



Ricerca di Sistema elettrico

# Metallizzazione mediante tecniche di plating localizzato ed analisi economica della sostituzione delle paste di Ag con il plating di rame per celle solari ad eterogiunzione

M. Balucani, S. Quaranta, M. Tucci

METALLIZZAZIONE MEDIANTE TECNICHE DI PLATING LOCALIZZATO ED ANALISI ECONOMICA DELLA SOSTITUZIONE DELLE PASTE DI AG CON IL PLATING DI RAME PER CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA


Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

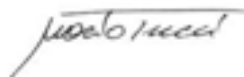
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si – Subtask b.1: Ottimizzazione dell'architettura della cella solare a eterogiunzione di silicio per l'utilizzo in celle tandem

Responsabile del Progetto: Dr. Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Metallizzazione mediante tecniche di plating localizzato ed analisi economica della sostituzione delle paste di Ag con il plating di rame per celle solari ad eterogiunzione

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Mario Tucci



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

## Indice

Sommario .....	4
1 Introduzione .....	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati .....	6
3 Primo prototipo di cella.....	15
4 Analisi economica .....	16
5 Conclusioni .....	17
6 Riferimenti bibliografici.....	17
Appendice.....	19

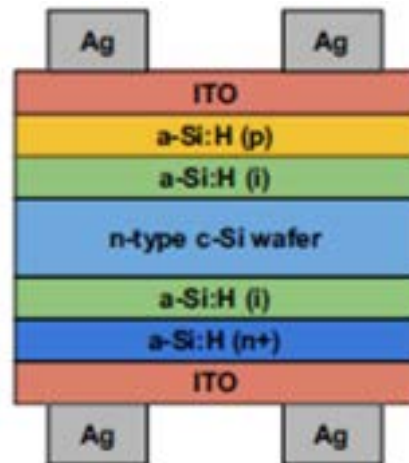
## Sommario

L'attività di ricerca svolta si è focalizzata sullo sviluppo di tecniche di metallizzazione elettrochimica (electroplating) per celle solari ad eterogiunzione silicio cristallino-silicio amorfo. Un processo a tre stadi (riduzione catodica, elettrodeposizione di uno strato sottile di nichel, ed electroplating di un film spesso di rame) è stato applicato per la formazione dei contatti frontali della cella. La riduzione tramite acido cloridrico o acido metansulfonico del conduttore trasparente (ITO) e le successive metallizzazioni con nichel e rame hanno prodotto una buona adesione (valore medio del peel test pari a 2.50 N/mm) e bassi valori di resistenze di contatto (0.43 mΩ cm<sup>2</sup>). Inoltre, tecniche di "pulse reverse plating" e la formulazione di bagni galvanici specifici per la deposizione di rame ad alte densità di correnti > 500 mA/cm<sup>2</sup>) hanno prodotti buoni risultati in termini di purezza, adesione e ordine strutturale dei film. Tali risultati sono nettamente superiori rispetto a quelli ottenuti con soluzioni commerciali (e.g. SC-40, Enthone).

Una prima cella prototipale è stata quindi realizzata riducendo ITO, depositando circa 200nm di Ni e 10 micron di Cu. I finger sono larghi 90 micron con un pitch di 2mm e le misure hanno mostrato: efficienza 19.37%; FF 79.57%; Jsc 37.61 mA/cm<sup>2</sup>; Voc 647.3mV

## 1 Introduzione

Nell'ambito del progetto in questione, riguardante la fabbricazione di celle solari ad eterogiunzione (vedi Fig.1) basate sull'interfaccia silicio cristallino (c-Si)-silicio amorfo (a-Si), è stata studiata una tecnica di metallizzazione elettrochimica (electroplating) finalizzata a rimpiazzare i tradizionali contatti in argento ottenuti tramite serigrafia, con l'obiettivo di ridurre i costi complessivi di produzione.



**Figura 1. Schema di una cella solare ad eterogiunzione prodotta presso i laboratori ENEA ed utilizzata per testare i processi di metallizzazione elettrochimica. Le tecniche di "electroplating" sviluppate nel corso della seguente ricerca volgono alla completa sostituzione dei contatti in argento serigrafato rappresentati nella figura.**

Inoltre, nelle celle ad eterogiunzione, temperature massime di processo superiori ai 200°C rischiano di danneggiare gli strati di passivazione costituiti da silicio amorfo. Questo comporta la scelta di paste di argento con un contenuto nettamente maggiore di Ag e con dimensioni delle particelle inferiori. Sfortunatamente, tale approccio comporta un aumento del costo e un utilizzo maggiore di argento, espresso in grammi per cella, al fine di ottenere resistenze specifiche di contatto nell'ordine dei  $4 \times 10^{-8} \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Tra le possibili strategie volte alla metallizzazione sia del fronte e sia del retro delle celle solari ad eterogiunzione, è stata studiata una possibile tecnica di riduzione elettrochimica dell'ossido di indio-stagno (ITO) al fine di migliorare l'adesione del rame elettro-depositato e la resistenza specifica di contatto. L'obiettivo imposto dal progetto era di raggiungere:

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

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 ( $\text{AlCl}_3$  e  $\text{GdCl}_3$ ) e solfati ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 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 che viene trasformato 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 dalla difettività 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  $\text{OH}\cdot$  e  $\text{Cl}\cdot$  necessarie per la rottura del legame In-O [3]. Contemporaneamente, i bordi 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].

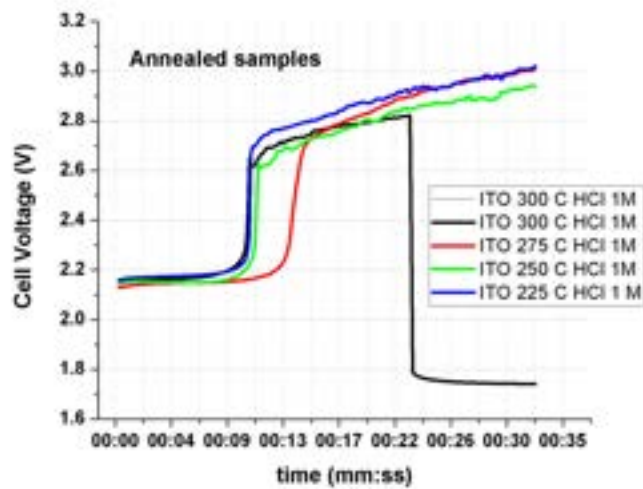
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

La presente metodologia di metallizzazione consta di tre successivi "step" di elettrodeposizione:

- 1) **Riduzione catodica ITO.** Bassi valori di resistenza di contatto all'interfaccia ITO/metallo sono indispensabili per evitare fenomeni dissipativi che diminuiscono l'efficienza di conversione energetica del dispositivo fotovoltaico. 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. L'approccio utilizzato nel presente studio si basa sulla riduzione dell'ITO mediante l'applicazione di un impulso (della durata variabile di 0.1-4 secondi) in corrente continua (compresa tra i 10 e i 320 mA/cm<sup>2</sup>) e in ambiente acido (soluzioni di HCl o acido metansulfonico a concentrazioni 1M e 4 M rispettivamente).
- 2) **Deposizione di uno strato protettivo di nickel (≈100 nm).** Uno strato intermedio di Ni viene interposto tra l'ITO ridotto e la successiva copertura di Cu. Lo scopo di tale deposizione consiste sia nel migliorare la formazione di un contatto ohmico tramite la formazione di composti intermetallici In-Ni, sia nel proteggere l'indio dal susseguente attacco chimico causato dall'acido solforico presente nel bagno elettrolitico di rame.
- 3) **Metallizzazione con film spessi (≈20 μm) di rame.** L'ultimo stadio si fonda sulla deposizione ad alte densità di corrente (> 50mA/cm<sup>2</sup>) di uno strato di rame omogeneo per la saldatura delle stringhe di interconnessioni (rame rivestito di una lega di saldatura senza piombo) delle celle solari.

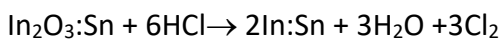
Le fasi iniziali della ricerca si sono focalizzate sullo sviluppo di una procedura "standard" di riduzione catodica, electroplating di nichel e metallizzazione con rame su film di ITO (di produzione "ENEA Casaccia") depositati tramite DC sputtering (e sottoposti a trattamento termico ad una temperatura di 225 °C) su substrati costituiti da silicio policristallino. Successivamente, si è proceduto all'applicazione di tali metodologie sull'intera struttura di celle solari di produzione ENEA al fine di produrre un dispositivo fotovoltaico completo.

La Figura 1 illustra che l'ITO formato in ENEA è in grado di resistere al processo di riduzione fino a 9 secondi dopo di che l'ITO è completamente rimosso e si nota un innalzamento immediato della tensione.

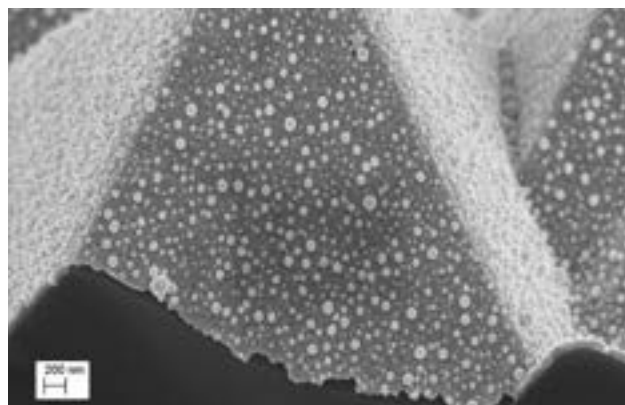


**Figura 1. Riduzione dell'ITO in HCl 1M per campioni di ITO che hanno subito diversi trattamenti di rinvenimento termico.**

Dai processi eseguiti si è evidenziato che l'erogazione di una carica totale pari a 40 mC rappresenta la condizione ideale per indurre la formazione di una fase metallica (In-Sn), costituita da nano-micro particelle di forma sferica, secondo la reazione:

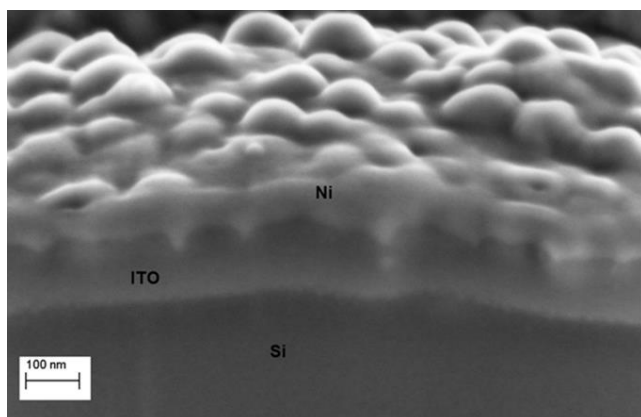


Pertanto, al fine di velocizzare il processo di riduzione una carica di 40 mC è stata applicata con un regime tempo-densità corrente pari a 80mA/cm<sup>2</sup> per 0.5 secondi. Tale procedimento ha prodotto campioni costituiti da particelle di In-Sn uniformemente distribuite sulla superficie testurizzata del silicio (senza provocare un danno eccessivo all'ITO), come illustrato in Fig. 3.



**Figura 2. ITO ridotto a 80[mA/cm<sup>2</sup>] per 0.5 [s] in una soluzione 1M di HCl (ingrandimento 50 000).**

Le successive metallizzazioni comprendenti uno strato ("buffer layer") di nickel (vedi Figura 4a) e uno di rame (vedi Figura 4b) sono state testate sia sotto il profilo dell'adesione (vedere Figura 5) sia dal punto di vista elettrico (vedere Figura 6a) e b).

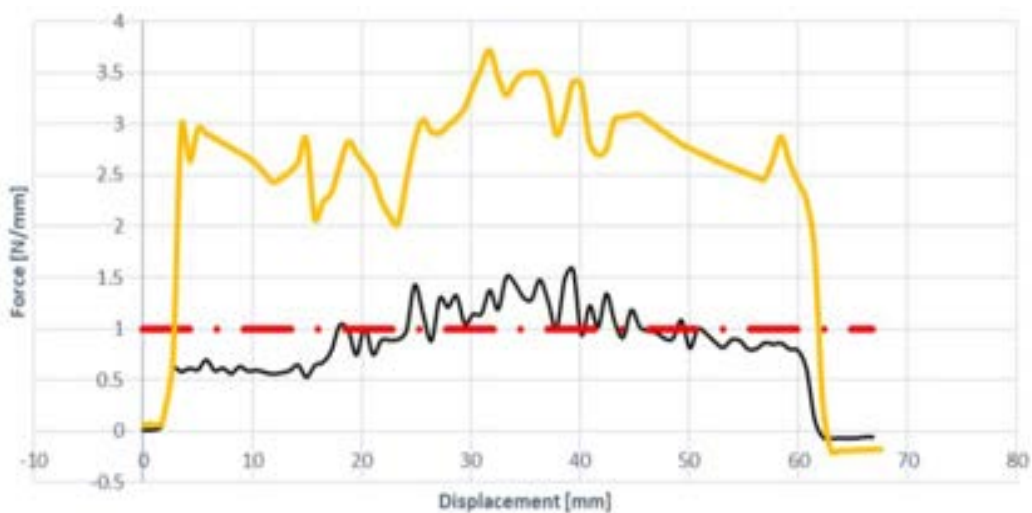


a)



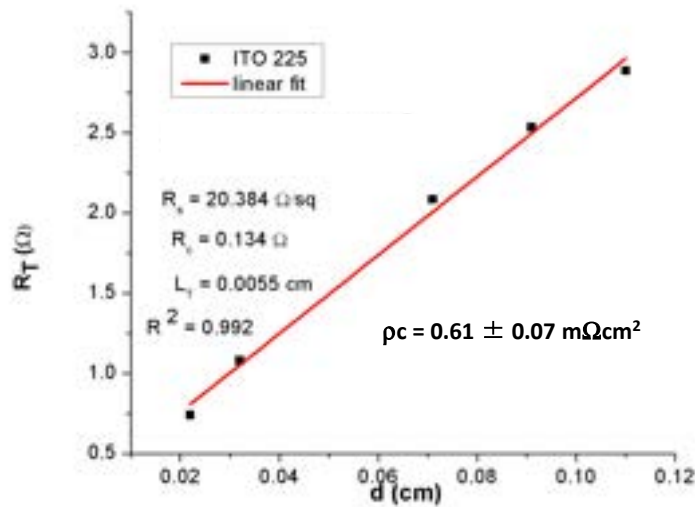
b)

Figura 3 a) Immagine SEM relativa allo strato intermedio di nickel depositato sulle "nanosfere" di In-Sn. b) Metallizzazione completa (ITO/Ni/Cu)

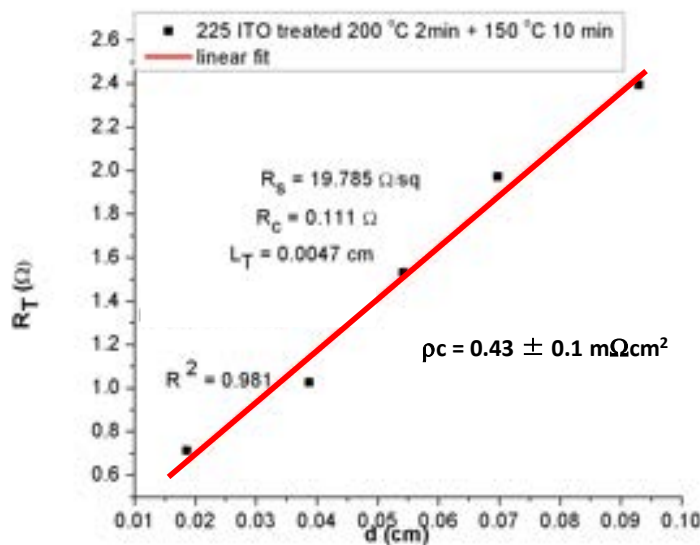


c)

Figura 4. Grafico test di adesione ("peel test") per contatti ohmici su ITO ENEA "Casaccia (trattato a 225. La linea discontinua in rosso rappresenta lo standard commercialmente accettato per l'adesione di questa tipologia di contatti (1N mm). Il contatto realizzato interponendo Ni tra la superficie dell'ITO ridotto catodicamente e lo strato superiore di rame (linea gialla) si dimostra nettamente superiore in termini di resistenza meccanica rispetto al semplice contatto ITO ridotto (In-Sn)/Cu (linea nera).



a)



b)

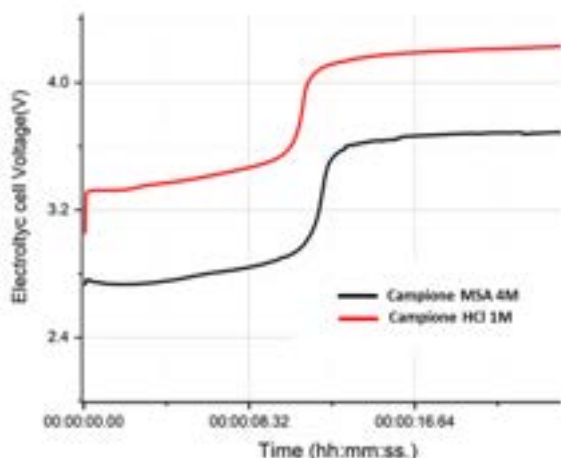
Figura 5. Grafici resistenze di contatto (resistenza vs distanza) per la metallizzazione di un contatto Si(n)/ITO (di produzione ENEA "Casaccia") La pendenza della linea retta di interpolazione dei dati sperimentali corrisponde alla resistenza di contatto specifica  $\rho_c$  ( $\Omega\text{cm}^2$ ). (a) Contatto ITO/In-Sn/Ni/Cu non trattato termicamente ( $\rho_c = 0.61 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ). (b) Contatto soggetto a due successivi: per due minuti a 200°C, 150 °C per dieci minuti ( $\rho_c = 0.43 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ).

Infatti, l'adesione si è dimostrata essere superiore a 1 N/mm (contrariamente al contatto diretto In-Sn/Cu) e la resistenza specifica di contatto  $\rho_c$  estrapolata è dell'ordine dei  $0.5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ . Contatti diretti In-Sn/Cu hanno prodotto valori di resistenze di contatto pari a  $1.3 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  (non riportati in figura). Inoltre, grazie all'interdiffusione dei metalli presenti (In, Sn, Ni, Cu) la resistenza specifica di contatto risulta migliorare quando si sottopongono i campioni a trattamento termico. Tali risultati permettono di concludere che contatti i In-Sn/Ni/Cu su campioni di ITO depositato su silicio possono costituire un approccio efficace per la metallizzazione di celle solari

Una volta dimostrata la fattibilità di una metallizzazione facente affidamento sulla riduzione dell'ITO, e sull'elettrodeposizione di Ni e Cu, si è provveduto a finalizzare questo approccio tecnologico direttamente sulle celle ad eterogiunzione di fabbricazione INES. Tuttavia, la presenza di una struttura complessa comprendente giunzioni a:Si (n) /ITO e a:Si(p) /ITO (vedi in Figura 1) e due strati passivanti costituiti da silicio amorfo idrogenato ha posto due nuove problematiche:

- Ridurre catodicamente l'ITO senza danneggiare lo strato di passivazione sottostante; Il che equivale a non alterare i tempi di ricombinazione elettrone-lacuna del dispositivo.
- Trattare elettrochimicamente ambedue le facce della cella. Per i trattamenti catodici (riduzione ed elettrodeposizione di metalli) del contatto frontale non si incontrano particolari difficoltà. Al contrario, qualsiasi tipo di trattamento catodico eseguito sul contatto posteriore implica una polarizzazione inversa della giunzione a:Si (p) /ITO. Ne consegue che la barriera di potenziale di tale interfaccia impedisce la realizzazione di tutti i trattamenti precedentemente descritti.

La prima problematica è stata affrontata mediante la sostituzione dell'acido cloridrico con l'acido metansulfonico come agente riducente. Nonostante le curve cronopotenziometriche (vedi Figura 7) indichino che il completo danneggiamento dell'ITO si verifica dopo circa 10 secondi di trattamento (a 10mA/cm<sup>2</sup>), le misure di resistenza di sheet (effettuate ad ENEA "Casaccia" mediante sistema a quattro punte) dopo la riduzione dei campioni nei due acidi (vedi Tabella 1) suggeriscono una superiorità (a parità di carica totale applicata) del trattamento mediante MSA.

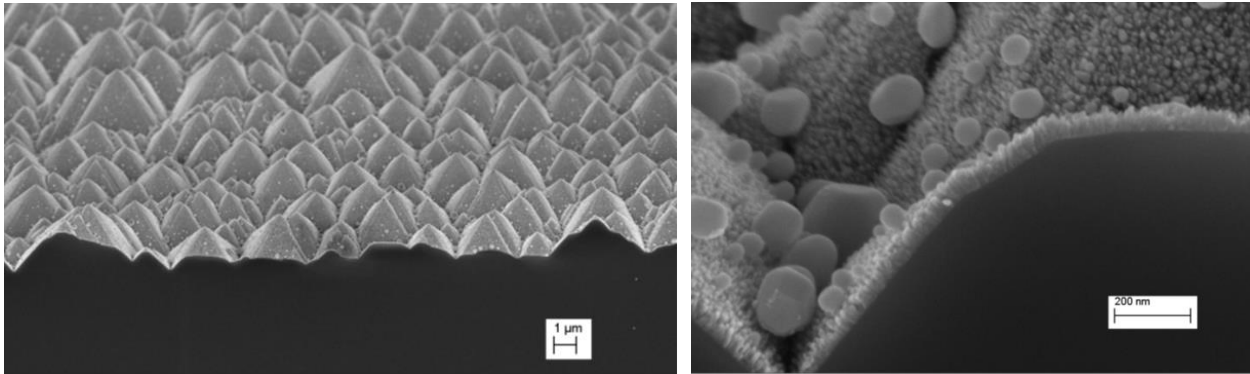


**Figura 6. Curve cronopotenziometriche inerenti la riduzione del contatto frontale delle celle ad eterogiunzione. Il flesso presente nell'andamento della tensione della cella elettrolitica (l'anodo è costituito da un filo di platino) durante la riduzione catodica in HCl 1M e acido metansulfonico (MSA) 4M indica la completa distruzione del film di ITO e la conseguente generazione di idrogeno sul silicio.**

**Tabella 1. Resistenza di sheet per contatti frontali di celle a seguito dei trattamenti catodici in HCl e MSA.**

Corrente di riduzione e tempo di applicazione	HCl (1M, 82 gr/L di HCl al 37%) (Ω/sq.)	MSA (4M, 250 gr/L puro) (Ω/sq.)
80 mA/cm <sup>2</sup> per 0.4 secondi	427.0	263.8
80 mA/cm <sup>2</sup> per 0.5 secondi	319.9	229.0
100 mA/cm <sup>2</sup> per 0.2 secondi	239.1	204.1
110 mA/cm <sup>2</sup> per 0.3 secondi	342.3	227.2
160 mA/cm <sup>2</sup> per 0.2 secondi	389.7	239.1
320 mA/cm <sup>2</sup> per 0.1 secondi	386.6	204.1
Campione non trattato	165.7	165.7

Come si evince dai dati sperimentali, la resistenza di sheet aumenta all'aumentare della carica erogata alla cella (ovvero al grado di avanzamento della reazione di riduzione). Le migliori prestazioni dimostrate dal trattamento in acido metansulfonico possono essere legate alla minore corrosività dell'acido metansulfonico che favorisce la preservazione dello strato di ITO.



**Figura 8. ITO ridotto in MSA a 320 mA/cm<sup>2</sup> 0.1 sec.**

Una volta stabilito il tipo di trattamento catodico meno lesivo delle caratteristiche elettriche dello strato di ITO (alla giunzione a:Si (p) /ITO), sono stati misurati i tempi di ricombinazione ( $\tau$ ) elettrone-lacuna della struttura fotovoltaica allo scopo di verificare l'integrità della passivazione della cella a seguito della riduzione dell'ITO. I tempi di ricombinazione prima e dopo la riduzione sono riportati in Tabella 2:

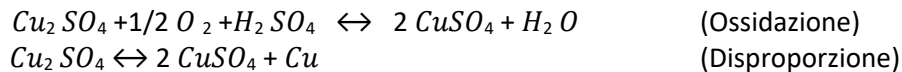
**Tabella 2. Tempi di ricombinazione elettrone-lacuna per celle solari ad eterogiunzione prima e dopo riduzione in acido metansulfonico. Misure effettuate sul contatto frontale**

Prima della riduzione catodica	Dopo riduzione catodica	Tipo di trattamento in MSA 4M
1054 $\mu$ s	1079 $\mu$ s	320 mA-cm <sup>2</sup> per 0.1 s
749 $\mu$ s	803 $\mu$ s	160 mA-cm <sup>2</sup> per 0.2 s
1291 $\mu$ s	1229 $\mu$ s	200 mA-cm <sup>2</sup> per 0.1 s

Come evidente, la riduzione non ha apportato nessuna modifica della struttura della cella tale da produrre un cambiamento significativo dei valori dei tempi di ricombinazione, indicando che la passivazione della cella è stata preservata.

Uno dei maggiori problemi legati alla metallizzazione delle celle solari riguarda l'elettrodeposizione del rame. Infatti, per assicurare le competitività sul mercato dei processi di electroplating per il fotovoltaico, è necessario raggiungere una produzione di celle solari per ora almeno comparabile agli standard ottenuti tramite serigrafia (migliaia di celle per ora). Questo richiede velocità di elettrodeposizione del rame dell'ordine di 1-5  $\mu$ m/s e densità di corrente dell'ordine di 2-15 A/cm<sup>2</sup>. Sfortunatamente, l'implementazione di queste condizioni sperimentali causa diversi problemi legati alla chimica dei bagni di rame commercialmente disponibili. Infatti, l'impiego di alte densità di corrente (superiori a 200 mA/cm<sup>2</sup>) provoca il rapido deterioramento degli additivi presenti nelle soluzioni commerciali. Inoltre, i bagni di electroplating basati su solfato di rame pentaidrato (Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O) contengono una bassa concentrazione (60-100 g/L) di sale di rame e alte concentrazioni (180-270g/L) di acido solforico in modo da massimizzare il potere ricoprente del bagno per applicazioni concernenti i circuiti stampati [6]. Purtroppo, le basse concentrazioni di ioni Cu<sup>2+</sup> riducono l'efficienza catodica della cella di elettrodeposizione a causa della sovratensione derivante dalla lentezza dei fenomeni diffusivi generando idrogeno sul catodo stesso. Conseguentemente il deposito risulta poroso e poco resistente meccanicamente. Inoltre, lo sviluppo di idrogeno riduce

sensibilmente la concentrazione di  $H_2SO_4$  in prossimità del catodo, aumentando il PH del bagno galvanico e producendo ossidi e idrossidi rame ( $Cu_2O$ ,  $CuO$  e  $Cu(OH)_2$ ). Tali sottoprodotti di reazioni deteriorano la conducibilità e producono uno stress meccanico del film stesso che porta al suo distacco dal substrato. Oltre a ciò, l'alta concentrazione di acido solforico dei bagni galvanici commerciali riduce la solubilità del solfato di rame per via dell'effetto dello ione a comune. Infine, alte densità di corrente sono associate ad efficienze catodiche inferiori all' 80%. D'altro canto, l'efficienza della dissoluzione dell'anodo di rame si mantiene sempre intorno al 100% grazie alla formazione di ioni rame monovalenti ( $Cu^+$ ). Questo provoca l'instaurarsi sia di reazioni di ossidazione e sia di disproporzione in soluzione:



Dove la prima reazione consuma acido (e quindi causa un incremento del PH) e la seconda produce fanghi anodici.

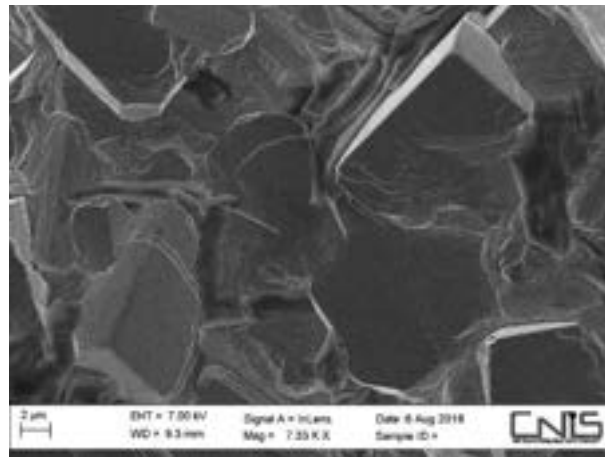
Per ovviare alla limitazione associate all'elettroplating di rame ad alte densità di corrente con soluzioni commerciali, nell'ambito della presente ricerca si sono sviluppate (e si continuano a sviluppare) due metodologie di deposizione:

- Utilizzo di tecniche di "pulse reverse plating "(PRP)[7]e impiego di soluzioni senza additivi a concentrazione medio alte di solfato di rame (per esempio  $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O = 220g/L$ ,  $H_2SO_4 = 55 g/L$ )
- L'impiego di soluzione a composizione specifica espressamente ideate dal presente gruppo di ricerca per elettrodeposizioni con alto contenuto di sale rameico (per esempio  $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O = 250g/L$ ,  $H_2SO_4 = 60 g/L$ , 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%).

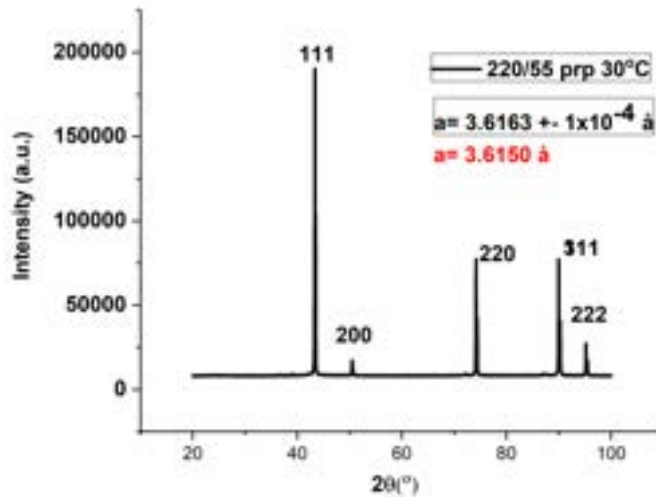
I depositi di rame su ottone prodotti ad una densità di corrente pari a  $2500mA/cm^2$  sono stati sottoposti a investigazione strutturale tramite microscopia SEM e diffrazione di raggi X (XRD), come riportato nell'esempio di figura 9.

Sia le micrografie SEM che i pattern di diffrazione hanno evidenziato le seguenti caratteristiche dei film di Cu:

- Elevata cristallinità (scarso rumore di fondo, picchi di diffrazione intensi e stretti, visibilità dei segnali associati alla radiazione  $K\alpha$  anche ad alti valori di angolo di diffrazione  $\vartheta$ , grani tendenti quasi a strutture monocristalline osservabili da immagini SEM).
- Elevata purezza ( $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cu(OH)_2$  non rilevabili).
- Ampie dimensioni dei cristalliti (maggiori del limite di risoluzione strumentale pari a 150 nm)
- Elevata densità ( $8.93 g/cm^3$  da fit Rietveld, contributo del substrato in ottone allo spettro di diffrazione praticamente irrilevabile)
- Grafici di Williamson-Hall e Warren-Averbach ricavati dagli spettri di diffrazione rivelano valori di stress compressivo del materiale depositato nell'intervallo 200-250 MPa.



a)



b)

**Figura 9. Caratterizzazione campioni di rame depositato su ottone a 2500 mA/cm<sup>2</sup> (spessore ≈ 20 μm. a) micrografia SEM di un campione depositato in corrente continua da soluzione contenente alti quantitativi di solfato di rame pentaidrato (250 g/L) e additivi (tipologia e concentrazioni riportate nel testo). b) spettro XRD di un campione di rame su ottone elettrodeposto da soluzione a contenuto medio-alto (220 g/L) di Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O, senza additivi ma utilizzando la tecnica PRP. In figura sono riportati anche i valori della costante reticolare a ottenuti da fit Rietveld e di letteratura (rosso).**

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. 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. I bagni contenenti alti quantitativi di solfato di rame 250 g/L di Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60 g/L di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e additivi sono stati sfruttati (unitamente alla soluzione commerciale SC-40, Enthone) per le deposizioni in corrente continua mentre la soluzione priva di additivi (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) è stata impiegata per l'electroplating in regime di PRP con o senza sovrapposizione di un "ripple" (modulazione) di corrente durante l'impulso catodico (vedi figura 10)

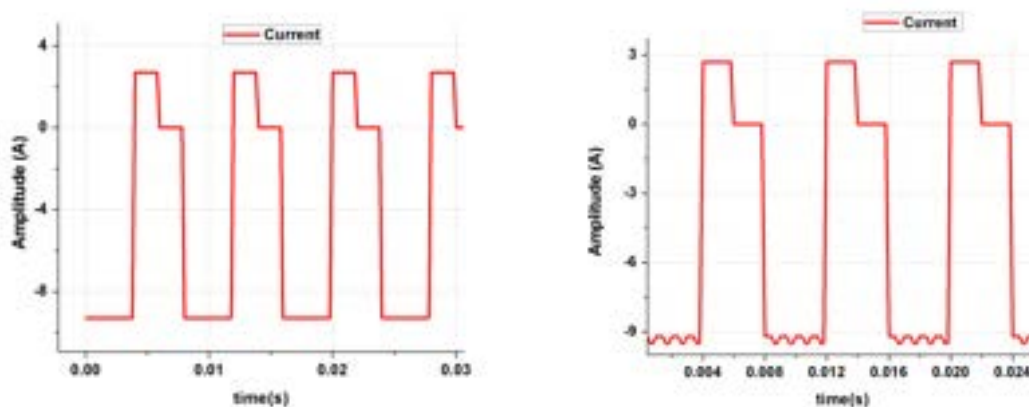


Figura 10. Profilo corrente-tempo di deposizioni in PRP senza (sinistra) e con (destra) modulazione dell'impulso catodico.



Figura 11. Campioni Rame depositato su substrato di ottone in cella di Hull. La densità di corrente varia tra 50 mA/cm<sup>2</sup>(sulla parte destra di ogni campione) a 10 A/cm<sup>2</sup>(parte sinistra di ogni campione). Dall'alto verso il basso: (1) soluzione (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 depositata in PRP; (2) soluzione(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 depositata sotto regime PRP con sovrapposizione di un "ripple" di tensione in fase catodica; (3) soluzione (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) con aggiunta dell'additivo BASF Lugalvan P depositato in corrente continua; (4) 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%); (5) soluzione commerciale SC-40( Enthone). Sotto ogni campione è presentato lo scotch test eseguito sui campioni stessi.

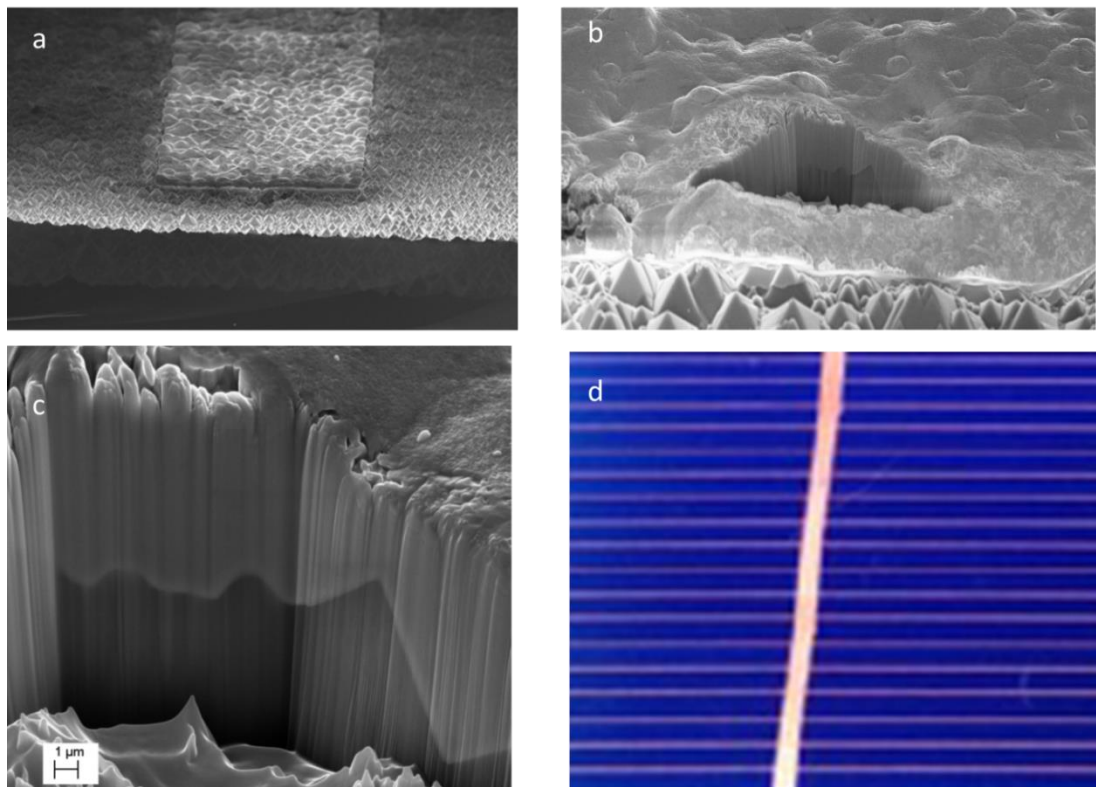
I campioni sono stati poi sottoposti a scotch test per verificare l'adesione del deposito di rame in funzione della densità di corrente. Tale test suggerisce che:

1. Tutti i bagni galvanici testati a prescindere dalle condizioni sperimentali (DC o PRP) hanno dimostrato di possedere caratteristiche migliori in termini di adesione rispetto alla soluzione commerciale.
2. La modulazione (ripple) nel segnale catodico durante il processo di pulse reverse plating apporta un effetto positivo sull'adesione del substrato. Infatti, il campione depositato senza modulazione incomincia a perdere la propria aderenza a circa  $130 \text{ mA/cm}^2$ , mentre il suo corrispettivo con il ripple presenta una leggera delaminazione solo dopo il raggiungimento dei  $2150 \text{ mA/cm}^2$ .
3. Il campione facente affidamento su numerosi additivi si è dimostrato il migliore in termini di adesione, non si riscontra nessun distacco significativo di materiale se non a densità di corrente prossime a  $800 \text{ mA/cm}^2$ .

Dato il maggiore costo e gli eventuali problemi di durabilità delle soluzioni contenenti additivi rispetto a soluzioni basate sul semplice sistema  $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , sia il metodo PRP che i bagni ad alto contenuto di rame con additivi sono tutt'ora sotto esame per stabilire quale sia il sistema di elettrodeposizione più vantaggioso in termini di rapporto costi/benefici.

### 3 Primo prototipo di cella

Un primo prototipo di cella è stato quindi realizzato su una superficie di  $6.25 \text{ cm}^2$  con finger a pitch 2mm e in figura 12 si mostrano immagini della cella prototipo e una sezione ottenuta con il FIB (Focus Ion Beam).



**Figura 12.**

- a) finger di rame di 90 micron di larghezza e 10 micron di spessore,
- b) taglio al FIB nella zona del finger,
- c) immagine della cella HJT con evidenza del nickel e rame depositato sulla cella solare,
- d) immagine della cella a singolo bus bar realizzata.

Le caratterizzazioni elettriche delle celle in condizione di illuminamento AM1.5G sono state effettuate presso il laboratorio fotovoltaico dell’ENEA Casaccia Roma ed hanno mostrato i parametri fotovoltaici evidenziati nella Figura 13.

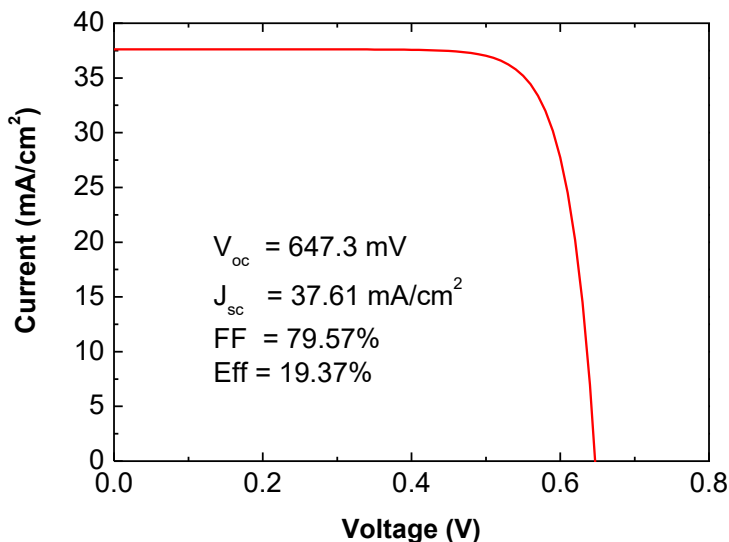


Figura 13. Caratteristica I-V in luce AM1.5G e parametri fotovoltaici della cella ad eterogiunzione con griglia realizzata mediante plating di rame.

#### 4 Analisi economica

Lo standard adottato proviene dai semiconduttori ed è lo standard E10, E35 e E79 della SEMI. La valutazione dei costi delle metallizzazioni in rame è stato presupposto sulla base di una capacità produttiva di un processo di realizzazione di celle solari ad eterogiunzione pari a 100MWp e un deposito di rame pari a 15 micron con 0.3 micron di Nickel. Per l’argento sono stati considerati 200mg/cella con uno spessore di 20 micron e un costo di 700\$/Kg delle paste di argento.

I costi dei singoli metalli sono riportati nella Tabella 3.

Tabella 3. Valutazione costi e confronto fra Rame e Argento

Metalli	Spessore [Micron]	Costo [\$/cella]	Efficienza cella 22.5% [W/cella]	Costo [\$/Wp]
Cu	15.00	0.02	5.48	0.0038
Ag	20.00	0.14	5.48	0.0256

## 5 Conclusioni

Nel presente rapporto tecnico è riportato lo studio di una tecnica di metallizzazione per celle solari ad eterogiunzione basata sulla riduzione catodica dell'ITO, sulla deposizione di un "buffer layer" di nichel ed electroplating film spessi di rame. Le riduzioni sono state realizzate sfruttando sia l'acido cloridrico e sia l'acido metansulfonico come riducenti. Entrambi sono risultati in grado di produrre strutture metalliche a composizione In-Sn. Tuttavia, l'acido metansulfonico si è dimostrato meno aggressivo nei confronti dell'ITO e dello strato di passivazione della cella ad eterogiunzione. I contatti realizzati in nichel e rame dopo la riduzione catodica hanno superato i requisiti imposti dal progetto sia per quanto riguarda l'adesione e sia la resistenza di contatto (vedi tabella sottostante). Inoltre, lo strato intermedio di nichel si è dimostrato efficace sia nell'impedire la diffusione dell'indio nel rame (rispetto al contatto diretto In-Cu), sia nel diminuire la resistenza specifica di contatto e nel garantire un buon FF.

**Tabella 4. Confronto fra risultati ottenuti ed obiettivi fissati**

Descrizione risultati	Dati sperimentali progetto	Obiettivo progetto
Adesione Cu-Ni su ITO ridotto	v.m. 2.50 N/mm	$\geq 1\text{N/mm}$
Resistenza specifica di contatto	$\rho_c = 0.4 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2 \pm 0.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\leq 1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$
FF	79.57%	80.0%

Infine, depositi di rame ottenuti tramite electroplating ad alta densità di corrente ( $2500 \text{ mA/cm}^2$ ) hanno mostrato buone proprietà di purezza e strutturali. In aggiunta, soluzioni di rame "tailor made" e metodi di elettrodeposizione in "pulse reverse plating", in modo particolare con l'applicazione della modulazione di ampiezza durante l'impulso catodico, hanno prodotto buoni risultati in termini di adesione migliori della soluzione commerciale SC-40 (Enthone).

I futuri sviluppi della ricerca verteranno sulla metallizzazione di una cella ad eterogiunzione di dimensioni standard e sull'ulteriore implementazione di tecniche di "pulse reverse plating" e ottimizzazione della composizione dei bagni di rame per incrementarne le velocità di elettrodeposizione. Inoltre, leghe di saldatura composte primariamente da Sn, Ag, e Cu (SAC 305) e migliorate attraverso l'aggiunta di Mn and Zn verranno elettrodeposte sui contatti di Cu per migliorare l'adesione delle bandelle di interconnessione sulle celle ad eterogiunzione. In più, tutti i processi di elettrodeposizione verranno effettuati senza ricorrere ad alcun tipo di litografia, ma impiegando la tecnica del menisco/goccia dinamica messa a disposizione da Rise Technology s.r.l. che consente di realizzare processi di trattamento su superfici localizzate.

Parte del lavoro svolto è stato presentato alla conferenza internazionale AiMES 2018 Cancun il 2 ottobre 2018 come orale dal titolo: "A Breakthrough in Plating for Solar Cell Metallization"

<http://ma.ecsdl.org/content/MA2018-02/22/818.short>

## 6 Riferimenti bibliografici

- [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.

- [6] M. Schelisinger et al. Modern Electroplating, Fifth Edition, John Wiley & Sons (2011).
- [7] Leisner et al. Pulse and pulse reverse plating of copper from acid sulphate solutions, Transcation of the IMF 88 (2010) 243-247.

## 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 / 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-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 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

#### **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