



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di processi di metallizzazione delle griglie di raccolta frontale e posteriore mediante tecniche di plating localizzato

Marco Balucani, Konstantin Kholostov, Mario Tucci

DIPARTIMENTO DI  
INGEGNERIA DELL'INF  
ELETTRONICA E TELEC



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## SVILUPPO DI PROCESSI DI METALLIZZAZIONE DELLE GRIGLIE DI RACCOLTA FRONTALE E POSTERIORE MEDIANTE TECNICHE DI PLATING LOCALIZZATO

Marco Balucani, Konstantin Kholostov (Dipartimento di Ingegneria Informazione, Elettronica e  
Telecomunicazioni dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza")  
Mario Tucci (ENEA)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

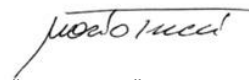
Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si - Ottimizzazione degli strati di silicio e trasferimento dei processi su wafer  
testurizzati

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di processi di  
metallizzazione delle griglie di raccolta frontale e posteriore mediante tecniche di plating localizzato"

Responsabile scientifico ENEA: Mario Tucci



Responsabile scientifico Università di Roma "La Sapienza": Marco Balucani

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 TESTE DI PROCESSO.....	5
2.1.1 <i>Microugello</i> .....	5
2.2 PROCESSI CHIMICI DI ELETTRODEPOSIZIONE E RELATIVI TEST .....	8
3 CONCLUSIONI .....	13
4 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ .....	13

## Sommario

Nell'ambito del progetto in cui si inserisce questo rapporto è stata studiata, analizzata e adottata una tecnica di deposizione localizzata basata sul concetto della goccia/menisco dinamico localizzato. Tale tecnica offre il vantaggio di poter eseguire un processo di elettro-deposizione localizzato senza l'ausilio di nessuna maschera di protezione e a tal fine è stato studiato il modo di utilizzare tale tecnica per la formazione delle griglie di raccolta metallica delle celle solari. Considerando che a seconda della tipologia di cella solare le griglie di raccolta possono avere larghezze diverse, in collaborazione con la società proprietaria della tecnologia della goccia/menisco dinamico, si sono analizzate varie tecniche costruttive per la realizzazione di teste di processo e microugelli, atte a formare goccia e menisco dinamico localizzato, con dimensioni micrometriche al fine di ottenere griglie di metalliche di raccolta con larghezza di decine di micrometri.

La ricerca ha quindi studiato il processo di elettro-deposizione di rame per celle a eterogiunzione a-Si/c-Si su wafer di silicio p al fine di ottenere resistenza specifica di contatto inferiore a  $2\text{m}\Omega\text{cm}^2$  e adesione non inferiore a  $1\text{N/mm}$ .

## 1 Introduzione

Per realizzare la metallizzazione delle griglie di raccolta frontale e posteriore mediante tecniche di plating è stata impiegata una tecnica di deposizione localizzata basata sul concetto della goccia/menisco dinamico localizzato. La tecnica offre il vantaggio di poter eseguire un processo di elettro-deposizione localizzato senza l'ausilio di nessuna maschera di protezione.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

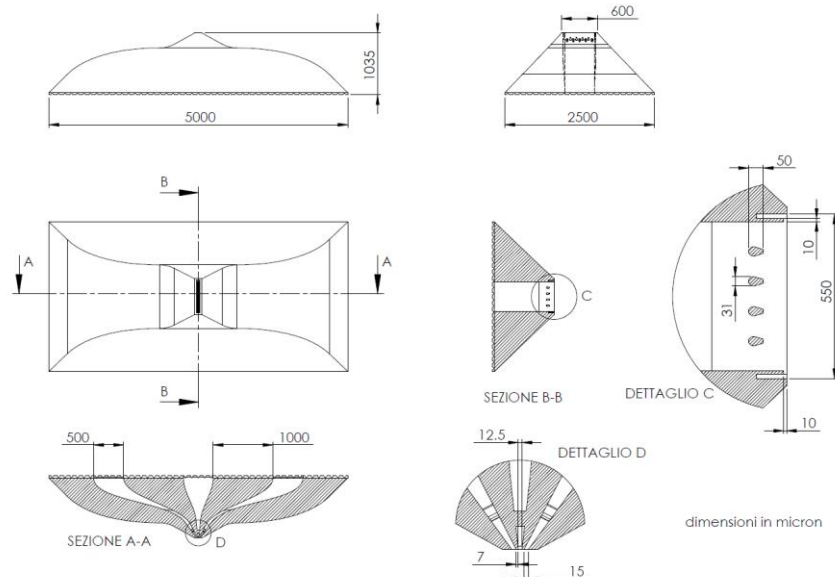
### 2.1 Teste di processo

Sono stati progettati e costruiti dei microugelli con caratteristiche geometriche micrometriche, da montare su teste disegnate appositamente per garantire il collegamento con i dispositivi di mandata e aspirazione.

Di seguito viene riportato il prototipo realizzato per i microugelli e la relativa teste prototipo di supporto.

#### 2.1.1 Microugello

Nella Figura 1 è rappresentato un micro-ugello realizzato con la tecnica a doppio assorbimento fotonico. Il microugello (Figura 1) MN\_12.5\_7\_15\_V02.2 ha un canale di mandata liquido pari a 12.5 micron, parete di separazione pari a 7 micron e canali di aspirazione pari a 15 micron.



**Figura 1: Dettaglio microugello MN\_12.5\_7\_15\_V02.2, le dimensioni sono in micron**

In figura 2 è mostrato il retro della struttura del micro-ugello che successivamente viene allineata e incollata sulla testa di processo realizzata con tecnica di stereolitografia.

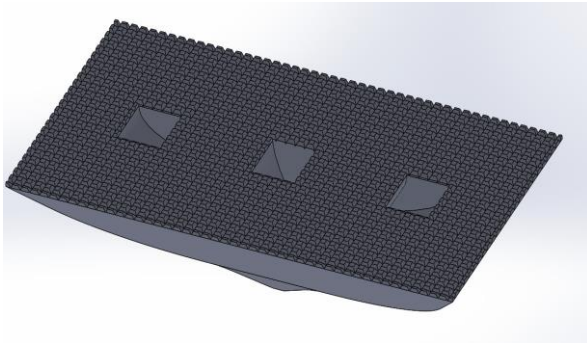


Figura 3: Interfaccia microugello MN\_12.5\_7\_15\_V02.2

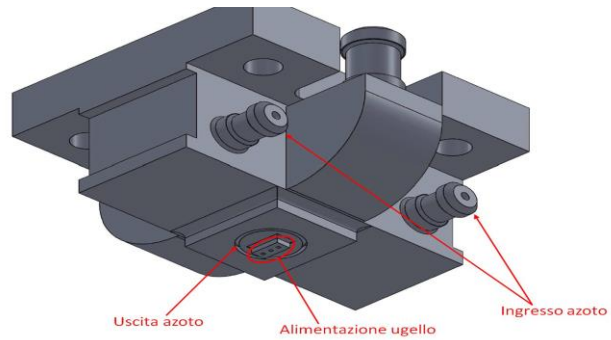


Figura 2: Testa supporto microugello MN\_12.5\_7\_15\_V02.

In figura 3 viene mostrata la testa di supporto del micro-ugello. Nelle figura 3 e figura 4 viene mostrata la testa che raccorda il micro-ugello. Viste le dimensioni ridotte dei canali, al fine di non intasare i canali d'aspirazione, il micro-ugello viene circondato da una mandata di azoto puro al 99,99% così da non avere particelle di polvere che possano intasare l'aspirazione. Nella figura 5 viene invece presentata la foto del micro-ugello realizzato fatta al microscopio confocale in cui sono riportate anche le dimensioni in micron, che rispetto alle dimensioni di figura 1 sono quasi raddoppiate.

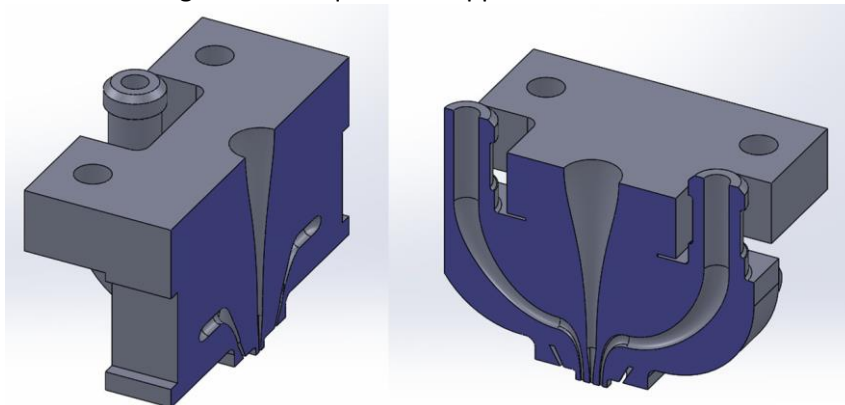


Figura 4: Sezioni testa supporto microugello MN\_12.5\_7\_15\_V02.2

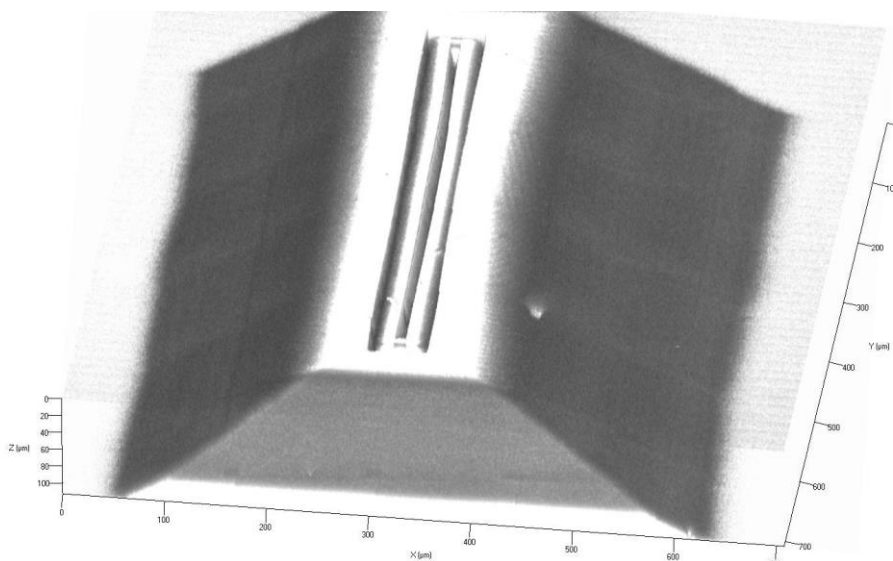


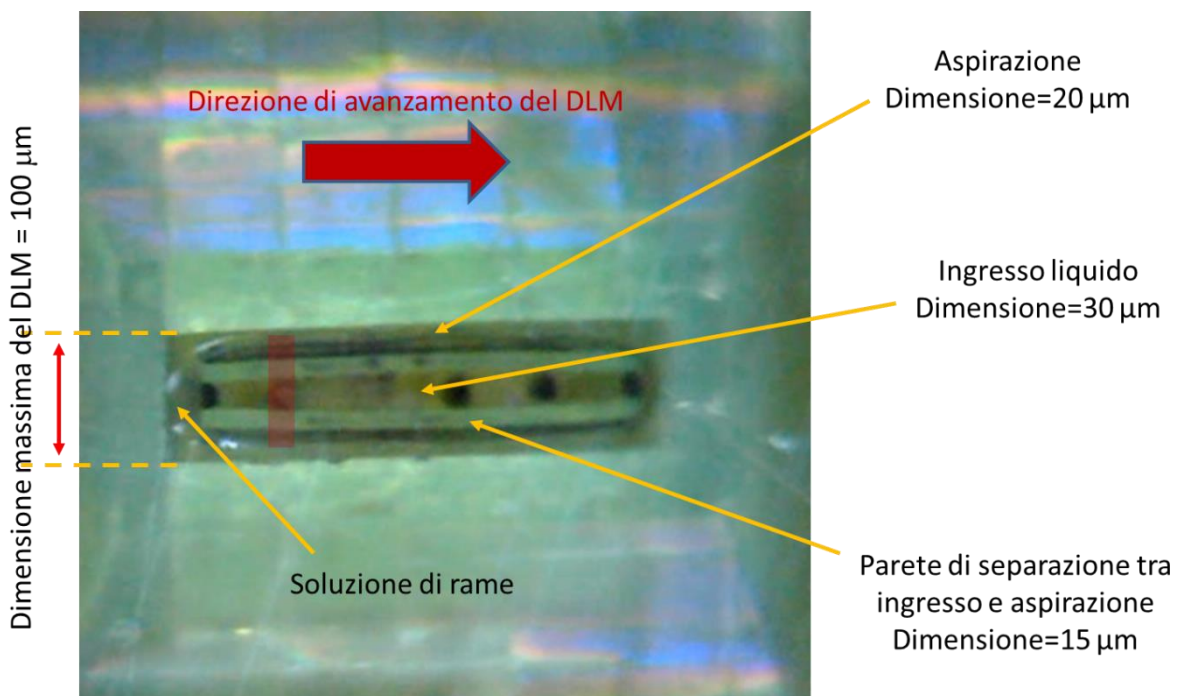
Figura 5: Immagine del micro-ugello finale fatta al microscopio confocale

Il micro-ugello sperimentale è stato quindi testato facendo utilizzando una soluzione di rame a bassa concentrazione per evitare di far precipitare i Sali di rame e quindi intasare i micro-canali.



Sperimentalmente, il micro-ugello è stato fotografato e misurato. La goccia dinamica con la soluzione di rame è stata avvicinata ad una lastra di vetro e quindi messa in movimento lungo la direzione indicata dalla freccia e quindi osservando da sotto il vero è stata scattata la foto al microscopio ottico riportata in figura 6. Sempre in figura 6, si riporta un'area trasparente per indicare l'impronta di rame attesa che dovrebbe essere circa l'83% della dimensione massima del DLM (Dynamic Liquid Meniscus). Di norma, la dimensione dell'impronta attesa è pari alla dimensione del ingresso del liquido più le due pareti di separazione e metà dell'aspirazione contata due volte (lato inferiore e lato superiore), da cui un impronta per le dimensioni dell'ugello in gioco pari a circa 80 micron.

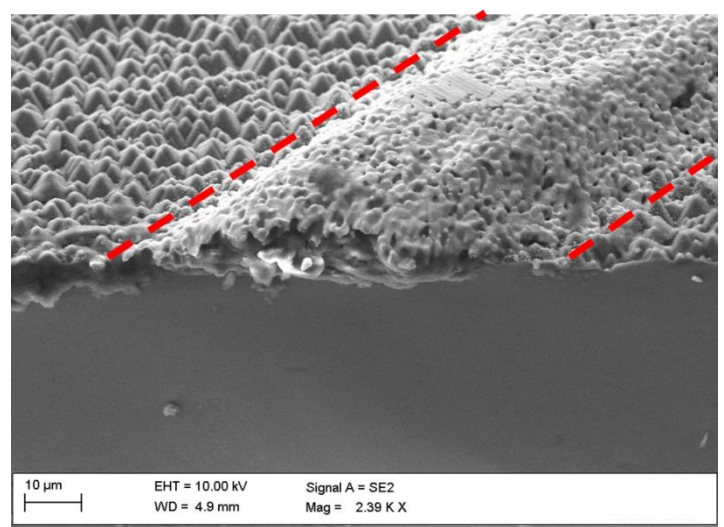
La velocità del liquido misurata in uscita dal canale di ingresso liquido è di 1.5 m/s e la pianta massima attesa di deposito massima è di 100 micron dato che il liquido rimane confinato all'intero delle pareti di aspirazione. In figura 6 vengono riportate le dimensioni del micro-ugello.



**Figura 6: DLM formato su lastra di vetro**

Nella figura 7 viene mostrato il primo deposito di rame su cella solare di silicio con parametri non ottimizzati di deposito. Difatti il rame depositato è alquanto poroso. Questo a causa dell'elevata velocità di deposito  $2\mu\text{m/s}$  e alla bassa concentrazione della soluzione 17g/l di rame.

Si può constatare osservando la foto SEM di figura 7 che le dimensioni del deposito sono circa 80 micron e cioè quanto atteso in base alle dimensioni del menisco dinamico.



**Figura 7: foto SEM di rame depositato con tecnica DLM**

## 2.2 Processi chimici di elettrodeposizione e relativi test

Le ricerche condotte hanno mostrato che le soluzioni di rame a livello industriale, basate su acido solforico, attaccano lo strato di ITO (Indium Tin Oxide). Inoltre, anche utilizzando soluzioni alcaline di rame si è riscontrata una bassa adesione del film depositato. Per tale motivo si è quindi introdotto uno strato di nichel tra l'ITO e il rame. Lo strato di nickel depositato per via elettrochimica ha uno spessore di circa 100nm e ha una doppia valenza: stato adesivo e strato di protezione durante la fase di deposito del rame. In figura 8 viene mostrata una foto al SEM (Scanning Electron Microscopy) dei campioni di celle solari utilizzati nell'ambito della ricerca condotta, mentre in figura 9 si mostra uno zoom di tali campioni dove si può notare anche lo strato di silicio amorfo.

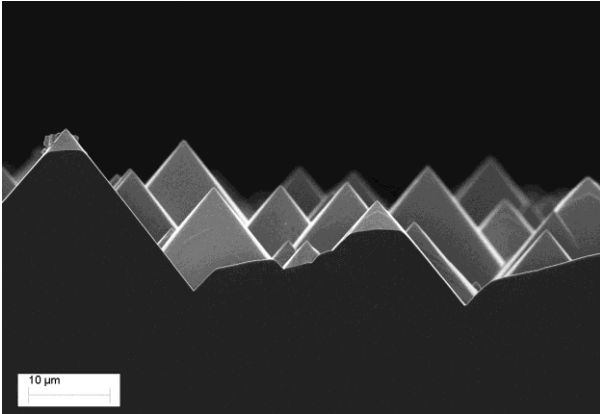


Figura 8: Foto SEM delle celle solari con ITO utilizzate nell'ambito della ricerca

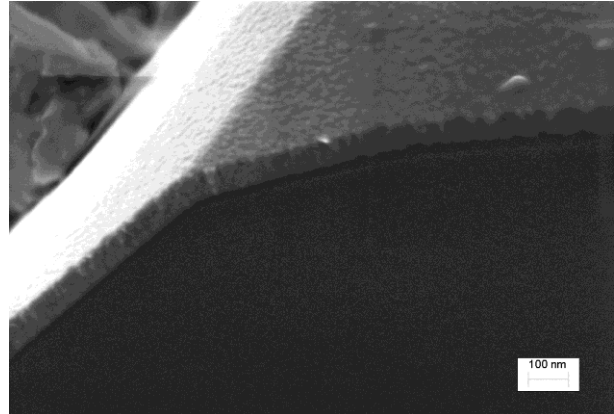


Figura 9: Zoom di un particolare della figura 8

Nella tabella 1 vengono riportati i vari regimi di deposito testati su ITO.

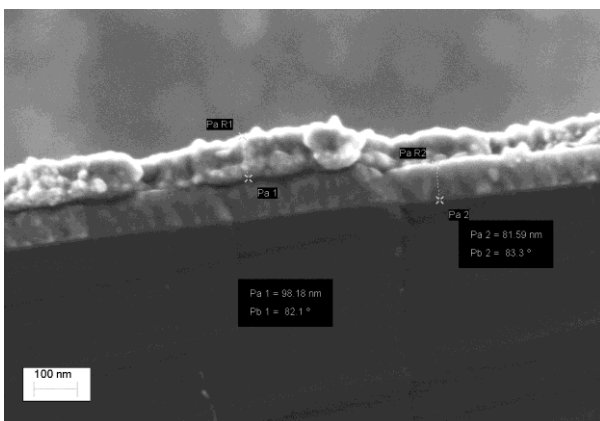
Tabella 1: regimi di plating utilizzati durante la fase di ricerca

Sample	Electroplating regime	Description of deposit quality
01	Nickel (Ni), direct current (DC) in standard electrolyte (el.) $j = 25 \text{ mA/cm}^2$ $t = 12 \text{ s}$	Conformal coating is obtained
02	Ni DC in standard el. $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ $t = 3 \text{ s}$	Conformal coating is obtained
03	Ni PRP (Pulse Reverse Plating) in standard el. $j_1 = 10\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$ $t_1 = 0,1 \text{ s}$ $j_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ $t_2 = 0,1 \text{ s}$ $j_3 = 0$ $t_3 = 0,05 \text{ s}$	The deposit represents a distribution of grains
04	Ni galvanodynamic deposition in standard el. $j = 10\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$ $t = 10 \text{ s}$	Conformal coating, delamination occurs
05	Copper (Cu) DC in alkaline el. $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ $t = 30 \text{ s}$	Conformal coating is obtained, the grain size is higher respect to the nickel deposit, delamination occurs
06	Copper (Cu) DC in alkaline el. $j = 30 \text{ mA/cm}^2$ $t = 10 \text{ s}$	Conformal coating is obtained, the grain size is higher respect to the nickel

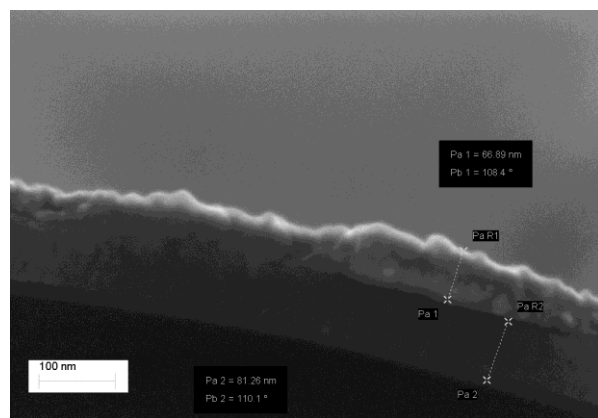


		deposit, delamination occurs
07	Cu PRP in alkaline el. j1 = 10-50 mA/cm2 t1 = 0,1 s j2 = 10 mA/cm2 t2 = 0,1 s j3 = 0 t3 = 0,05 s	Small amount of copper grains
08	Cu galvanodynamic deposition in alkaline el. j = 10-30 mA/cm2 t = 15 s	Conformal coating is obtained, the grain size is higher respect to the nickel deposit, delamination occurs
09	Ni DC in HF-added el. j = 25 mA/cm2 t = 12 s	Very uniform coating, difficult to detect nickel ITO interface
10	Ni DC in HF-added el. j = 100 mA/cm2 t = 3 s	Conformal coating, delamination occurs
11	Ni PRP in HF-added el. j1 = 10-50 mA/cm2 t1 = 0,1 s j2 = 10 mA/cm2 t2 = 0,1 s j3 = 0 t3 = 0,05 s	Coating represents grain distribution
12	Ni galvanodynamic deposition in HF-added el. j = 10-50 mA/cm2 t = 10 s	Conformal coating, grain size is higher respect to deposition at low current density

Nella figure sottostanti si riportano per ogni campione le figure di riferimento.



**Figura 10: campione 1**



**Figura 11: campione 2**

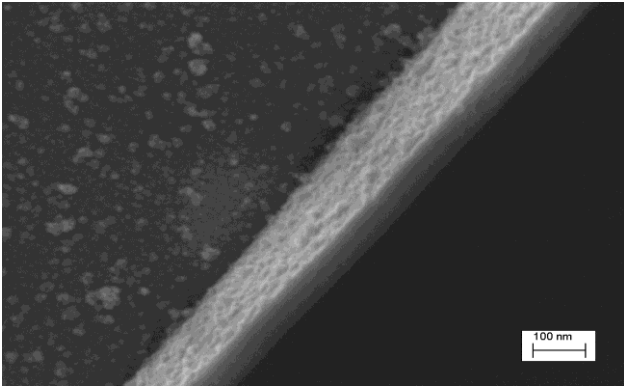


Figura 12: campione 3

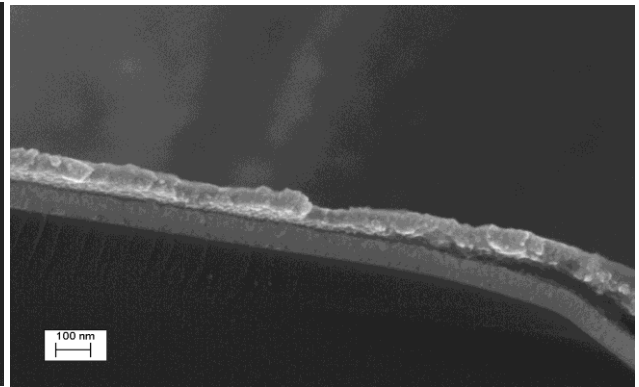


Figura 13: campione 4

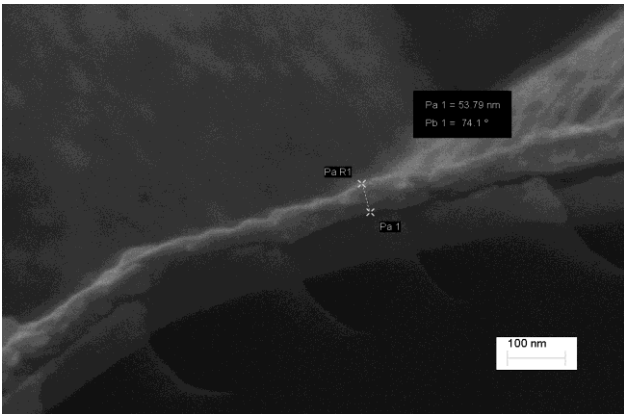


Figura 14: campione 5

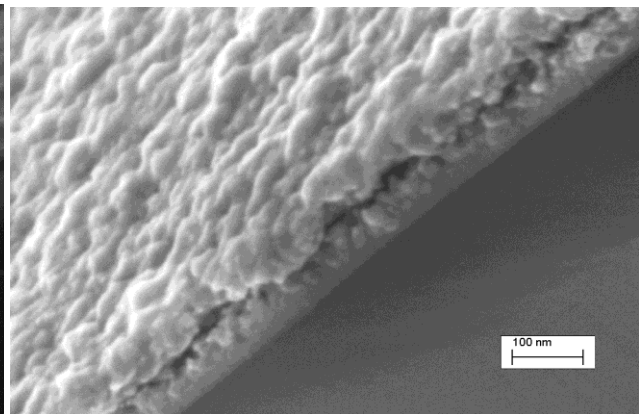


Figura 15: campione 6

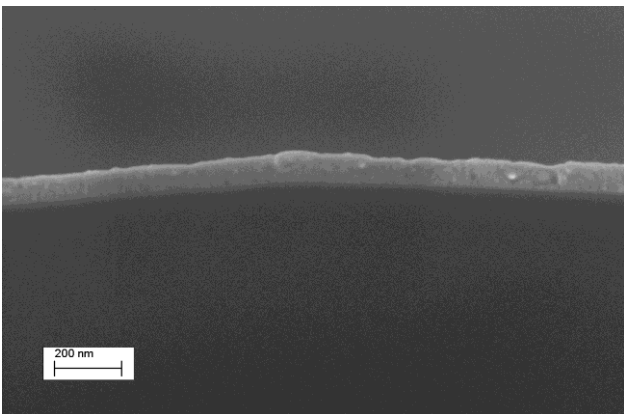


Figura 16: campione 7

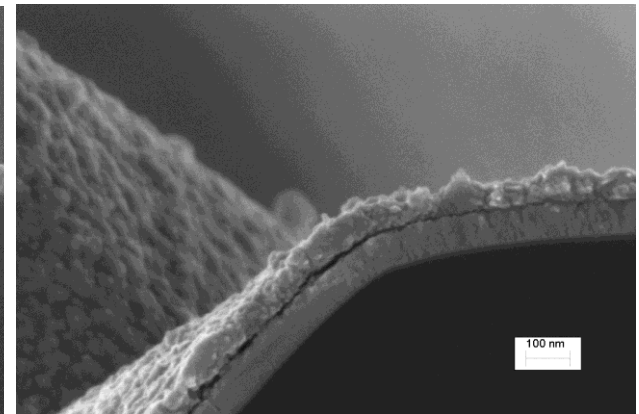


Figura 17: campione 8

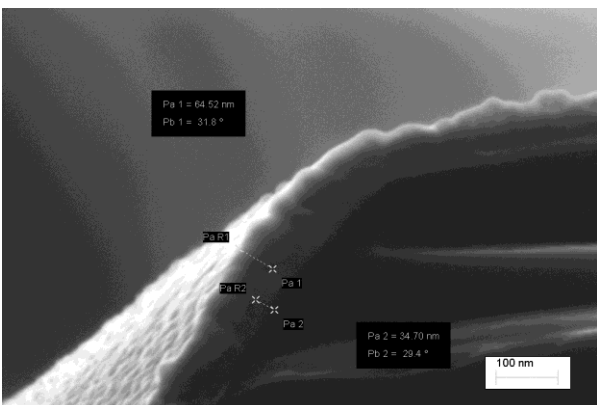


Figura 18: campione 9

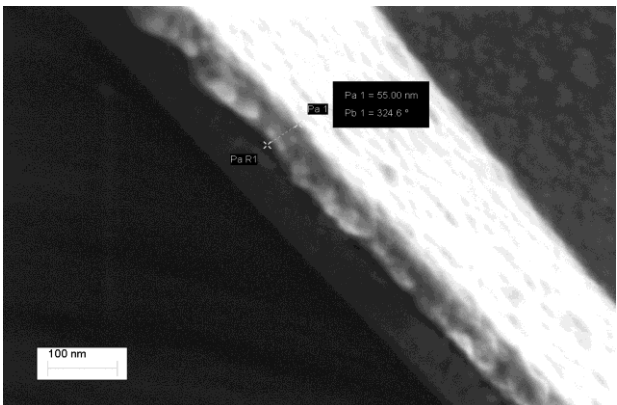
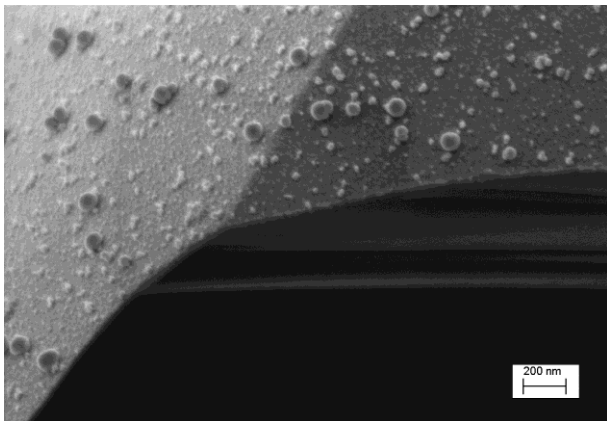
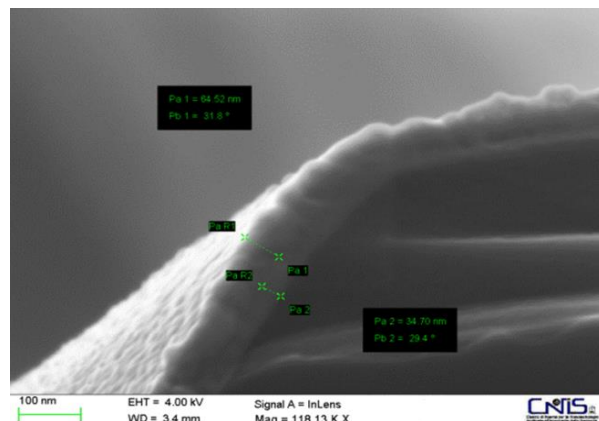


Figura 19: campione 10

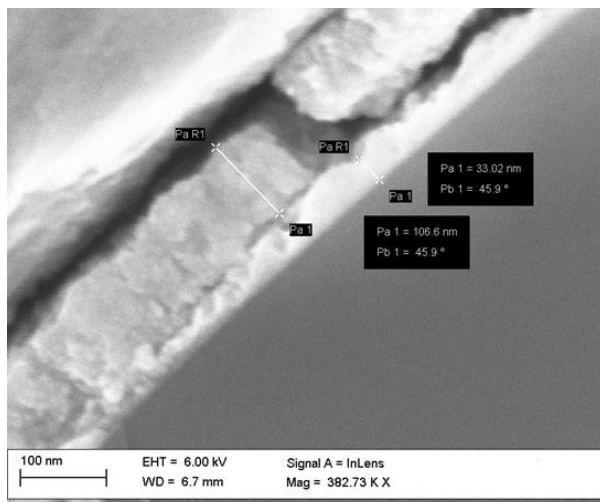


**Figura 20: campione 11**

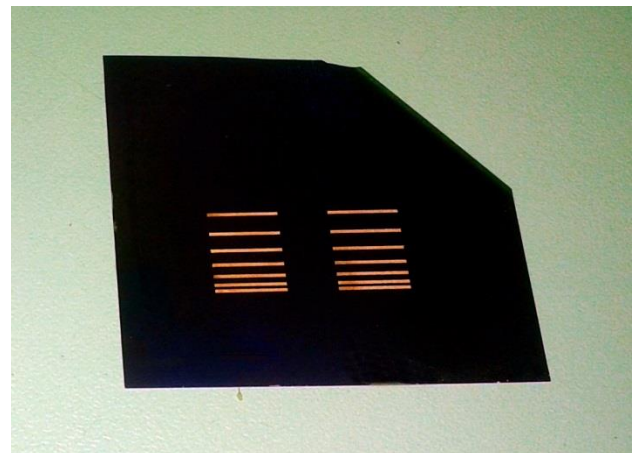


**Figura 21: Campione 9**

L'immagine SEM del campione 9 mostra come l'utilizzo della soluzione di nickel industriale modificata con l'aggiunta di 0.5% di HF e 0.5% di  $\text{NH}_4\text{F}$  evidenzia una interfaccia tra ITO e Ni uniforme e compatta. ITO viene leggermente attaccato creando la rugosità necessaria a che il metallo possa ben ancorarsi sull'ITO. Come si vede dalla figura SEM sopra riportata lo strato di ITO dopo il processo di deposizione di nickel ha uno spessore di quasi 35nm contro i 75nm di partenza. Nella figura 22, viene mostrato un campione dopo deposizione di nickel con lo stesso regime e quindi una deposizione di 5 micron di rame. Su tali campioni sono state quindi condotti le misure di resistenza specifica di contatto e il peel test di adesione.



**Figura 23: Cu/Ni su ITO con regimi simili al campione 10**



**Figura 22: Struttura per misure TLM (Transmission Line Method)**

Le rotture e le de-laminazioni che si osservano nella figura 22 sono dovute al clivaggio meccanico del campione. Il regime del campione 9 con la seguente deposizione di 5 micron rame hanno tutti mostrato una resistenza specifica di contatto inferiore ai  $2\text{m}\Omega\text{cm}^2$  come da obiettivo del progetto. In figura 23 si mostra la tipologia di struttura utilizzata per misurare la resistenza specifica di contatto. In figura 24 e 25 si riportano le misure ottenute per la resistenza specifica di contatto per il regime del campione 9 con l'aggiunta di 5 micron di rame.

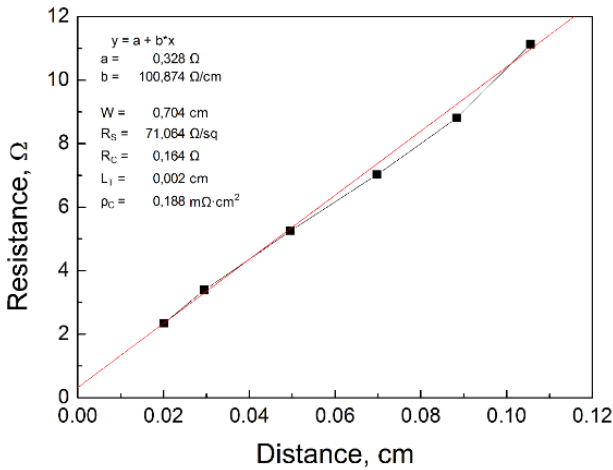


Figura 25: Misura TLM dei contatti Cu-Ni su ITO su campione A processato come campione 9

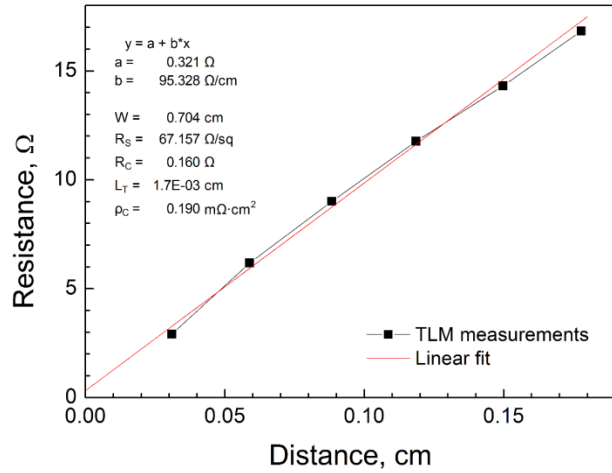


Figura 24: Misura TLM dei contatti Cu-Ni su ITO su campione B processato come campione 9

Il test di adesione, riportato in figura 26, mostra un valore medio di circa 0.7 N/mm.

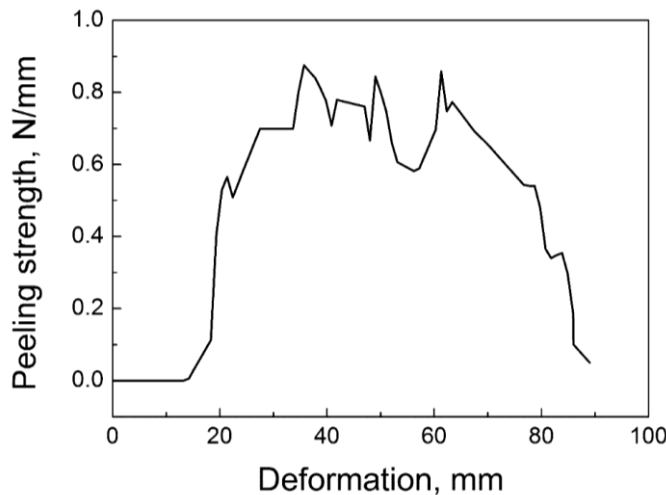


Figura 26: Peel test Cu-Ni su ITO

La misura è stata eseguita definendo un Bus-Bar da 2 mm e quindi depositando Ni-Cu su ITO in base ai regimi del campione 9. E' stato quindi incollato con un adesivo un ribbon da 1.5mm. In figura 27 viene mostrato il campione.

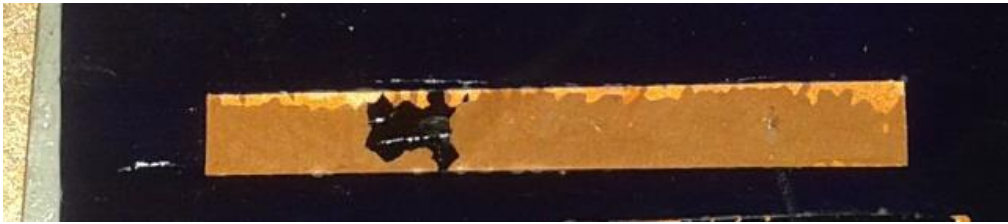


Figura 27: Campione per peel test

Dopo il peel test, risultato mostrato in figura 28, il campione mostra un solo punto in cui il rame si è staccato dal ITO, mentre in tutti gli altri punti la rottura si è avuta tra ribbon e adesivo, questo ad indicare che la misura media di 0.7N/mm rappresenta l'adesione tra ribbon e adesivo. Questo indica che l'adesione tra rame e ITO è sicuramente superiore a 0.7N/mm. La ricerca dovrà quindi proseguire identificando prima un adesivo che abbia un adesione tra ribbon e rame maggiore di 1N/mm. In



conclusione per ora è possibile affermare che i campioni processati con il regime del campione 9 mostrano un adesione maggiore di 0.7N/mm.



**Figura 28: Campione dopo Peel Test**

### 3 Conclusioni

Il progetto ha studiato, analizzato e adottato una tecnica di deposizione localizzata basata sul concetto della goccia/menisco dinamico localizzato. Tale tecnica, offrendo l'indubbio vantaggio di poter eseguire un processo di elettro-deposizione localizzato senza l'ausilio di nessuna maschera di protezione, consente di tagliare notevolmente i costi di produzione delle celle solari.

Tale tecnica nel progetto, utilizzando micro-ugelli, è stata utilizzata per studiare le metallizzazioni di rame su ITO. I risultati ottenuti hanno mostrato che al fine di depositare rame su ITO con una buona adesione (i.e.  $> 0.7\text{N/mm}$ ) è necessario depositare uno film sottile di nickel che ha due funzioni essenziali, quello di garantire l'adesione del rame e proteggere l'ITO dalla soluzione di rame acida che tende a dissolvere l'ITO stesso.

I valori della resistenza di contatto dei metalli depositati può considerarsi già ottimale per le applicazioni nell'ambito industriale delle celle solari (i.e.  $\rho_c < 2\text{m}\Omega\text{cm}^2$ ).

Ulteriori test di adesione trovando un adesivo più tenace sono necessari al fine di verificare se l'adesione del metallo depositato sia anche superiore al 1N/mm visto che in base all'adesivo utilizzato nella fase di peel test è possibile affermare che il metallo elettro-depositato ha un adesione  $>$  di 0.7N/mm.

### 4 curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

**Marco Balucani**, nato a Toledo (Ohio) USA il 14/11/1964 è ricercato confermato a tempo definito presso l'Università Sapienza di Roma, Dipartimento di Ingegneria Informatica, Elettronica e Telecomunicazione dove tiene i corsi di Sistemi Micro-Elettromeccanici (MEMS) per la Laurea di secondo livello in Ingegneria delle Nanotecnologie ed Elettronica per la Laurea di primo livello in Ingegneria Gestionale.

Gli interessi di ricerca sono multidisciplinari e comprendono sistemi nano/microelettromeccanici (NEMS/MEMS, progettazione e tecnologia dei circuiti integrati (IC), l'elettrochimica dei semiconduttori e dei metalli, optoelettronica integrata, scienza dei materiali e applicazioni del silicio poroso, fisica dello stato solido e tecnologia a film sottile. Nel corso della carriera di ricercatore scientifico, ha sviluppato tecnologie innovative per la realizzazione di applicazioni in vari campi di ricerca interdisciplinari (e.g. MEMS, probe card, micro-razzi aerospaziali, packaging elettronico, interconnessioni ottiche ed elettriche, nuove tecniche di metallizzazione per celle solari in silicio e nuovi moduli per fotovoltaico). Alcune delle tecnologie sviluppate sono già state industrializzate e altre sono in fase d'industrializzazione. A livello universitario ha ideato e gestito progetti scientifici nazionali ed europei per un importo totale dei finanziamenti superiore a 2MEuro. Ha pubblicato 111 lavori su riviste internazionali e/o conferenze (6 di loro come relazioni su invito), ha organizzato una conferenza internazionale ed una conferenza nazionale, ed ha depositato 10 brevetti internazionali di cui 6 concessi e 4 ancora pending.

**Konstantin Kholostov**, nato a Mosca (Federazione Russa) il 10/02/1987. Ha ottenuto laurea magistrale presso l'Università Statale Bielorusa di Informatica e Radioelettronica nel 2010. Nel 2011 ha vinto

concorso internazionale per ammissione al corso di dottorato presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza" ricevendo il titolo di Dottore di Ricerca nel 2015 discutendo la tesi di dottorato dal titolo "A new metallization technology for solar cell application". Attualmente è assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione, Elettronica e Telecomunicazione (DIET) dell'Università degli studi di Roma "La Sapienza", occupandosi di ricerca nell'ambito delle celle solari in silicio.

Gli interessi di ricerca sono multidisciplinari e comprendono l'elettrochimica dei semiconduttori e dei metalli, scienza dei materiali e applicazioni del silicio poroso in micro- e nanoelettronica, fisica dello stato solido e tecnologia a film sottile. Nel corso della carriera scientifica, ha pubblicato 20 lavori su riviste internazionali e/o conferenze.

#### Brevetti e Pubblicazioni inerenti l'argomento del report

##### **Brevetti**

- 1) United States Patent 8268640 "Method for making microstructures by converting porous silicon into porous metal or ceramics "
- 2) United States Patent 7713871 " System for contacting electronic devices and production processes thereof"
- 3) US20110104828 "METHOD FOR MAKING MICROSTRUCTURES BY CONVERTING POROUS SILICON INTO POROUS METAL OR CERAMICS"
- 4) US20130061920 "PHOTOVOLTAIC CELL WITH POROUS SEMICONDUCTOR REGIONS FOR ANCHORING CONTACT TERMINALS, ELECTROLITIC AND ETCHING MODULES, AND RELATED PRODUCTION LINE"

##### **Pubblicazioni**

- 1) Kholostov, K., Serenelli, L., Izzi, M., Tucci, M., Bernardi, D., **Balucani, M.** Electroplated Nickel/Tin Solder Pads for Rear Metallization of Solar Cells (2015) IEEE Journal of Photovoltaics, . Article in Press.
- 2) Kholostov, K., Serenelli, L., Izzi, M., Tucci, M., **Balucani, M.** Electroplated contacts and porous silicon for silicon based solar cells applications (2015) Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 194, pp. 78-85.
- 3) **Balucani, M.**, Kholostov, K., Serenelli, L., Izzi, M., Bernardi, D., Tucci, M. Localized metal plating on aluminum back side PV cells (2014) Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, art. no. 6897550, pp. 1842-1847.
- 4) **Balucani, M.**, Ciarniello, D., Nenzi, P., Bernardi, D., Crescenzi, R., Kholostov, K. New selective wet processing (2013) Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, art. no. 6575579, pp. 247-254.
- 5) **Balucani, M.**, Kholostov, K., Nenzi, P., Crescenzi, R., Ciarniello, D., Bernardi, D., Serenelli, L., Izzi, M., Tucci, M. New selective processing technique for solar cells (2013) Energy Procedia, 43, pp. 54-65.
- 6) **Balucani, M.**, Serenelli, L., Kholostov, K., Nenzi, P., Miliciani, M., Mura, F., Izzi, M., Tucci, M. Aluminum-silicon interdiffusion in screen printed metal contacts for silicon based solar cells applications (2013) Energy Procedia, 43, pp. 100-110.
- 7) A. V. Vasin, P.N. Okholin, I.N. Verovsky, A.N. Nazarov, V.S. Lysenko, **K.I. Kholostov**, et al., Study of the processes of carbonization and oxidation of porous silicon by Raman and IR spectroscopy, Semiconductors. 45 (2011) 350–354. doi:10.1134/S1063782611030249.
- 8) N.A. Yashtulov, S.S. Gavrin, V.P. Bondarenko, **K.I. Kholostov**, A.A. Revina, V.R. Flid, Formation of nanocomposite platinum catalysts on porous silicon, Russ. Chem. Bull. 60 (2011) 434–439. doi:10.1007/s11172-011-0068-0.
- 9) A.Y. Panarin, S.N. Terekhov, **K.I. Kholostov**, V.P. Bondarenko, SERS-active substrates based on n-type porous silicon, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6969–6976. doi:10.1016/j.apsusc.2010.05.008.
- 10) A.Y. Panarin, V.S. Chirvony, **K.I. Kholostov**, P.-Y. Turpin, S.N. Terekhov, Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon, J. Appl. Spectrosc. 76 (2009) 280–287. doi:10.1007/s10812-009-9175-1.