.

Nella tabella 2, sono riportati tutti i parametri utilizzati per il calcolo del costo delle materie prime sia con tecnica tradizionale (paste d'argento) e sia con la tecnica di elettro-plating utilizzando mascheratura con dry-film o pellicola di cera sintetica. Il dry-film sono fogli di photoresist con spessori da 20 a 100 micron a basso costo utilizzati nella produzione industriale dei circuiti stampati, mentre la pellicola di cera sintetica (polyethylene wax) è usata per proteggere le celle durante i processi chimici di metallizzazione e le aperture vengono fatte mediante tecnica laser.

Tabella 3: Parametri costi gestione materie prime

| | | |
|---|-----------|------|
| Costo Argento [\$/kg] | 640 | |
| Costo Alluminio [\$/kg] | 15 | |
| Cambio €-\$ | 1,070 | |
| Consumo pasta Ag. [mg/cm ²] | 4,25 | |
| Contenuto Ag.Pasta Fronte | 80% | |
| Contenuto Ag.Pasta Retro | 40% | |
| Costo pasta Fronte [\$/mg] | 0,0006656 | |
| Costo pasta Retro [\$/mg] | 0,0003328 | |
| Costo Dryfilm mq [€] | 0,80000 | |
| Costo Cera mq [€] | 0,22000 | |
| Costo Rim.Nitruro Lt. [€] | 30,00000 | |
| Costo Sil.Poroso Lt. [€] | 30,00000 | |
| Costo Sviluppo DF [€/mq] | 0,08000 | |
| Costo Rimozione DF [€/mq] | 0,12000 | |
| Costo Apertura Cera [€/mq] | 0,00138 | |
| Costo Rimozione Cera [€/mq] | 0,00001 | |
| Costo Cu 1mic/dmq [€] | 0,00045 | |
| Costo Ni 1mic/dmq [€] | 0,00045 | |
| Costo Tin 1mic/dmq [€] | 0,00045 | |
| Dim. contatto fronte | 10% | |
| Dim.contatto retro | 30% | |
| Produzione [Watt] | 100000000 | |
| Eff. Cella [%]-[watt] | 18,58% | 4,52 |
| Vendita €/Watt | 0,320 | |
| Superficie cella [mq] | 0,0256 | |
| Numero celle 6" | 22115924 | |
| Giorni produzione | 310 | |
| Ore per giorno produzione | 24 | |
| Celle ora / secondi per cella | 2973 | 1,21 |

Tabella 4: costi pasta di argento

| Argento | % | Quantità Ag. [mg/cella] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|----------------|--------|-------------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Finger | 39,47 | 39,66 | 0,02640 | 0,02467 | 583.849,19 | 545.653,45 |
| Bus Frontali | 29,31 | 29,45 | 0,01960 | 0,01832 | 433.551,38 | 405.188,20 |
| Bus Posteriori | 31,22 | 31,37 | 0,01044 | 0,00976 | 230.852,03 | 215.749,56 |
| | 100,00 | 100,48 | 0,05644 | 0,05275 | 1.248.252,60 | 1.166.591,22 |

Nella tabella 3 si evidenziano i costi necessari per la pasta di argento, utilizzata con tecnica tradizionale, per una produttività pari a 100MWp. Tale capacità produttiva si utilizzerà poi anche per il calcolo delle materie prime necessarie per il processo di elettro-plating.

I valori riportati sono considerati con riferimento all'anno 2015 ed evidenziati dal "International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV)".

Tabella 5: costi pasta di alluminio

| Retro Alluminio | Quantità Al. [g/ cella] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Standard | 1,60 | 0,0240 | 0,0224 | 530.782,18 | 496.058,11 |
| Elettro-plating | 1,15 | 0,0173 | 0,0161 | 381.499,69 | 356.541,77 |
| Risparmio | | 0,0068 | 0,0063 | 149.282,49 | 139.516,34 |

Nella tabella 4 notiamo come la tecnologia di elettro-plating aiuti ad abbattere anche i costi degli altri materiali usati come per esempio la pasta di alluminio in quanto la quantità da applicare nella cella solare risulta inferiore grazie alla geometria e funzionalità differente, creando conseguentemente benefici indiretti.

Tabella 6: costi materiali per elettro-plating – Retro della cella

| Retro Chimica | Spessore [micron] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|----------------------|-------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Cu | 0,00 | 0,0000000 | 0,0000000 | 0,00 | 0,00 |
| Tin | 3,00 | 0,0001386 | 0,0001295 | 3.064,94 | 2.864,43 |
| Nikel | 15,00 | 0,0006929 | 0,0006476 | 15.324,71 | 14.322,16 |
| | 18,00 | 0,0008315 | 0,0007771 | 18.389,66 | 17.186,59 |

Tabella 7: costi materiali per elettro-plating – Fronte della cella con dry-film

| Fronte Dryfilm | Superficie cella [mq] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Dryfilm | 0,0256 | 0,0219136 | 0,0204800 | 484.639,52 | 452.934,13 |
| | | 0,0219136 | 0,0204800 | 484.639,52 | 452.934,13 |

| Fronte Chimica | Consumo [Lt] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-----------------------|--------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Rimozione nitruro | 0,000060 | 0,0019260 | 0,0018000 | 42.595,27 | 39.808,66 |
| Silicio poroso | 0,000020 | 0,0006420 | 0,0006000 | 14.198,42 | 13.269,55 |
| | 0,000080 | 0,0025680 | 0,0024000 | 56.793,69 | 53.078,22 |

| Fronte Metalli | Spessore [micron] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-----------------------|-------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Tin | 3,00 | 0,0002584 | 0,0002415 | 5.714,79 | 5.340,92 |
| Cu | 15,00 | 0,0012920 | 0,0012075 | 28.573,93 | 26.704,61 |
| Nikel | 0,30 | 0,0000258 | 0,0000241 | 571,48 | 534,09 |
| | 18,30 | 0,0015762 | 0,0014731 | 34.860,19 | 32.579,62 |

| Fronte Chimica Dryfilm | Superficie cella [mq] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Sviluppo | 0,02560 | 0,0021914 | 0,0020480 | 48.463,95 | 45.293,41 |
| Rimozione | 0,02560 | 0,0032870 | 0,0030720 | 72.695,93 | 67.940,12 |
| | | 0,0054784 | 0,0051200 | 121.159,88 | 113.233,53 |

In tabella 5 e tabella 6 sono riportati i costi, separatamente per il retro e per il fronte della cella, delle materie prime con la tecnologia di elettro-plating adottando il materiale "dry-film" come elemento di mascheratura.

Tabella 8: cella solare (Rif-cSi) con processo utilizzando Dry Film come maschera

| | Tecnologia tradizionale solo costo Argento + Alluminio [\$/cella] | Elettrodeposizione con dry-film [\$/cella] | Risparmio [\$/cella] |
|-------------------|---|--|----------------------|
| CoO back | 0,0344 | 0,0288 | 0,0056 |
| CoO front | 0,0460 | 0,0602 | -0,0142 |
| Aumento eff. 0,8% | | 0,0127 | 0,0127 |

In riferimento alla Tabella 7, che fa riferimento al CoO e ai dati riportati da tabella 2 a tabella 6, il margine rispetto alla tecnologia attuale utilizzando elettrodeposizione con mascheratura "dry-film", è così stimato:

Risparmio = Risparmio CoO back + Risparmio CoO front + Aumento eff. 0,8% = 0,0056 – 0,0142 + 0,0127 = **0,0041 \$/cella**

Tabella 9: costi materiali per elettro-plating – Fronte della cella con cera

| <i>Fronte Cera</i> | Superficie cella [mq] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|--------------------|-----------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Cera | 0,0256 | 0,0060262 | 0,0056320 | 133.275,87 | 124.556,89 |
| | | 0,0060262 | 0,0056320 | 133.275,87 | 124.556,89 |

| <i>Fronte Chimica</i> | Consumo [Lt] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-----------------------|--------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Rimozione nitruro | 0,000060 | 0,0019260 | 0,0018000 | 42.595,27 | 39.808,66 |
| Silicio poroso | 0,000020 | 0,0006420 | 0,0006000 | 14.198,42 | 13.269,55 |
| | 0,000080 | 0,0025680 | 0,0024000 | 56.793,69 | 53.078,22 |

| <i>Fronte Metalli</i> | Spessore [micron] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-----------------------|-------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Tin | 3 | 0,0002584 | 0,0002415 | 5.714,79 | 5.340,92 |
| Cu | 15 | 0,0012920 | 0,0012075 | 28.573,93 | 26.704,61 |
| Nikel | 0,3 | 0,0000258 | 0,0000241 | 571,48 | 534,09 |
| | 18,3 | 0,0015762 | 0,0014731 | 34.860,19 | 32.579,62 |

| <i>Fronte Processo Cera</i> | Superficie cella [mq] | Costo [\$/cella] | Costo [€/cella] | Costo [\$/Mw] | Costo [€/Mw] |
|-----------------------------|-----------------------|------------------|-----------------|---------------|--------------|
| Apertura | 0,02560 | 0,0000378 | 0,0000353 | 836,00 | 781,31 |
| Rimozione | 0,02560 | 0,0000003 | 0,0000003 | 6,06 | 5,66 |
| | | 0,0000381 | 0,0000356 | 842,06 | 786,97 |

Nella tabella sono riportati i costi per il fronte della cella, delle materie prime con la tecnologia di elettro-plating adottando il materiale "cera" come elemento di mascheratura.

Tabella 10: cella solare (Rif-cSi) con processo utilizzando "cera" come maschera

| | Tecnologia tradizionale solo costo Argento + Alluminio [\$/cella] | Elettrodeposizione con Cera [\$/cella] | Risparmio [\$/cella] |
|-------------------|---|--|----------------------|
| CoO back | 0,0344 | 0,0288 | 0,0056 |
| CoO front | 0,0460 | 0,0388 | 0,0072 |
| Aumento eff. 0,8% | | 0,0127 | 0,0127 |

In riferimento alla Tabella 8 che fa riferimento al CoO e ai dati riportati dalle Tabelle da 2 a 7, il margine rispetto alla tecnologia attuale (screen printing) e utilizzando elettrodeposizione con mascheratura "cera", è così stimato:

Risparmio = Risparmio CoO back + Risparmio CoO front + Aumento eff. 0,8% = 0,0056 + 0,0072 + 0,0127 = **0,0255 \$/cella**

Dai calcoli sopra enunciati si evidenzia che il costo totale dei processi che utilizzano il plating di rame anche in presenza di processi di mascheratura possa risultare economicamente vantaggioso anche solo

paragonata al risparmio della materia prima, pasta di argento. Questo però è da considerare rispetto ad un consumo di 160g/cella di pasta d'argento.

4 Conclusioni

In conclusione il progetto ha studiato, analizzato e adottato una tecnica di riduzione del ITO al fine di raggiungere gli obiettivi preposti dalla ricerca.

Tali obiettivi sono stati raggiunti ottenendo:

| Descrizione risultati | Dati sperimentali progetto | Obiettivo progetto |
|----------------------------------|--|--|
| Adesione rame diretta su ITO | v.m. 1.13N/mm | $\geq 1\text{N/mm}$ |
| Resistenza specifica di contatto | $\rho_c = 1.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ | $\leq 2\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ |

Introducendo uno strato di nickel prima della deposizione diretta del rame si è verificato che il nickel evita la diffusione dell'ITO e sono in fase di realizzazione le nuove misure di resistenza specifica di contatto e adesione.

L'utilizzo del rame in alternativa all'argento è sicuramente vantaggioso per le celle solari Ref-cSi fintanto sia possibile depositarlo senza l'utilizzo di maschere di protezione. Ad ogni modo la tecnica del CoO ha mostrato che a seconda delle quantità di argento che vengono usate per cella solare l'utilizzo di maschere di protezione durante la fase di plating può portare vantaggi economici riducendo i costi della cella solare.

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

Indici Scopus: h-index 12; pubblicazioni 117; citazioni totali 581

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-INFN) del progetto SMART (Small Motor Aerospace Technology) finanziato dall'Agenzia Spaziale Italiana (budget Euro 125.000,00).
- * 2003-2005, Responsabile scientifico per CNR-INFN 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-INFN 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-INFN del progetto "Sviluppo su nuovi substrati in Al / Al₂O₃ per moduli elettronici di potenza" finanziato da Semikron Electronic GmbH, (budget Euro 50.000,00)
- * 2004-2008, Responsabile scientifico del CNR-INFN 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-INFN 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 Galileo 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

Estratto di 5 pubblicazioni

- 1) Kholostov Konstantin, Serenelli Luca, Izzi Massimo, Tucci Mario, Bernardi Dario, Balucani Marco (2016). Electroplated Nickel/Tin Solder Pads for Rear Metallization of Solar Cells. IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, p. 1-8, ISSN: 2156-3381, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2506408
- 2) K. Kholostov, L. Serenelli, M. Izzi, M. Tucci, M. Balucani (2015). Electroplated contacts and porous silicon for silicon based solar cells applications. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY, vol. 194, p. 78-85, ISSN: 0921-5107, doi: 10.1016/j.mseb.2015.01.002
- 3) Balucani M. et al (2015) A new approach: Low cost masking material and efficient copper metallization for higher efficiency silicon solar cell, 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015
- 4) Balucani M., Kholostov K., Varlamava V., Palma F., Izzi M., Serenelli L., Tucci M. (2015). Porous silicon solar cells. In: IEEE-NANO 2015 - 15th International Conference on Nanotechnology. p. 724-727, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., ISBN: 9781467381550, ita, 2015, doi: 10.1109/NANO.2015.7388710
- 5) Balucani M., Kholostov K., Nenzi P., Crescenzi R., Ciarniello D., Bernardi D., Serenelli L., Izzi M., Tucci M. (2013). New selective processing technique for solar cells. ENERGY PROCEDIA, vol. 43, p. 54-65, ISSN: 1876-6102, doi: 10.1016/j.egypro.2013.11.088